



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
CENTRO DE GEOCIENCIAS

CARACTERIZACIÓN Y MONITOREO MAGNÉTICO-AMBIENTAL DE  
PARTÍCULAS SUSPENDIDAS DEL AIRE URBANO

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS  
(Física de la Atmósfera)

PRESENTA:  
M.C. ANA GABRIELA CASTAÑEDA MIRANDA

JURADO EXAMINADOR:

DR. HARALD BÖHNEL NORBERT (DIRECTOR DE TESIS)  
CENTRO DE GEOCIENCIAS, UNAM  
DR. ENRIQUE GONZÁLEZ SOSA  
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE QUERÉTARO  
DRA. BEATRIZ ORTEGA GUERRERO  
INSTITUTO DE GEOFÍSICA, UNAM  
DR. MARCOS CHAPARRO  
CIFICEN, CONICET-UNCPBA, Argentina  
DR. OSCAR AUGUSTO PERALTA ROSALES  
CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA, UNAM

MÉXICO, D. F. Enero 2016



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.

# Agradecimientos

A mi Asesor, el Dr. Harald Bhönel Norbert por todo el apoyo, tiempo, paciencia y sobre todo la libertad que me dio para desarrollar mis ideas y crecer como investigadora, teniendo como soporte su experiencia y conocimientos.

A el Dr. Marcos Chaparro y todo su grupo de trabajo del FAS-UNICEN en Tandil, Argentina. Un grupo de excelentes investigadores a quienes agradezco incluirme en su grupo de trabajo y su aporte para darle dirección y sentido a mi tesis.

A el súper biólogo Adolfo Pacheco, por compartirme su conocimiento y acompañarme en exhaustas colectas siempre con una gran sonrisa y platicas que hacían que todo fuera más sencillo.

A el Químico Eliseo Hernández, por su apoyo con ARGIS y su tiempo para apoyarme.

A los estudiantes de biología de la UAQ, personas excepcionales que ayudaron arduamente en este trabajo con el único fin de aprender. ¡Son los mejores!

A Jorge Escalante, por su apoyo y disponibilidad de tiempo con los equipos de magnetismo.

A la M.en C. Sara Solís Valdez, Dra Marina Vega González y M.C. Ofelia Perez Arvizu, por su apoyo con los equipos de laboratorio.

A Regina Nava, una mujer admirable que me regreso la confianza en mí y mi trabajo en uno de los momentos más difíciles que pasé durante mi Doctorado.

Al Dr. Román Pérez, por sus consejos y apoyo.

A mis sinodales Dr. Enrique González Sosa, Dra Beatriz Ortega Guerrero y Dr. Oscar Augusto Perales Rosales, por el gran aporte que hicieron a esta tesis con sus observaciones.

# Dedicatoria

*Dedico esta tesis a mi hermano Rodrigo quien fue quien me motivó y apoyó para terminarla.  
Con él tengo una deuda y gratitud eterna.*

*A mi mamá, a quien agradezco haberme dado lo más valioso que tengo, que es la vida, y además por ser el ejemplo más significativo de lo que es ser un ser combatiente inquebrantable ante cualquier adversidad, por grande que ésta sea.*

*A mi padre, él que quiere a sus 5 hijos doctores. Aquí está la tercera, papá.*

*A Celina, Víctor, Alejandro y Luis, mis hermanos, personas excepcionales, a los que admiro y respeto profundamente, y a quienes agradezco las sonrisas interminables y sus enseñanzas directas e indirectas, las cuales me hicieron fortalecer mi carácter.*

*A Roberto Molina, por ser el mejor de los amigos y creer en mi capacidad, que con su inteligencia, comprensión y aliento me bancó e impidió en varias ocasiones que desistiera de este proyecto tan importante para mi vida*

*A mis compañeros y amigos, que no menciono sus nombres porque me llevaría media tesis, la vida me bendijo con más de los que caben en las palmas de mi mano, son mi más grande tesoro y a quienes adoro con todo mi corazón*

*A Rafael Quezada, mi entrenador y 2do padre, él que se enorgullecía de todo lo que hacía y me enseñó que “por más que duela no hay que parar hasta llegar a la meta”.*

*A todos ellos, les dedico mi trabajo*

# Resumen

El siguiente estudio se llevó en tres partes las cuales sirvieron para seleccionar y calibrar un conjunto de técnicas para el monitoreo de metales pesados en la atmósfera a partir de propiedades magnéticas. Tradicionalmente la evaluación de material particulado en el aire en la atmósfera, se realiza por medio de técnicas analíticas químicas. Sin embargo, al llevar a cabo un estudio detallado del contenido de metales pesados en una zona urbana, expuesta a numerosas fuentes de contaminación, resultaría una alta inversión de costo y tiempo. Debido a esto surge la necesidad de implementar métodos rápidos y de bajo costo para el monitoreo de contaminantes, siendo estos los atributos del magnetismo ambiental frente a otros métodos analíticos. Las propiedades magnéticas de los minerales son indicadores sensibles a los procesos ambientales. En el primer paso de esta investigación se calibró un nuevo método para caracterizar el grado de contaminación en la atmosfera estableciendo la relación entre las propiedades magnéticas, PM10, temperatura, velocidad y dirección del viento, humedad, precipitación pluvial y algunos otros parámetros. Del análisis de estos resultados se concluyó que la susceptibilidad magnética puede ser usada como un indicador de áreas contaminadas. Habitualmente los polvos atmosféricos son recolectados mediante filtros de fibra de vidrio, una alternativa a estos son los monitores biológicos que proporcionan una alternativa ventajosa de muestreo, ya que no hay necesidad de dispositivos especiales de muestreo y el tiempo de acumulación puede ser largo. En la segunda etapa y tercera se utilizaron biomonitores, *Ficus Benjamina* y posteriormente *Tillandsia recurvata* L. En este trabajo se examinó la eficacia de estas especies como acumulador de contaminantes (elementos traza, material particulado), así como el estudio de sus propiedades magnéticas, micromorfológicas y elementales. Se concluye que la especie *Tillandsia Recurvata* L. puede ser utilizada como un proxy de la contaminación atmosférica asequible e inmediata.

# SUMMARY

The following study was in three parts which were used to select and calibrate a set of techniques for monitoring heavy metals in the atmosphere from magnetic properties. Traditionally assessment of heavy metals into the atmosphere is performed by chemical analytical techniques. However, to carry out a detailed study of the content of heavy metals in an urban area, exposed to many sources of pollution, it would be a high investment cost and time. Because of this there is a need to implement rapid and inexpensive methods for monitoring pollutants, which are the attributes of environmental magnetism over other analytical methods. The magnetic properties of the minerals are sensitive indicators of environmental processes. In the first step of this research a new method to characterize the degree of pollution in the atmosphere by establishing the relationship between the magnetic properties, PM10, temperature, wind speed and direction, humidity, rainfall and some other parameters are calibrated. An analysis of these results it was concluded that the magnetic susceptibility can be used as an indicator of polluted areas. Thus, identification of a contaminated area may be subjected to more detailed studies by other analytical methods. Usually atmospheric dusts are collected by filters and their evaluation is carried out by chemical analytical techniques, however, a detailed study of the content of pollutants in an urban area, exposed to many sources of pollution, it is a high investment cost and time. Biological monitors provide an advantageous alternative of sampling, since there is no need of special sampling devices and the accumulation time may be long. In the second and third stage were used biomonitors, *Ficus Benjamina* and *Tillandsia Recurvata L.* subsequently In this work the effectiveness of these species accumulator of pollutants (trace elements , particulate matter ) , and the study of their magnetic properties , micromorphological and elementary examined . It is concluded that the species *Tillandsia Recurvata L.* can be used as a proxy for affordable and immediate air pollution.

# Índice

Agradecimientos .....	ii
Dedicatoria .....	iii
Resumen .....	iv
SUMMARY .....	v
Índice .....	vi
Índice de Figuras .....	viii
Índice de Tablas.....	xi
Capítulo 1 Introducción General.....	1
1.1 Objetivos Principal y Específicos.....	4
Objetivos:.....	4
1.2 Hipótesis Principal y Específicas.....	4
Hipótesis: .....	4
1.3 Resumen de capítulos.....	5
1.3.1 Uno.....	5
1.3.2 Dos .....	5
1.3.3 Tres .....	5
1.3.4 Cuatro.....	6
1.3.4 Cinco.....	7
Capítulo 2 Antecedentes .....	8
2.1 Contaminación Atmosférica .....	8
2.1.1 Generalidades.....	8
2.1.2 Material particulado (PM, por sus siglas en inglés).....	9
2.1.3 Deposición de PM.....	12
2.1.4 Contenido de metales pesados .....	14
2.1.5 Factores que influyen en el transporte y dispersión de contaminantes.....	19
2.1.6 Situación actual sobre PM .....	20
2.3 Magnetismo Ambiental .....	28
2.3.1 Propiedades magnéticas de los minerales .....	29
2.3.2 Origen de la magnetización de los materiales .....	29
2.3.3 La magnetización de los materiales .....	31
2.3.3.1 Diamagnetismo .....	31
2.3.3.2 Paramagnetismo .....	31
2.3.3.3 Ferromagnetismo .....	32

2.3.4	Minerales magnéticos .....	33
2.3.5	Parámetros Magnéticos y su interpretación Física.....	35
2.3.6	Susceptibilidad Magnética .....	36
2.3.7	Magnetización remanente isotérmica (IRM) .....	38
Capítulo 3 Evaluación Magnética de Filtros TSP para Monitoreo de la Calidad del Aire .....		41
3.1	INTRODUCCION .....	41
3.2	MATERIALES Y METODOS .....	43
3.2.1	Área de Estudio.....	43
3.2.2	Muestras y Calculó de TSP.....	45
3.2.3	Técnicas Magnéticas.....	49
3.2.4	Técnicas No Magnéticas .....	52
3.3	Resultados .....	54
3.3.1	Propiedades magnéticas .....	54
3.3.2	Microscopía Electrónica .....	63
3.4	Discusion.....	68
3.5	Conclusiones.....	74
Capítulo 4 Monitoreo Magnético de la Calidad del aire en Santiago de Querétaro utilizando <i>Ficus Benjamina</i> como bioacumulador .....		76
4.1	Introducción.....	76
4.2	Metodología y Muestreo .....	78
4.2.1	Área de estudio .....	78
4.3	Resultados y Discusiones .....	82
4.3.1	Estudio de la vegetación .....	82
4.3.2	NNDC .....	87
4.4	Conclusiones.....	99
Capítulo 5 Caracterización magnética de <i>Tillandsia Recurvata L.</i> y su uso para biomonitoreo .....		100
5.1	Introducción.....	100
5.2	Metodología y Muestreo .....	102
5.2.1	Área de estudio .....	102
5.2.2	Muestreo .....	102
5.2.3	Las mediciones magnéticas .....	104
5.2.4	Microscopía y estudios elementales .....	107
5.2.5	Los estudios estadísticos multivariables.....	108



5.3 Resultados .....	108
5.3.1 Propiedades magnéticas .....	108
4.3.2 Contenido Elemental y Observación SEM .....	117
4.3.3 Los estudios estadísticos multivariantes .....	121
5.4 Monitoreo magnético .....	124
5.5 Conclusiones .....	129
Conclusiones Generales.....	130
Referencias.....	133
Apéndices .....	146

## Índice de Figuras

Figura 1. Penetración de aeropartículas en el sistema respiratorio (Querol <i>et al.</i> 2004). .....	11
Figura 2. Relación entre velocidad de deposición y diámetro de partícula (Grantz <i>et al.</i> 2003). ....	13
Figura 3 Límites de concentración recomendados por la OMS para PM10 y PM2.5, y comparación con la normatividad de México, Estados Unidos (NAAQS-USEPA), California (CARB-US) y la Unión Europea (UE).....	21
Figura 4. Exposición de la población a las PM10 (CPAPP en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2005 y 2009) .....	22
Figura 5. Exposición de la población a las PM2.5 (CPAPP en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2005 y 2009) .....	23
Figura 6. Sistema Nacional de Información de la Calidad del Aire, 2013.....	24
Figura 7. Diagrama que muestra las principales series de minerales magnéticos, con línea azul se representa la serie de las titanomagnetitas en sus extremos se encuentran el ulvoespinel y la magnetita como minerales principales de esta serie, con línea roja se representa la serie de las titanohematitas, en sus extremos se encuentran la hematita y la ilmenita como minerales principales de esta serie.....	34
Figura 8. Curva de adquisición de magnetización $M$ en función de un campo magnético $H$ aplicado. La zona marcada con rojo corresponde a procesos reversibles, siendo $k$ la pendiente de la curva. ....	37
Figura 9. Curva de IRM de adquisición. Se presentan dos parámetros de interés, IRM de saturación (SIRM) y la coercitividad remanente de adquisición ( $H1/2$ ). .....	39
Figura 10. Ubicación de las estaciones de la red de monitoreo manual de la calidad del aire en la ciudad de Querétaro en un modelo digital de elevaciones. El mapa también muestra la distribución de las zonas industriales y las carreteras principales. ....	44
Figura 11. a) Hi-vol, b) Lugar dónde se coloca el filtro de fibra de vidrio, c) Filtro de fibra de vidrio después de 24hrs de exposición a polvos atmosféricos.....	48
Figura 12. Susceptibilímetro KLY3 (Laboratorio de paleomagnetismo CGEO, UNAM). .....	49

Figura 13. Análisis conjunto de curvas IRM (CLG, Krivier et al., 2001), curva IRM de adquisición lineal (LAP), su gradiente (GAP) y su adquisición estandarizada (SAP) utilizando distribuciones estadísticas conocidas. ....	50
Figura 14. Balanza de Curie.....	51
Figura 15. Diagrama esquemático de la preparación de muestras. ....	52
Figura 16. Espectrómetro de RAMAN ubicado en el laboratorio de propiedades ópticas en CINVESTAV, Querétaro. ....	53
Figura 17. (a-b) Correlación entre la susceptibilidad magnética y TSP para los filtros utilizados en las estaciones de la figura 10, los datos distintivos para (a) los días de lluvia y días sin lluvia (c) zona industrial y centro de la ciudad. La línea de color negro corresponde con el ajuste lineal y las líneas de puntos negros corresponden a noventa y cinco por ciento de confianza. (b-d) Correlación entre IRM y Partículas Suspendidas Totales para los mismos filtros. La línea de color negro corresponde con el ajuste lineal y las líneas de puntos negros corresponden a noventa y cinco por ciento de confianza. (b) Distingue días con lluvia o sin lluvia, mientras (d) distingue los datos para estaciones en el centro de la ciudad o zonas industriales. ....	57
Figura 18. Curvas de histéresis características, corregidas por las contribuciones paramagnéticas y diamagnéticas para muestras de sitios de monitoreo en el centro de la ciudad (a, d) y la zona industrial (b, c). ....	59
Figura 19. Gráfica Day (Day <i>et al.</i> 1977) modificada después por Dunlop (2002) para mostrar las líneas de mezclado teóricas del SD + MD y partículas SD + SP de datos que pertenecen a muestras de filtros en la zona industrial y el centro de la ciudad. ....	60
Figura 20. Análisis de componentes IRM (Kruiver <i>et al.</i> 2001) para muestras de la zona industrial (a, b), donde se muestra la curva de adquisición lineal y su pendiente, en el centro de la ciudad (c, d). También se pone de manifiesto la B1/2 de los componentes modelados de la IRM, además que DP y la contribución de cada componente puede ser estimado en el gráfico. ....	61
Figura 21. Curvas termomagnéticas características para filtros TSP, que muestra temperaturas de Curie cercanas a la de la magnetita. Las unidades son arbitrarias, M / Mi indica la magnetización relativa en comparación con la inicial. (a) Es una muestra de la zona industrial y (b) una del centro de la ciudad. ....	62
Figura 22. Espectros Raman de las muestras identificadas como magnetita, hematita, goethita y maghemita. ....	63
Figura 23. Gráfico de barras de la distribución de tamaño de grano (porcentajes) de las partículas clasificadas de origen antrópico en las zonas industriales y centro de la ciudad de Querétaro, identificadas a partir del análisis SEM. ....	65
Figura 24. Composición y contribución porcentual de las partículas clasificadas de origen antrópico en las zonas industriales y centro de la ciudad de Querétaro, identificadas a partir del análisis SEM. ....	66
Figura 25. Ejemplos de diferentes tipos de partículas encontradas mediante Back-scattered de imágenes de SEM en los filtros de TSP. Ver el texto para la explicación adicional. ....	67
Figura 26. Mapa de la ciudad de Querétaro, dónde se muestran los sitios donde se realizó el experimento de deposición. ....	79
Figura 27. Distribución de los colectores de partículas activos y pasivos en el Colegio Washington (C.W). ....	80
Figura 28. Calibración equipo Hi-vol en el C.W. ....	81
Figura 29. Región sur de la Ciudad de Querétaro. En verde se muestran las áreas verdes dentro de la zona urbana. El círculo punteado delimita el área densamente poblada. Las zonas donde se realizaron los conteos de vegetación están enmarcadas con polígonos verdes y un número código: 1) Los Olvera; 2) Candiles; 3) Campestre; 4) Jardines de la Hacienda; 5) Prados de la Capilla; 6)	

Colinas del Cimatarío; 7) Terminal de Autobuses; 8) Deportiva UAQ; 9) Parque nacional El Cimatarío; 10) El Tángano. ....	84
Figura 30. 11) Milenio III; 12) Carretas; 13) Quintas del Marqués; 14) CANACO; 15) UAQ; 16) Carrillo; 17) Parque Alcanfores; 18) Calesa; 19) Lomas del Marqués; 20) Bernardo Quintana a la altura del Querétaro 2000. ....	85
Figura 31. 21) Menchaca; 22) Querétaro 2000; 23) Bancos de Material; 24) Parque industrial Benito Juárez; 25) Parque Alfalfaes; 26) Luchadores Sociales; 27) UTEQ; 28) Antea; 29) Avenida de la Luz; 30) Jurica. ....	87
Figura 32. Gráfico de mediciones de susceptibilidad magnética de colectas diarias para el obtener el NNDC para el sitio CEACA. FL1, FL2 y FL3 representan los valores de los 3 árboles existentes en la zona a 10 m del equipo sobre la banqueta, Fp1, Fp2 y Fp3 representan árboles colocados a un costado del equipo y a la misma altura del filtro, FC1, FC2 y FC3 representan los valores de árboles existente en la zona a un metro del equipo, Filtros representan el valor de filtros colocados diariamente en un equipo de altos volúmenes y expuestos durante 24hrs a polvo ambientales. ....	88
Figura 33. Gráfico de mediciones de susceptibilidad magnética de colectas diarias para el obtener el NNDC para el sitio C.W. FL1, FL2 y FL3 representan los valores de los 3 árboles existentes en la zona a 10 m del equipo sobre la banqueta, Fp1, Fp2 y Fp3 representan árboles colocados a un costado del equipo y a la misma altura del filtro, FC1, FC2 y FC3 representan los valores de árboles existente en la zona a un metro del equipo, Filtros representan el valor de filtros colocados diariamente en un equipo de altos volúmenes y expuestos durante 24hrs a polvo ambientales. Los valores de susceptibilidad en unidades SI. ....	89
Figura 34. Imágenes de SEM de Filtros de fibra de vidrio colocados en el HI-Vol para el NNDC. ...	91
Figura 35. Imágenes de SEM de hoja <i>Ficus Benjamina</i> .....	92
Figura 36. Mapa del monitoreo de la calidad del aire en el mes de Febrero mediante Susceptibilidad magnética.....	94
Figura 37. Mapa del monitoreo de la calidad del aire en el mes de Marzo mediante Susceptibilidad magnética.....	95
Figura 38. Mapa del monitoreo de la calidad del aire en el mes de Abril mediante Susceptibilidad magnética.....	96
Figura 39. Mapa del monitoreo de la calidad del aire en el mes de Mayo mediante Susceptibilidad magnética.....	97
Figura 40. Imágenes de <i>Tillandsia Recurvata</i> . a) En árbol ocotillo, b) en alambre de la luz, c) en mezquite. ....	103
Figura 41. Ubicación de los puntos de muestreo para el monitoreo.....	103
Figura 42. Procesamiento y medición de muestras en Micromag. a) Equipo, b) porta muestras, c) molienda y preparación de muestras. d) porta muestra, e) colocación de las muestras, f) muestra en equipo para su medición. ....	105
Figura 43. Mediciones termomagnéticas.....	105
Figura 44)Figura 45. Equipo MS2 (Bartington Instruments Ltd.).....	106
Figura 45. Desmagnetizador de campos alternos de alto voltaje, con bobinas Helmholtz, capaz de alcanzar inducciones de hasta 3 Tesla. ....	106
Figura 46. Medición de ARM y SIRM. A) Magnetizador por pulsos, b)magnetómetro de giro, c) PC. ....	107
Figura 47. Distribución espacial de la concentración magnética del mes de marzo en Santiago de Querétaro. ....	111
Figura 48. Distribución espacial de tamaños de granos magnéticos.....	112
Figura 49. Curvas de histéresis de: a) sitio cerca de una fábrica, b) sitio influenciado por alto tráfico y c) sitio de control lejos de las fábricas y de la zona urbana. ....	113

Figura 50. Curvas termomagnéticas características para muestras de Tillandsia Recurvata L. de zonas con tráfico vehicular (línea punteada) y zonas con influencia industrial y vehicular, que muestra temperaturas de Curie cercanas a la de la magnetita. ....	115
Figura 51. Gráfica Day (Day et al. 1977) modificada después por Dunlop (2002) para mostrar las líneas de mezclado teóricos del SD + MD y partículas SD + SP de datos de muestras de Tillandsia Recurvata L. ....	116
Figura 52. Gráfico King para 70 muestras de Tillandsia Recurvata L. de la zona metropolitana de Querétaro. ....	117
Figura 53. SEM y análisis EDS de muestras seleccionadas. ....	118
Figura 54. Estadística descriptiva de los contenidos elementales para todos los sitios.....	120
Figura 55. Valores de pertenencia para todas las muestras de análisis de la FCC. Tres F-conjuntos (utilizando las variables magnéticas y químicas) están representados. El clúster F-1 corresponde a los valores más altos de las variables magnéticas y elementales dependientes de la concentración. ....	123
Figura 56. Distribución espacial del parámetro magnético dependiente de la concentración: la susceptibilidad específica de masas. ....	124
Figura 57. Distribución espacial del parámetro dependiente del tamaño de grano magnético: $\kappa_{ARM}/k$ . ....	125
Figura 58. Distribución espacial del parámetro de susceptibilidad magnética de alto campo. ....	126
Figura 59. Representación de registros (marzo de 2012) de los datos de viento en 5 estaciones climatológicas automatizadas distribuidas en la zona metropolitana de Querétaro. ....	127

## Índice de Tablas

Tabla 1. Límites máximo permitidos de contaminantes criterio (EPA, 2007) .....	9
Tabla 2. Usos, límites de exposición y toxicidad de algunos metales. ....	17
Tabla 3. Parámetros magnéticos .....	35
Tabla 4. Parámetros de magnetización remanente .....	36
Tabla 5. Árboles y Arbustos más comunes en la ciudad y alrededores de Querétaro.....	82
Tabla 6. Propiedades magnéticas de Tillandsia Recurvata en la zona metropolitana de Querétaro, correspondientes a la media de 3 submuestras por sitio (n=25). ....	109
Tabla 7. Análisis Estadístico bivariable para Tillandsias de Querétaro (n=25). Solo son detallados los coeficientes significativos de Pearson a .05(**) y .01(*). ....	110
Tabla 8 . Contenidos elementales para todos los sitios. ....	119
Tabla 9. FCC análisis para 25 sitios de Querétaro. Los centroides para cada conjunto son detallados. ....	122

# Capítulo 1 Introducción General

La contaminación del aire por partículas es una problemática creciente en ciudades con actividades generadoras de emisiones a la atmósfera; estas actividades son principalmente industriales y vehiculares, desarrolladas en las grandes ciudades de diferentes países (Gasca, 2007). Dichas actividades antropogénicas en zonas urbanas expuestas a altos índices de crecimiento y urbanización, han provocado, el aumento de los niveles de contaminación en términos de metales pesados (Voutsas & Samara, 2002).

Durante las últimas décadas, se han reportado numerosos estudios relacionados con la evaluación de dichos metales en distintos ambientes; aire (Gupta & Kaushik, 2008), sedimentos (Desenfant *et al.* 2004), agua (Sumanjit *et al.* 2007), material vegetal (Bakkali *et al.* 2009), etc. Aunque la severidad de la contaminación no depende solamente del contenido total, sino de la proporción móvil y biodisponible, es necesario evaluar el impacto antropogénico (Morton *et al.* 2008).

Tradicionalmente la evaluación de metales pesados en la atmósfera, se realiza por medio de técnicas analíticas químicas. Sin embargo, al llevar a cabo un estudio detallado del contenido de metales pesados en una zona urbana, expuesta a numerosas fuentes de contaminación, resultaría una alta inversión de costo y tiempo. Debido a esto surge la necesidad de implementar métodos rápidos y de bajo costo para el monitoreo de estos contaminantes.

Cada vez es más frecuente la utilización de métodos magnéticos en la detección y delimitación de áreas contaminadas, en la cuantificación de niveles de contaminación, o en la identificación de sus fuentes. En términos generales, el magnetismo ambiental es una disciplina relativamente reciente, que aplica técnicas propias del magnetismo de rocas al análisis de situaciones en las que las condiciones ambientales determinan el transporte y transformación de los minerales magnéticos.

Las propiedades magnéticas de los minerales son indicadores sensibles a los procesos ambientales, por lo que cada vez se utilizan de forma más diversa y extensa. El uso del parámetro de susceptibilidad magnética y remanencia magnética, es suficientemente sensible para detectar la señal magnética de una fracción de material en concentraciones mucho menor al 1% (Morton *et al.* 2008).

Las ventajas del magnetismo ambiental, frente a otros métodos analíticos, se basan fundamentalmente en su bajo costo, rapidez de las mediciones y su carácter no destructivo, lo que permite reutilizar las muestras en otros estudios (i.e. análisis químicos y otras propiedades magnéticas). La preparación de las muestras para su estudio magnético es relativamente sencilla. En el caso de la susceptibilidad magnética la medición es muy rápida (apenas unos segundos). La ventaja analítica más importante de ésta tiene que ver con su sensibilidad, siendo los límites de detección mucho menores que en la difracción de rayos X (Boer, 1999).

De esta forma, las propiedades magnéticas pueden ser una herramienta útil para identificar metales en los polvos atmosféricos. La recolección de muestras del polvo atmosférico se realiza típicamente mediante filtros de fibra de vidrio (Gasca, 2007), las muestras están restringidas por el número de equipos dispendiosos. La lluvia remueve polvo atmosférico, depositándolo sobre la vegetación (Matzka & Maher, 1999), sin embargo, las gotas de lluvia actúan como disolvente que pueden remover parte de las partículas ya depositadas.

El uso de vegetación para recolectar polvo atmosférico, es una alternativa sustentable, que permitiría monitorear un mayor número de puntos del área de estudio de interés, solamente dependiendo de la disponibilidad de vegetación que sean adecuadas para el monitoreo. La vegetación urbana incluye árboles que contribuyen a la sostenibilidad del medio ambiente, estos pueden encontrarse en forma individual o asociados en parques. La vegetación es capaz de limpiar gases y polvos contaminantes, así como modificar las condiciones climáticas locales, lo que hace que funcione como bioindicador, además existen especies epifitas, entre ellas la especie *Tillandsia Recurvata* que son útiles bioacumuladores, y en el caso particular de la *Tillandsia Recurvata* absorbe más partículas cuando llueve y no pierde las ya acumuladas (Castro *et al.* 1999).

Un organismo se considera bioindicador cuando presenta alguna reacción que varía y puede ser identificada frente a diferentes grados de calidad del medio donde se desarrolla. Muchas especies son incapaces de adaptarse ecológica, o genéticamente a la condición ambiental alterada, de modo que su ausencia es, de hecho, un indicio del problema. Existe además vegetación acumuladora de aero partículas (bioacumuladores) que también responde de diferentes maneras a estímulos externos como contaminantes atmosféricos. Estos organismos también pueden servir como indicadores de la actividad biológica, ya que la vegetación no solo es sensible a los contaminantes atmosféricos, sino también

proporciona respuestas características a cierto tipo de contaminantes atmosféricos (Guderian, 1985).

Los bioacumuladores son organismos vivos que acumulan sustancias contaminantes, eliminándolas muy lentamente o sin eliminarlas en procesos metabólicos, lo cual permite obtener resultados al analizarlos en el laboratorio. Los bioindicadores, generalmente no tienen esa capacidad, en cambio nos dan información con su presencia y estado. Los organismos que tienen ambas peculiaridades, se dice que son bioindicadores y bioacumuladores; o bien son llamados biomonitores. Las ventajas de los biomonitores son su bajo o nulo costo, ya que no requiere mantenimiento ni energía eléctrica para su funcionamiento; el biomonitoreo permanente de las comunidades resulta ser económico comparado con los análisis fisicoquímicos. Otra ventaja es el amplio grado de dispersión; podemos tener una malla con un gran número de sitios que sea representativa de la calidad del aire en una ciudad.

Las especies vegetales han sido utilizadas ampliamente como biomonitores desde el siglo XIX (Nylander, 1866). De manera especial, en esa época, los organismos epífitos tales como los líquenes fueron reconocidos por primera vez como posibles bioindicadores, pero no fue hasta 1960 (al ser identificado el dióxido de azufre como el factor principal que influye en el crecimiento, distribución y salud de los líquenes) cuando ocurrió un crecimiento exponencial de los estudios que utilizaban a los líquenes como bioindicadores, teniendo hoy en día alrededor de 2,000 trabajos publicados sobre este tema, incluyendo varios libros (Hawksworth *et al.* 2005).

La cantidad de trabajos sobre los organismos epífitos (cualquier organismo que crece sobre otro vegetal usándolo solamente como soporte, pero que no lo parasita) como indicadores de la calidad ambiental ha ido en aumento. Se utilizan para estudios sobre contaminación atmosférica, metales pesados y radiactivos, contaminación acuática, niveles de cauces, caudales y mareas, cambio climático y continuidad ecológica (Hawksworth *et al.* 2005). En lo referente a la contaminación atmosférica, los organismos epífitos reciben la mayor parte de sus nutrientes a partir de la atmósfera por lo que son más susceptibles a los factores indicadores de contaminación.

Esta idea lleva a usar un bioindicador alternativo de contaminación atmosférica en ciudades y buscar parámetros relevantes para el monitoreo magnético. Vale la pena mencionar que este monitoreo magnético es un método rápido y de bajo costo que permite identificar puntos críticos (hotspots) y áreas críticas para futuros estudios complementarios.

## 1.1 Objetivos Principal y Específicos

Diseñar una técnica no destructiva para el monitoreo de metales pesados y material particulado en el medio ambiente a través de la utilización de las propiedades magnéticas de partículas acumuladas en colectores artificiales (filtros) y naturales (hojas de *Ficus Benjamina* y *Tillandsia Recurvata*).

### Objetivos:

- 1) Caracterización de las propiedades magnéticas de los polvos atmosféricos en la ciudad de Santiago de Querétaro.
- 2) Llevar a cabo un estudio de la variabilidad de los resultados, en función de su distribución espacial y temporal, para verificar la influencia de las fuentes de contaminación antrópica principales.
- 3) Establecer una relación entre los parámetros magnéticos, la concentración de elementos químicos (Pb, Zn, Co, Cr, Cu, Fe, V y Ni) Y PST.

## 1.2 Hipótesis Principal y Específicas

El monitoreo magnético de la contaminación atmosférica medido en colectores naturales y artificiales, es una técnica no destructiva eficaz para la detección de contaminantes en la atmosfera.

### Hipótesis:

- 1) El biomonitoreo magnético es una técnica apta para caracterizar las propiedades magnéticas de los polvos atmosféricos.
- 2) Las zonas industriales y de tráfico vehicular denso, tienen un grado mayor de contaminación por metales pesados.
- 3) Existe una relación lineal entre los parámetros magnéticos y la concentración de metales pesados.



## **1.3 Resumen de capítulos**

### **1.3.1 Uno**

En este capítulo se encuentra una introducción general de la tesis, los objetivos generales y específicos, las hipótesis generales y específicas, así como el resumen de cada capítulo.

### **1.3.2 Dos**

En este capítulo se abordan los antecedentes de los temas de contaminación atmosférica, bioindicadores y magnetismo ambiental.

### **1.3.3 Tres**

En este capítulo se presentan las propiedades magnéticas de partículas suspendidas totales (TSP) recolectadas por los filtros en equipos Hi- Vol. Estos filtros fueron utilizados para monitorear la contaminación atmosférica durante el año 2005 y 2006 en Santiago de Querétaro, la cual es una ciudad de un millón de personas en las tierras altas centrales semiáridas de México. Las mediciones magnéticas se han combinado con las observaciones de microscopía electrónica de barrido y análisis para caracterizar las partículas capturadas en los filtros tanto naturales como antropogénicas. El objetivo principal de este capítulo es mostrar el estudio realizado para comprobar si las mediciones magnéticas en el polvo atmosférico muestreados pueden ser eficaces, de bajo costo y un proxy para estimar cualitativamente la calidad del aire y eventualmente, sustituir a los métodos de análisis tradicionales. Esto ha sido probado con anterioridad en ciudades de latitudes medias, climas húmedos, templados con inviernos fríos, pero no en ciudades de climas áridos. Las propiedades magnéticas del polvo recogido en los filtros que se han investigado son: susceptibilidad magnética, ciclos de histéresis, curvas termomagnéticas y la magnetización remanente isotérmica (IRM). Los datos resultantes se han complementado con Microscopía de Barrido, Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X y espectroscopia Raman. Se encontró que el mineral magnético principal es Titanomagnetita baja en Ti (magnetita que en la fórmula  $Fe_{3-x}Ti_xO_4$  la x es muy pequeña, hablamos de que

casi es puro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en el rango de PSD con una contribución de partículas superparamagnéticas (SP), y pequeñas pero significativas contribuciones de concentraciones de partículas de hematita, goetita y maghemita. El rango de TSP muestreados oscilaron entre 30 y 280  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  aproximadamente. Los valores de susceptibilidad magnética se correlacionan bien con la concentración de TSP ( $r = 0.93$ ), mientras que para  $\text{IRM}_{1\text{T}}$  no se correlaciona de la misma manera, obteniendo un ajuste menor. Esto se puede atribuir a las contribuciones de partículas SP y paramagnéticos a la señal de la susceptibilidad, pero no a la remanencia. Los efectos del clima (precipitación e intensidad del viento) fueron considerados en el análisis de los datos magnéticos obtenidos sobre tamaño de partícula, la composición y la concentración, teniendo en nuestro caso poca importancia. El principal efecto del clima parece ser la eliminación de partículas de SP durante los días de lluvia. Existe una contribución a la contaminación atmosférica debida a fuentes minerales naturales, esto lo atribuimos a la escasa cobertura vegetal en el clima árido de la región. Hematita y goethita pueden ser de origen natural o antrópico, teniendo en cuenta la proporción de silicatos de partículas antropogénicas inferimos que las fuentes naturales son un porcentaje relativamente pequeño. La concentración de las partículas magnéticas y su tamaño de grano varían de acuerdo a la ubicación de la estación de monitoreo, con aportaciones superiores a las partículas ricas en Fe antropogénicas de emisiones de los vehículos en el centro de la ciudad y otros metales en los parques industriales. Los metales de interés, por lo general de diagnóstico de la contaminación atmosférica (Fe, As, Sb, Cr, Mo, V, Zn, Ba, Pb y Cu), fueron identificados por medio de microscopía electrónica.

#### **1.3.4 Cuatro**

En este capítulo se identificó la especie arbórea (*Ficus Benjamina*) de mayor frecuencia y abundancia en la zona metropolitana para utilizar como bioacumulador en estudios de monitoreo magnético de la calidad del aire. Se encontró que es necesario esperar 15 días para coleccionar las muestras de *Ficus Benjamina* después de una lluvia mayor a 3mm. Se muestran mapas mensuales de susceptibilidad magnética másica ( $\chi$ ) como proxy de la calidad del aire en la zona metropolitana de Querétaro. Se concluye que la especie *Ficus Benjamina* es una especie que puede ser utilizada como un bioacumulador de partículas solamente en época de secas en la ciudad de Querétaro.

### 1.3.4 Cinco

Algunas especies epífitas pueden acumular contaminantes en el aire y por lo tanto convertirse en colectores pasivos útiles para el seguimiento de la contaminación urbana e industrial. La especie *Tillandsia Recurvata L.* es capaz de absorber el agua, el polvo y los nutrientes directamente del aire, por esta razón y debido a su disponibilidad, se seleccionó la especie siendo estudiada como un monitor de contaminación del aire en la zona metropolitana de Querétaro. Las muestras fueron recolectadas en sitios que están sometidos a diferentes grados y fuentes de contaminación. En los sitios industriales y de tráfico pesado, se observaron los valores más altos de los parámetros dependientes de la concentración magnética (por ejemplo:  $\chi = 171.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ). En contraste, en los sitios con poco tráfico vehicular se obtuvieron valores bajos (por ejemplo:  $\chi = 1,8 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ). El análisis magnético integrado (Gráfica de King y Day, los parámetros remanentes y mediciones termomagnéticas) reveló la presencia de minerales ferromagnéticos, como la magnetita con tamaños de grano finos (0,1-1 $\mu\text{m}$ ) y presencia subordinada de minerales de alta coercitividad. El análisis SEM-EDS mostró la presencia de partículas de ricas en Fe, así como elementos traza (por ejemplo: As, Sb, S, Cr, Mo, V, Zn, Ba, Hg, Pt y Cu). La mayor parte de los elementos detectados también se cuantificaron mediante mediciones por ICP-MS. Los análisis estadísticos multivariados demuestran una alta correlación entre los parámetros magnéticos y químicos, y a su vez nos permite clasificar los sitios en conjuntos (fuzzy c-means clustering) con diferente grado de contaminación. Estos resultados demuestran la utilidad de las especies de *Tillandsia Recurvata L.* como un monitor de contaminación pasiva, con una aplicación asequible e inmediata.

# Capítulo 2 Antecedentes

## 2.1 Contaminación Atmosférica

Los antecedentes de la contaminación atmosférica están relacionados con las actividades industriales. Sin embargo, en la actualidad gracias al advenimiento de los vehículos de motor y la relocalización de las plantas industriales fuera de las áreas urbanas, la contaminación atmosférica se ha vuelto una preocupación constante dentro de las ciudades. Particularmente en el caso de las grandes áreas urbanizadas o las mega ciudades (Molina & Molina 2004).

### 2.1.1 Generalidades

La contaminación atmosférica se define como la presencia en el aire de toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o interactuar en la atmósfera, altere o modifique su composición y condición natural (INE, SEMARNAT, 2000). De acuerdo con las leyes físicas, la contaminación se puede asimilar, transformar o eliminar, de tal modo que los sistemas permanecen en equilibrio. Sin embargo, en muchos casos las emisiones de grandes cantidades de sustancias a la atmósfera han rebasado la capacidad de equilibrio de este sistema, ocasionando con ello la alteración del ambiente natural (Kathryn *et al.* 2004).

Actualmente la contaminación del aire se considera un problema serio en las ciudades con gran actividad industrial y tránsito vehicular (Karue *et al.* 1992), porque las actividades de una ciudad implican la combustión para la generación de calor, energía eléctrica o movimiento. En México, las emisiones anuales de contaminantes son superiores a 16 millones de toneladas, de las cuales el 65% son de origen vehicular. En la Ciudad de México se genera el 23.6% de dichas emisiones, en Guadalajara el 3.5% y en Monterrey el 3%. Los otros centros industriales del país generan el 70% restante (Raga *et al.* 2001). Los contaminantes emitidos con mayor frecuencia por el sector industrial son los óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y material particulado.

Los contaminantes del aire se han clasificado en dos categorías, contaminantes

primarios y secundarios. Los contaminantes primarios son aquellos procedentes directamente de las fuentes de emisión, este tipo de fuente se divide a su vez en fuentes naturales y antrópicas. Los contaminantes secundarios son aquellos producidos en la atmósfera por reacciones fotoquímicas. Con la aprobación en 1970 de la ley de aire limpio en Estados Unidos, surge el término “contaminante criterio” para designar a los óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), ozono (O<sub>3</sub>), plomo (Pb), monóxido de carbono (CO) y material particulado (PM). Desde entonces diversas organizaciones se encargan de regular dichos contaminantes, tal es el caso de la Organización Mundial de la Salud (Tabla 1).

**Tabla 1. Límites máximo permitidos de contaminantes criterio (EPA, 2007)**

Contaminante	Exposición aguda	Exposición crónica
	Concentración - frecuencia	Concentración - frecuencia
SO <sub>2</sub>	0.5 ppm - 3 hr 0.14 ppm - 24 hr	0.03 ppm - 1 año
NO <sub>2</sub>	*	0.053 ppm - 1 año
O <sub>3</sub>	0.12 ppm - 1 hr 0.08 ppm - 8 hr	*
Pb	*	1.5 µg/m <sup>3</sup> - 3 meses
CO	35 ppm - 1 hr 9 ppm - 8 hr	*
PM <sub>10</sub>	150 µg/m <sup>3</sup> - 24 hr	(50 µg/m <sup>3</sup> ) ** - 1 año
PM <sub>2.5</sub>	35 µg/m <sup>3</sup> - 24 hr	15 µg/m <sup>3</sup> - 1 año
PST	*	*

\* No aplica  
\*\* No aplica desde 17 de Diciembre de 2006.

### 2.1.2 Material particulado (PM, por sus siglas en inglés)

Durante los últimos años, el material particulado atmosférico ha suscitado gran interés debido a su impacto en la salud humana (Dockery *et al.*, 1993). Se define partícula atmosférica como cualquier componente constituido de materia (American Meteorological Society, 2000), también son conocidos por otros términos como polvos atmosféricos o aerosoles (cuando se toma en cuenta el gas en el que está suspendido el PM). Con el término material particulado se ha designado a las partículas sólidas, líquidas y combinación de éstas, presentes en el aire. Dichas partículas pueden ser emitidas por fuentes naturales o antrópicas (primarias) o formarse en la atmósfera debido a

condensación de vapores o reacciones fotoquímicas (secundarias) (Krueger *et al.* 2003; Samara *et al.* 2003).

El término Partículas Suspendidas Totales (TSP por sus siglas en inglés) se originó con la invención de equipos para recolectar partículas suspendidas en el aire, estos equipos fueron denominados Hi-Vol. Las TSP incluyen a partículas de diferentes tamaños que van desde 0.3 hasta 100  $\mu\text{m}$  (Harrison y Yin, 2000). Debido a que gran parte de las TSP corresponden a partículas no inhalables, los efectos adversos a la salud asociados a niveles de TSP son menores que los asociados a partículas inhalables PM10, PM2.5 y PM0.1 (Querol *et al.* 2001). Por lo tanto, las partículas que representan especial interés para la salud son las de diámetro aerodinámico menor o igual a 10  $\mu\text{m}$ , ya que por su tamaño pueden penetrar fácilmente al organismo humano a través de la vía respiratoria y, en función de su tamaño, alojarse en órganos y torrente sanguíneo (Raga *et al.* 2001).

Las partículas que se encuentran suspendidas en el aire se pueden clasificar en dos grupos de acuerdo a su origen, las de origen antrópico, que contienen generalmente metales pesados como Cd, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn, y las de origen terrestre natural, que generalmente contienen Al, Ca, Si, Fe y O. Se ha demostrado que el material suspendido de origen natural llega a representar de un 15 a 50% del total de partículas suspendidas en la atmósfera de grandes zonas urbanas (Noll *et al.* 1990).

El material particulado de tamaño menor a 10  $\mu\text{m}$  se ha vinculado con diversos daños a la salud (Figura 1). Puede provocar o agravar enfermedades como asma, enfisema, bronquitis, silicosis, cáncer de pulmón y enfermedades cardiovasculares, además de afectar la presión sanguínea sistólica de personas mayores (Harrabi *et al.* 2006; Donaldson *et al.* 2000; Zamorano *et al.* 2003; Xie *et al.* 2005). Las posibles causas de estos efectos incluyen la composición química (metales de transición como cobre, hierro, vanadio, níquel o zinc), la acidez y los tamaños de partícula, principalmente tamaños de la fracción fina y ultra-fina. Las partículas PM10 se han relacionado también con problemas de reducción de visibilidad y contaminación odorífera (la emisión de malos olores al entorno) menciona Xie en su publicación del 2005.

Se han propuesto diversos mecanismos de acción para explicar los efectos del material particulado sobre la salud humana (Donaldson *et al.* 2000), sin embargo aún no es claro que factor o factores son los determinantes para su efecto. Sin embargo, existe una gran aceptación a la hipótesis que relaciona las afectaciones a la salud con factores como la composición química de las partículas y su capacidad de transportar sustancias tóxicas (e.g. ácidos, sulfatos, elementos pesados) adsorbidas en su superficie (Harrison y

Yin, 2000; Paoletti *et al.* 2003).

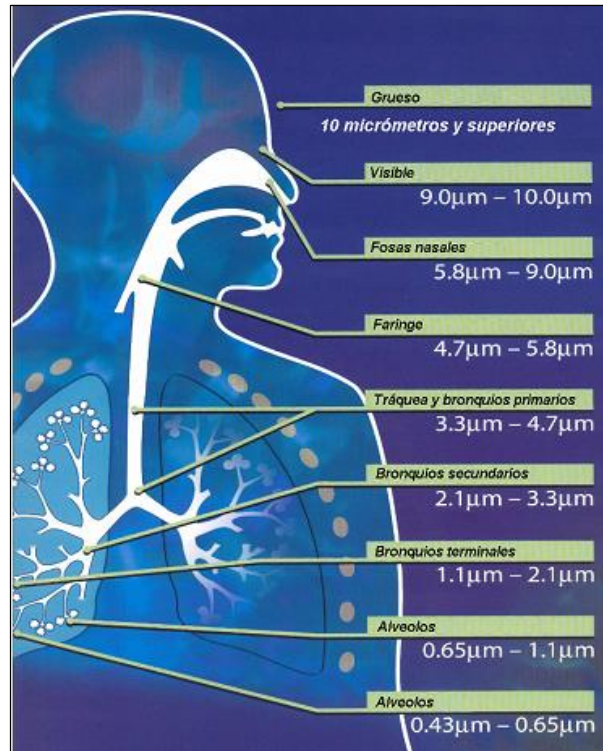


Figura 1. Penetración de aeropartículas en el sistema respiratorio (Querol *et al.* 2004).

En varios estudios, llevados a cabo en Estados Unidos y en Europa, se ha encontrado que la exposición prolongada a partículas finas provenientes de la combustión es un factor importante de riesgo ambiental en casos de mortalidad por cáncer pulmonar y enfermedades cardio-pulmonares (Pope *et al.* 2002)

Los efectos en la salud de la contaminación por partículas incluyen la agudización de la bronquitis en los niños y adultos con males respiratorios preexistentes, así como cambios menores pero significativos en el funcionamiento pulmonar de los niños. Si los niveles de contaminación son muy altos ocurren muertes inmediatas entre los ancianos y quienes sufren de males cardíacos y pulmonares preexistentes. Los asmáticos y quienes sufren de alergias también reaccionan a las partículas en el ambiente. Estos son los resultados a corto plazo de niveles elevados de partículas. La exposición a largo plazo al material particulado produce daños en los tejidos pulmonares, que contribuyen a enfermedades respiratorias crónicas, cáncer y muertes prematuras. Las partículas emitidas por centros industriales principalmente metalúrgicos contribuyen a altos índices de cáncer pulmonar (OPS, 2005).

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), dos millones de personas en el mundo mueren cada año debido a las consecuencias de la contaminación atmosférica, que provoca problemas respiratorios y cardíacos, infecciones pulmonares y cáncer. En México, El Instituto Mexicano para la Competitividad A.C. reportó 5,065 muertes anuales debido a las consecuencias de la contaminación atmosférica (IMCO, 2013).

### **2.1.3 Deposición de PM**

La deposición atmosférica de partículas a los ecosistemas se lleva a cabo vía procesos secos y húmedos, esto mayoritariamente a través de tres rutas: deposición seca, deposición húmeda y deposición oculta. Los tres tipos de deposición deben considerarse de importancia similar en los ecosistemas, ya que cada uno de ellos puede ser crítico en determinados intervalos de tiempo y espacio.

La topografía y vegetación son determinantes para los diferentes tipos de deposición. La distribución de la deposición seca, húmeda y oculta de constituyentes individuales y del total de PM, varía substancialmente entre sitios.

La deposición seca de partículas atmosféricas a plantas y suelo es un proceso mucho más lento que la deposición húmeda u oculta. Sin embargo, ocurre de forma continua y afecta a todas las superficies expuestas. Los tamaños de partícula, tipo de dosel, así como la gran cantidad de compuestos químicos de PM, disminuyen la predicción y medición de la deposición seca de partícula. Las características que influyen el control del proceso de deposición seca son principalmente la estabilidad atmosférica, diámetro y características de superficie de las partículas. Grantz *et al.* (2003) describe los experimentos realizados por Little y Weiffen (1977) y Peters y Eiden (1992).

Little y Weiffen realizaron mediciones de velocidad de deposición de diversos tamaños de partícula para determinar la relación entre diámetro de partícula y velocidad de deposición, este estudio se realizó sobre césped dentro de túneles de viento a una velocidad de viento de 2.5 m/s. Los segundos realizaron un estudio similar en una zona forestal, los resultados obtenidos en ambos estudios se muestran en la figura 2, en esta se muestra también la ley de Stokes, la cual se refiere a la fuerza de fricción experimentada por objetos esféricos moviéndose en el seno de un fluido viscoso en un régimen laminar.



En general, la deposición seca de PM es más efectiva para partículas de la fracción gruesa y la deposición húmeda es más efectiva para partículas de la fracción fina. La magnitud de cada tipo de deposición varía respecto al ecosistema, ubicación, elevación y concentración de contaminante en la atmósfera (Grantz *et al.* 2003).

La deposición oculta se refiere a la disolución de partículas o especies gaseosas en gotas de agua o en niebla, previamente puede ocurrir un proceso de condensación sobre las partículas, esta fase en equilibrio puede coexistir o disolverse en gotas de agua o en niebla. La deposición oculta por niebla o gotas de agua se lleva a cabo por impacto, por gravedad y por el tamaño de las gotas. Este tipo de deposición es común a grandes elevaciones, principalmente en la base de algunas nubes.

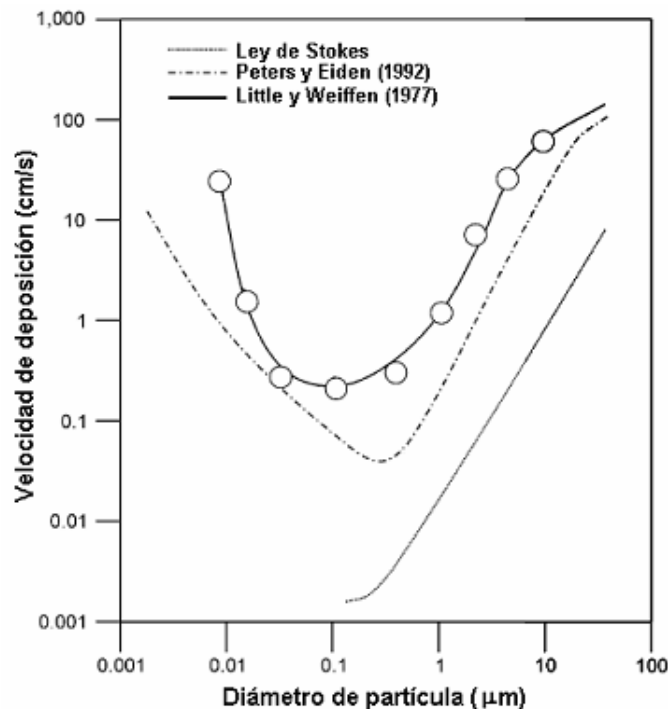


Figura 2. Relación entre velocidad de deposición y diámetro de partícula (Grantz *et al.* 2003).

La deposición húmeda resulta de la incorporación de partículas atmosféricas y gases, a gotas de agua en el interior de la nube por nucleación, así como su posterior precipitación en forma de lluvia o nieve. Además también resulta del arrastre por impacto de gotas de agua o nieve con partículas presentes debajo de las nubes (lavado). Este tipo de lavado incluye tanto a partículas como a gases. Sin embargo, la distinción entre gas-

partícula es muy limitada, debido a que la deposición húmeda se determina con análisis químico del precipitado. La magnitud de la deposición húmeda depende de la precipitación en forma de gotas o nieve, y de la concentración de contaminantes. La precipitación pluvial que da lugar a la deposición húmeda resulta ser beneficiosa para la vegetación, ya que remueven partículas potencialmente dañinas previamente depositadas en forma seca sobre la parte superior de plantas y árboles, los cuales pudieran ser dañinos sobre la superficie de éstos. Sin embargo, este proceso altera la composición del agua que llega al suelo.

#### **2.1.4 Contenido de metales pesados**

Los metales son constituyentes típicos de la corteza terrestre, forman parte de los minerales que conforman las rocas. Se encuentran también en los cuerpos de agua natural, como océanos, ríos, lagunas y arroyos. El Al 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 Fe 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 es extraído principalmente de Sudáfrica, el noroeste de China, y el este de Rusia, el Mn y Ni se emplean en catalizadores y aleaciones con otros metales.

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 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).

Los metales de fuentes de origen antropogénico son frecuentemente asociados con la contaminación del aire por partículas, los cuales tienen generalmente un diámetro menor a 2,5  $\mu\text{m}$ ; producto de la combustión incompleta de (HC)n, fundidoras, incineradores, hornos de cemento y de vehículos automotores. El uso de combustibles fósiles es la principal fuente antropogénica de Be, Co, Hg, Mo, Ni, Sb, Se, Sn y V, así como también de contribuir considerablemente en las emisiones de As, Cr, Cu, Mn y Zn. Emisiones de combustibles para vehículos como la gasolina y diesel, contienen cantidades variables de Cd, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn, y la abrasión del caucho de las llantas es una fuente de Zn.

El Fe es el metal con mayor concentración en las fuentes de emisión de partículas. Una excepción es la ceniza de aceites que contiene cantidades traza de compuestos de Ni y V. Estas cenizas son emitidas en plantas de energía y otras industrias que queman aceite y también pueden producir grandes cantidades de otros metales incluyendo As, Co, Cr, Cu, Mn, Pb, Sb y Zn. Las cenizas del quemado de carbón de plantas de energía tienen altas concentraciones de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Ni, Pb, Sb, V y Zn. La incineración municipal de basura es fuente importante de metales al aire como el As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn y Zn. Hornos en fundidores de acero son una fuente de Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb y Zn.

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 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.

La remoción de metales en la atmósfera puede ocurrir por deposición húmeda (precipitación) y por deposición seca (Rubio *et al.* 2001); la deposición húmeda tiene lugar en forma intermitente, mientras que la deposición seca es continua. En la precipitación húmeda, los gases y partículas son transportados hacia la superficie por gotas de agua, donde colisionan, son absorbidos o experimentan reacciones químicas en fase acuosa (Seinfeld J.H, y Pandis 1998; Stockwell *et al.* 1995). Las reacciones en fase acuosa juegan un papel importante en la formación de ácidos en la atmósfera, el principal proceso que contribuye a la deposición de especies ácidas es la precipitación pluvial. La remoción de partículas por lluvia es aproximadamente dos veces más grande que la deposición seca.

El transporte atmosférico y la deposición húmeda, son procesos importantes en el ciclo global de los metales traza y las características químicas de estos metales, permiten relacionarlos con sus fuentes de emisión. Los metales en más altas concentraciones en el polvo son: Al, Fe, Mn y Zn. En los océanos la cantidad de metales disminuye, en mayor cantidad se encuentra el Fe, Mn, Pb, V y Zn. La ceniza volcánica puede tener grandes cantidades de As, Co, Fe, Mn, Sb, V y Zn. Finalmente, emanaciones biológicas contienen bajas concentraciones de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, V y Zn.

Es importante mencionar que pequeñas cantidades de metales son comunes en nuestro medio ambiente y en la dieta. Son necesarios para mantener la salud, pero una cantidad mayor de cualquiera de ellos puede causar intoxicación afectando el sistema nervioso central, la disminución de los niveles de energía, y daños a la composición de la sangre, pulmones, riñones, hígado y otros órganos vitales (Pérez, 2011). Algunos elementos pesados como plomo, cadmio y mercurio, son altamente tóxicos en determinadas dosis. Sin embargo, la exposición a estos elementos vía inhalación de PM, probablemente no sea suficiente para inducir efectos tóxicos mediante los mecanismos clásicos de toxicidad.

Sin embargo, un estudio reciente sugiere que los metales de transición, en particular el hierro, pueden ocasionar efectos adversos en la salud mediante mecanismos no clásicos

de toxicidad, incluyendo la producción de radicales hidroxilo, mediante la reacción de Fenton. Un punto importante a considerar para la mayoría de los elementos traza es que su especiación química, y por lo tanto su biodisponibilidad y potencialidad para participar en reacciones químicas específicas como la reacción de Fenton, varía significativamente de acuerdo a su fuente emisora (Harrison y Yin, 2000).

En la tabla 2 se muestran los usos, límites permisibles y toxicidad de algunos metales. La Agencia de Protección Ambiental (por sus siglas en inglés EPA) y la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (por sus siglas en inglés ATSDR) compiló una lista de 20 sustancias peligrosas:

**Tabla 2. Usos, límites de exposición y toxicidad de algunos metales.**

Metal	Usos	Límites de exposición	Toxicidad
Cd	Aleaciones con bajo punto de fusión, cojinetes, baterías recargables Ni-Cd	Exposición hasta de 5µg/m <sup>3</sup> . (OSHA, 2008)	Forma complejos con proteínas que dañan los riñones. Daña pulmones por inhalación y por ingestión irritación grave del estómago.
Cr	Metalurgia para aportar resistencia a la corrosión y un acabado brillante. Sus cromatos y óxidos se emplean en colorantes y pinturas	Exposición de .0005 mg/m <sup>3</sup> de Cr(VI), .5 mg/m <sup>3</sup> de Cr (III) y 1.0 mg/m <sup>3</sup> de Cr (0) (OSHA, 2008)	Niveles altos de Cr (VI) pueden dañar la nariz y producir cáncer. Niveles altos de Cr (VI) puede producir anemia o dañar el estómago e intestinos. El Cr (III) es un elemento nutritivo esencial (entre 50 y 200µg/día).
Fe	Acero inoxidable (73% Fe, 18%Cr, (%Ni) resistente a la corrosión (utensilios de cocina, instalaciones químicas) Acero al tungsteno (94% Fe, 5 % W), se utiliza en herramientas de corte a alta velocidad. Acero al Manganeso (86% Fe, 13 % Mn) para piezas expuestas a esfuerzos cortantes (ejes, brocas, etc) Permalloy. 78 % Ni, 21 %Fe). Electroimanes. Acero elástico (1 % Si) para resortes.	La dosis toxica 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. 10 mg/m <sup>3</sup> Fe (III).	Parte esencial de la hemoglobina. En 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. El hierro en exceso se acumula en el hígado y provoca daños en este órgano.
Hg	Termómetros y tensiómetros, enchufes, rectificadores eléctricos,	Ingesta diaria de 2 ppb (para un adulto de peso corporal	La exposición prolongada o repetida (personas que trabajan con él habitualmente sin tomar

	interruptores, lámparas fluorescentes y como catalizador. Se encuentra también en los pescados y mariscos	promedio) (EPA, 2008).	precauciones), puede provocar lesiones en riñones, cerebro y sistema nervioso.
Mn	Se utiliza en aleaciones con Al, Cu y Fe; con Cu y Ni para resistencias eléctricas. Aleaciones con hierro.	Exposición hasta 5 mg/m <sup>3</sup> . (OSHA, 2008)	Exposiciones prolongadas a compuestos de manganeso, de forma inhalada u oral, pueden provocar efectos adversos en el sistema nervioso, respiratorio, y otros.
Ni	Recubrimiento metálico, aleaciones acuanables (Plata, 25 % Ni), hidrogenación catalítica, aleaciones de alta resistencia eléctrica por ejemplo cromo-níquel.	Exposición hasta 1 mg/m <sup>3</sup> de aire (OSHA, 2008).	Efectos de la piel. Inhalación en grandes cantidades de compuestos de níquel desarrolla bronquitis crónica y cáncer del pulmón.
Pb	Fabricación de baterías y en el revestimiento de cables eléctricos, redes de tuberías, tanques y aparatos de rayos x. Debido a su elevada densidad y propiedades nucleares, se usa como blindaje protector de materiales radioactivos. Una gran parte del plomo se emplea en forma de compuestos, sobre todo en pinturas y pigmentos.	En agua potable a 15 µg/L (EPA, 2008).	Daña el sistema nervioso, los riñones y el sistema reproductivo.
V	Principalmente como aleaciones de acero (ferrovanadio) para herramientas de rápida acción y hojas de corte. También se utiliza como catalizador.	Exposición en el aire de 0.05 mg/m <sup>3</sup> para polvos de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> y de 0.1 mg/m <sup>3</sup> para vapores de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	Irritación de los pulmones, dolor del pecho y tos
Zn	Aleaciones y el recubrimiento protector de otros metales. Revestimiento para prevenir corrosión, en compartimientos de baterías secas y, mezclado con otros metales, para fabricar aleaciones como el latón y bronce.	Exposición en el aire de trabajo 1 mg/m <sup>3</sup> para vapores de ZnCl <sub>2</sub> y de 5 mg/m <sup>3</sup> de ZnO (polvos o vapores) (OSHA, 2008).	Calambres estomacales y anemia, y puede alterar los niveles de colesterol. Bajos niveles de Zn son necesarios para mantener la salud.

## 2.1.5 Factores que influyen en el transporte y dispersión de contaminantes

El transporte y dispersión de contaminantes del aire están influenciados por complejos factores (Inche, 2004): las variaciones globales y locales del clima y las condiciones topográficas locales. En una escala mundial, las variaciones del clima influyen sobre el movimiento de los contaminantes, por ejemplo, la dirección predominante de los vientos en Centroamérica es de Este a Oeste, en Norteamérica y Sudamérica es de Oeste a Este. A nivel local, los principales factores del transporte y dispersión son el viento y la estabilidad atmosférica.

La dispersión de contaminantes de una fuente depende de la cantidad de turbulencia en la atmosfera cercana. La turbulencia puede ser creada por el movimiento horizontal y vertical en la atmosfera. Los principales factores que influyen en el transporte y dispersión de contaminantes son:

- a) El viento: la velocidad del viento puede afectar en gran medida la concentración de contaminantes en un área. Mientras mayor sea la velocidad del viento, menor será la concentración de contaminantes. El viento diluye y dispersa rápidamente los contaminantes en el área circundante. El viento es causado por las diferencias en la presión atmosférica. La presión es el peso de la atmosfera en un punto dado. La altura y la temperatura de la columna de aire determinan el peso atmosférico. Debido a que el aire frío pesa más que el caliente, la masa de alta presión está constituida de aire frío mientras que la masa de baja presión corresponde al constituido por aire caliente. Las diferencias de presión hacen que el aire se mueva de las áreas de alta presión a las de baja presión, dando lugar al viento.
  
- b) La capa limite atmosférica: La troposfera se extiende entre el suelo y aprox. 11 km, y a menudo solo los primeros km son modificados por la superficie. La capa límite es la parte de la atmósfera directamente influenciada por la presencia de la superficie de la tierra y responde a los forzantes de superficie con una escala temporal de 1 hora o menos, el movimiento vertical es conocido como “estabilidad atmosférica”, que igualmente afecta el transporte y dispersión de contaminantes en el aire. Las condiciones atmosféricas inestables producen la mezcla vertical. Generalmente, el aire cerca de la superficie de la tierra suele ser más caliente en el

día debido a la absorción de la energía solar. Este aire al ser más caliente y liviano sube y se mezcla con el aire más frío y pesado de la atmósfera superior. Dicho movimiento constante del aire crea condiciones inestables dispersando el aire contaminado. Generalmente, cuando el aire más caliente está por encima del aire frío se presentan condiciones atmosféricas estables, de este modo se inhibe la mezcla vertical. Esta condición se denomina inversión térmica. Cuando hay una ligera mezcla vertical o no hay mezcla, los contaminantes permanecen en la zona baja y tienden a aparecer en mayores concentraciones.

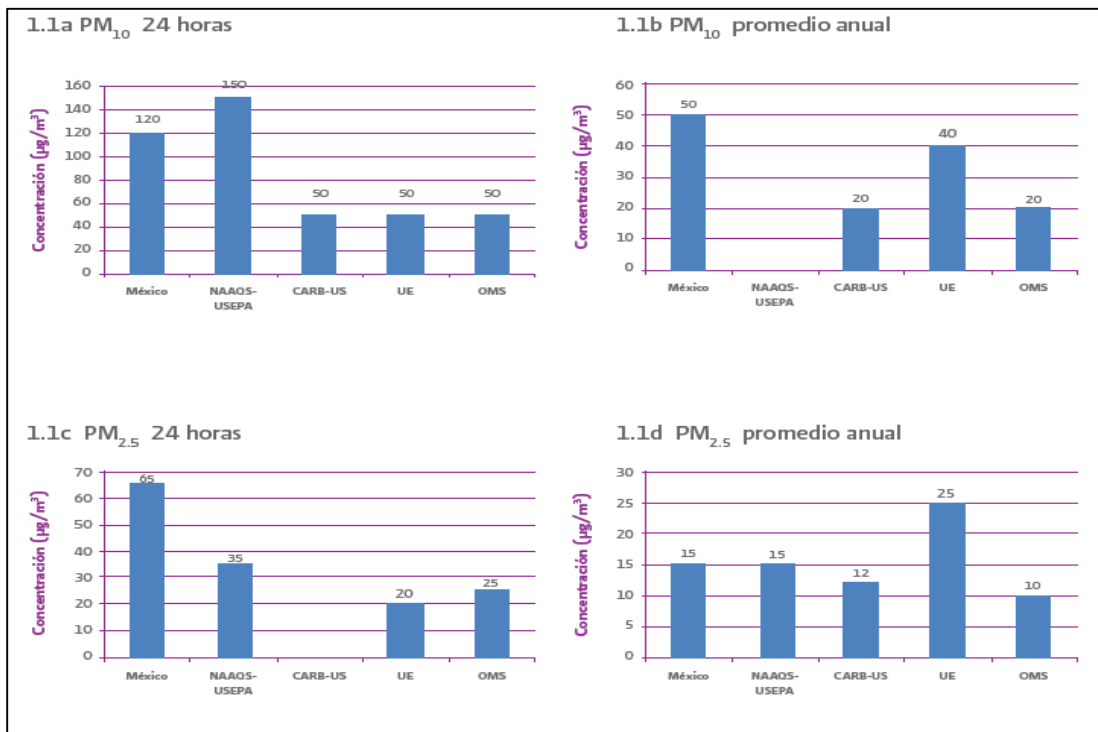
- c) La Radiación Solar: influye en la formación de ozono, ya que permite la reacción de vapores orgánicos con los óxidos de nitrógeno.
- d) La precipitación: tiene un efecto benéfico, lava las partículas contaminantes del aire y ayuda a minimizar las partículas provenientes de actividades industriales.
- e) La topografía: Las ciudades rodeadas de una topografía compleja como valles o cadenas montañosas continuamente experimentan altas concentraciones de contaminantes en el aire. Por ejemplo, la ciudad de los Ángeles y México que están ubicadas en cuencas rodeadas por montañas, experimentan altos niveles de contaminación.

### **2.1.6 Situación actual sobre PM**

A partir de la evidencia científica sobre las PM y sus impactos negativos en la salud, la OMS emitió una serie de valores recomendados para que los países de todo el mundo adopten como límites de concentración máxima con el objeto de proteger la salud de la población. Si bien no se ha determinado un umbral de concentración a partir del cual no sean visibles impactos negativos en la salud, los valores propuestos implican la protección de grupos de la población más vulnerables. La recomendación es que, en un futuro cercano, todos los países establezcan como límite una concentración promedio anual de 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en el caso de PM<sub>10</sub> y 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en lo que respecta a las PM<sub>2.5</sub>. La OMS pide a los países que cumplan con los valores recomendados a adoptar medidas para gradualmente alcanzar en el menor tiempo posible los límites recomendados (WHO, 2006).



En cuanto a la normatividad mexicana (ver figura.1) la concentración de PM es menos exigente que las recomendaciones de la OMS y de California; sólo es más exigente que la normatividad federal estadounidense para el promedio de 24 horas de PM10 (cual limite supera por tres veces el valor recomendado por la OMS), y que la normatividad de la Unión Europea para el promedio anual de PM2.5 (2.5 veces superior a la recomendación de la OMS).



**Figura 3 Límites de concentración recomendados por la OMS para PM10 y PM2.5, y comparación con la normatividad de México, Estados Unidos (NAAQS-USEPA), California (CARB-US) y la Unión Europea (UE).**

La figura 4 muestra la exposición de la población en estas ciudades y zonas metropolitanas, en términos de la CPAPP. Al tratarse de promedios estos valores no reflejan la variabilidad geográfica de la exposición en cada ciudad. En la gráfica se observa que un habitante de las zonas metropolitanas de Monterrey (AMM) y Juárez (ZM Juárez) estuvo expuesto durante todos los días del 2009, en promedio a una mayor concentración de PM10 que los habitantes de las ciudades restantes. En Juárez, además, la exposición aumentó entre 2005 y 2009 cerca del 10%. En contraste, tres ciudades cuya población tuvo menor

exposición a las PM10 corresponde a las ciudades de Guanajuato: Irapuato, León y Silao. En las grandes zonas metropolitanas del país, valle de México (ZMVM), Guadalajara (ZMG) y Monterrey, así como en Toluca (ZMVT), la exposición se redujo entre el 2005 y el 2009. Cabe mencionar que la zona metropolitana de Mexicali, donde se registran altas concentraciones de PM10 no pudo ser clasificada por falta de información.

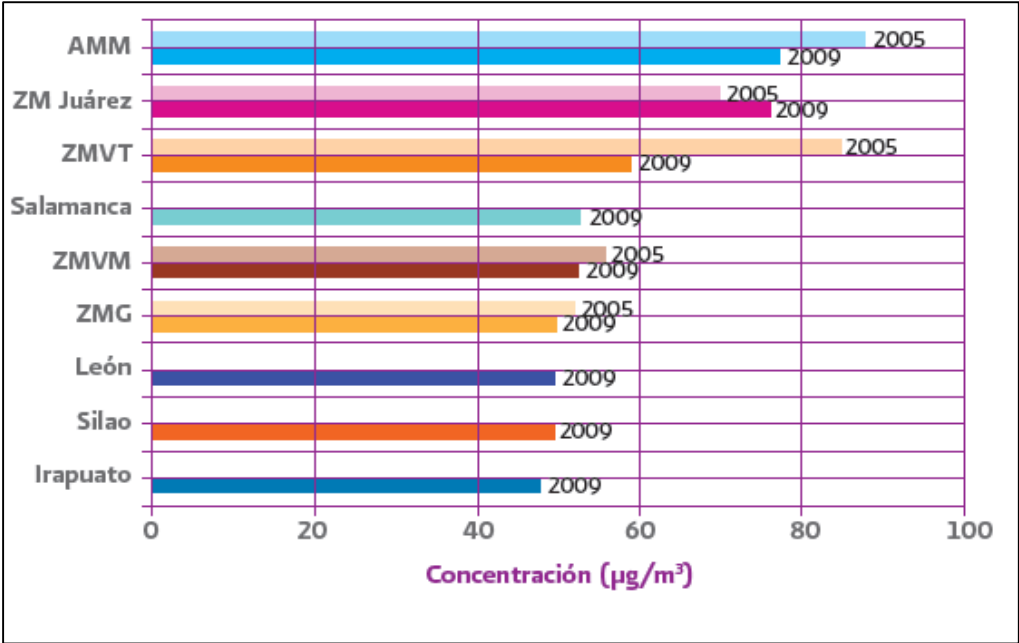


Figura 4. Exposición de la población a las PM10 (CPAPP en µg/m³, 2005 y 2009)

En cuanto a las PM2.5 se miden solo en cuatro zonas metropolitanas: Mexicali, Monterrey, Guadalajara y valle de México; de estas solo se contó con información para estimar promedios anuales en la ZMVM y AMM. Se desconoce el grado de exposición promedio a las PM2.5 en el resto del país.

En la figura 5. Se muestra la exposición de la población en la ZMVM y el AMM, en términos de la concentración promedio anual ponderada por la población (CPAPP), los resultados muestran que en 2009 no hubo diferencia entre los habitantes promedio en ambas ciudades en términos a exposición de partículas PM2.5, aunque estos valores no reflejan la variabilidad geográfica en ambas ciudades. En ambos casos se observa que la exposición se redujo entre 2005 y 2009, especialmente en el AMM, donde la reducción fue del 25%.

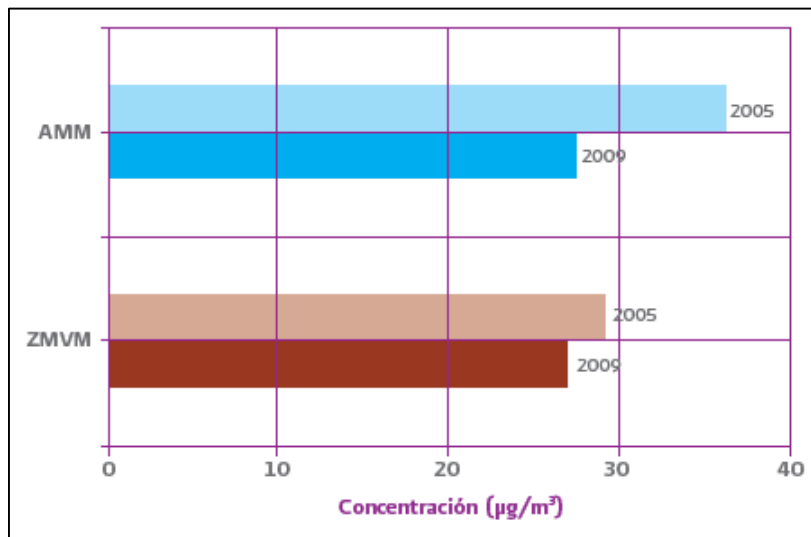


Figura 5. Exposición de la población a las PM2.5 (CPAPP en µg/m³, 2005 y 2009)

El Instituto Nacional de Ecología (INE) ha establecido el Sistema Nacional de Información de la Calidad del Aire (SINAICA), el cual recopila información de redes de monitoreo de diferentes ciudades casi en tiempo real. Las ciudades pertenecientes al SINAICA se muestran en la figura 6.

Los datos recabados, en la mayoría de las estaciones, son de contaminantes criterio: O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y TSP, como podemos observar en la figura 6 faltan muchos estados en la red debido a los altos costos que representa el equipo de monitoreo, tal es el caso de nuestra zona de estudio, la zona metropolitana de la ciudad de Querétaro dónde la contaminación del aire debido a partículas, se evaluaba mediante el monitoreo de los niveles de TSP mediante la Red Manual de Monitoreo Atmosférico (RMMA) de la calidad del aire, la cual dejó de operar desde el 2006 por falta de recursos.

Para estimar la contaminación del aire dentro de la ciudad de Querétaro se han monitoreado los niveles de partículas suspendidas totales del aire mediante la (RMMA) Red Manual de Monitoreo Atmosférico de la calidad del aire, dicha red contaba con siete estaciones ubicadas en diferentes zonas de la ciudad.



Figura 6. Sistema Nacional de Información de la Calidad del Aire, 2013.

El 24 de Octubre del año 2000 se puso en operación la Unidad Móvil de Monitoreo Atmosférico (UMMA), esta unidad permite monitorear de manera constante y automática la concentración de los siguientes contaminantes atmosféricos: Ozono (O<sub>3</sub>), Dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), Dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), Partículas PM<sub>10</sub>, Partículas de carbono y monóxido de carbono (CO).

Existen algunos de los datos recopilados sobre concentraciones de Partículas Suspendidas Totales (Gasca, 2007) dentro de la ciudad de Querétaro durante el período de Enero-Diciembre de 2005, para cada una de las siete estaciones de monitoreo. Las dos primeras estaciones se encuentran ubicadas cerca de la Zona Industrial, en dicha zona se observó principalmente partículas provenientes del sector industrial. La estación Cudec se encuentra ubicada en el centro de la Ciudad de Querétaro, donde se observaron partículas provenientes principalmente de fuentes móviles, es importante reconocer que esta estación se encuentra ubicada entre dos avenidas en las cuales el tránsito vehicular es intenso, dichas avenidas son Zaragoza y Constituyentes, además en ciertas horas del día se intensifica la afluencia vehicular.

La estación Flores Magón presentó los niveles más elevados de TSP, sin embargo, es cuestionable si estos niveles de TSP son representativos de partículas provenientes de industrias o de automóviles, debido al desarrollo de una obra de construcción a gran escala cerca de la estación Flores Magón, la construcción de esta obra provocó gran suspensión

de polvo en el aire de la zona, lo que podría ser posiblemente la causa de que los niveles de TSP en dicha estación se hayan incrementado. El resto del periodo de monitoreo, esta estación presentó niveles de TSP muy por debajo de los valores obtenidos durante el periodo de la construcción de la obra.

La Zona industrial de la Ciudad de Querétaro presenta contaminación atmosférica por partículas antrópicas mayoritariamente de tamaño menor o igual a 10  $\mu\text{m}$  (excepto las partículas de C-S-V-Ni), compuestas principalmente por cobre, carbono elemental, bario, hierro, zinc, plomo y níquel; y de forma minoritaria, vanadio, estaño, cerio, tungsteno, zirconio, calcio, arsénico, antimonio, manganeso, mercurio, bismuto, titanio, estroncio, selenio y cromo. De igual forma, la zona Centro presenta contaminación atmosférica por partículas antrópicas mayoritariamente de tamaño menor o igual a 10  $\mu\text{m}$  (excepto las partículas de C-S-V-Ni), compuestas principalmente por carbono elemental, hierro, cobre, bario, plomo, zinc y níquel; y de forma minoritaria, calcio, cadmio, zirconio, vanadio, cerio, estaño, tungsteno, arsénico, antimonio y molibdeno (Gasca, 2007).

La gran mayoría de las aeropartículas identificadas en la zona Industrial, se identificaron de igual forma en la zona Centro. Considerando las similitudes entre composición química, morfología y tamaño de partícula, así como la dirección de vientos de la Zona Industrial y de la Zona Centro, se concluyó que la Zona Industrial afecta directamente a la Zona Centro con aeropartículas de tipo antrópico de tamaños menores o iguales a 10  $\mu\text{m}$ , principalmente. Siendo mayor esta afectación durante la estación seca que durante la estación húmeda (Gasca, 2007).

Los resultados por microscopia electrónica de barrido SEM-EDS revelaron que el 73.24% y 60.8% del total de aeropartículas analizadas en las zonas Industrial y Centro respectivamente, corresponden a partículas con tamaños menores o iguales a 10  $\mu\text{m}$ . De los grupos mayoritarios de aeropartículas de la zona Industrial, las aeropartículas ricas en cobre, zinc y plomo, presentan el 66.43%, 87.30% y 69.10% de partículas con tamaños menores o iguales a 2.5  $\mu\text{m}$ . Para la zona Centro, de los grupos mayoritarios, las aeropartículas ricas en cobre, zinc y plomo presentan el 57.29%, 91.21% y 70.0% de partículas con tamaños menores o iguales a 2.5  $\mu\text{m}$ . Este tipo de aeropartículas puede representar un riesgo para la población, debido a que los grupos mayoritarios de partículas presentan tamaños menores o iguales a 2.5  $\mu\text{m}$ . La gran mayoría de las partículas asociadas a una fuente emisora corresponden a partículas provenientes del sector industrial. Por lo tanto, se presume que el sector industrial es el principal emisor de partículas antrópicas en la Ciudad de Querétaro (Gasca, 2007).

La Ciudad de Querétaro presentó niveles de TSP que sobrepasan el límite máximo permitido de 210 µg/m<sup>3</sup>, establecido por la norma NOM-025-SSA1-1993 de la Secretaría de Salud. Dichos niveles de TSP solamente son sobrepasados en la estación seca (enero, febrero, marzo y abril), presentando niveles por debajo del máximo permitido en la estación húmeda (Gasca, 2007).

## 2.2 Bioindicadores

Las especies indicadoras son aquellos organismos que permiten descifrar cualquier fenómeno o acontecimiento actual (o pasado) relacionado con el estudio de un ambiente. Dichas especies tienen requerimientos físicos, químicos, de estructura del hábitat y de relaciones con otras especies. A cada especie o población le corresponden determinados límites de estas condiciones ambientales entre las cuales los organismos pueden sobrevivir (límites máximos), crecer (intermedios) y reproducirse (límites más estrechos). Cuando más estrechos sean sus límites de tolerancia, mayor será su utilidad como indicador ecológico. Estas especies bioindicadoras deben ser en general abundantes, muy sensibles al medio de vida, fáciles y rápidas de identificar y ampliamente estudiadas (Puig A, 2000). Las especies bioindicadoras pueden ser usadas para conocer el nivel de contaminación del aire, agua y suelo.

Las propiedades de un bioindicador son:

- i. Es mejor cuanto mayor dispersión y abundancia, y si es posible, fácilmente identificable.
- ii. Es sedentario, para reflejar mejor una zona determinada, a no ser que interese su movilidad.
- iii. Cuanto mayor sea su tamaño mejor se realizarán los estudios en tejidos determinados.

Es indispensable conocer, tanto su resistencia al medio y condiciones letales para el bioindicador, como su capacidad de supervivencia en transporte y laboratorio. Los

principales usos de un bioindicador son:

- i. Indicar la calidad del hábitat.
- ii. Detectar la presencia, concentración o efecto de la contaminación.
- iii. Detectar los cambios o alteraciones del medio.

Distinguiremos entre bioindicadores y bioacumuladores, el primero en sentido estricto presenta efectos visibles tras ser expuestos a la contaminación y los segundos no presentan efectos visibles tras su exposición, sino que acumulan el contaminante

Los bioacumuladores son organismos vivos que acumulan sustancias contaminantes, eliminándolas muy lentamente o sin eliminarlas en procesos metabólicos, permitiéndonos extraer resultados al analizarlos en el laboratorio. Los bioindicadores, generalmente no tienen esa capacidad, en cambio nos dan información con su presencia y estado. Los que tienen ambas peculiaridades, se dice que son biomonitores y bioacumuladores.

Una manera de conocer la concentración de contaminantes es analizar los tejidos de estos organismos, o estudiar las alteraciones del metabolismo, como las tasas de respiración, fotosíntesis, etc. Otros métodos menos habituales se basan en la observación de las alteraciones genéticas.

Las ventajas de los biomonitores y bioacumuladores reside en su bajo o nulo costo, (sin mantenimiento ni costo energético). El biomonitoreo permanente resulta ser económico comparado con los análisis fisicoquímicos. Otra ventaja es que se puede tener una gran malla de monitoreo, siendo fácil la identificación de fuentes contaminantes.

## 2.3 Magnetismo Ambiental

En términos generales, el Magnetismo Ambiental es una disciplina relativamente reciente, que aplica técnicas propias del magnetismo de rocas, al análisis de situaciones en las que las condiciones ambientales condicionan el transporte, acumulación y transformación de los minerales magnéticos. Las propiedades magnéticas de los minerales son indicadores sensibles a los procesos ambientales, por lo que cada vez se utilizan de forma más diversa y extensa. El uso del parámetro de susceptibilidad magnética y remanencia magnética, para localizar metales pesados, es suficientemente sensible para detectar la señal magnética de una fracción de material en concentraciones menores al 1% (Morton *et al.* 2008).

Las ventajas del magnetismo ambiental, frente a otros métodos analíticos, se basan fundamentalmente en su bajo costo, rapidez de las mediciones y su carácter no destructivo, lo que permite reutilizar las muestras en otros estudios (i.e. análisis químicos). La preparación de las muestras para su estudio magnético es relativamente sencilla. En el caso de la susceptibilidad magnética la medición es muy rápida (apenas unos segundos). La ventaja analítica más importante de ésta tiene que ver con su sensibilidad, siendo los límites de detección mucho menores que en la difracción de rayos X (de Boer, 1999) De esta forma, las mediciones de susceptibilidad magnética y remanencia magnética pueden ser una herramienta útil para identificar metales en los polvos atmosféricos.

Las mediciones magnéticas resultan una herramienta muy útil para identificar y describir los portadores magnéticos en el aire. La importancia del conocimiento de estos portadores reside en identificar fuentes contaminantes y principalmente concentración de elementos tóxicos o metales pesados cuando son producidos por diversas fuentes antropogénicas.

El magnetismo es de mucha ayuda para estudios ambientales, las dos razones principales para su uso radican en que todas las sustancias muestran una cierta forma de comportamiento magnético y el hierro es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre. En Magnetismo Ambiental, el comportamiento, grado de contaminación e historia de distintos tipos de ambientes (terrestre, fluvial, etc.) es investigado a través de un amplio conjunto de técnicas de medición y parámetros magnéticos. No obstante, en ciertos tipos de estudios, es posible establecer en buena aproximación las características del ambiente utilizando sólo un reducido número de parámetros magnéticos. Este aspecto es especialmente positivo cuando el área de muestreo es amplia y consecuentemente la cantidad de muestras involucradas es representativa de la variedad de ambientes



involucrados en la zona.

Las mediciones magnéticas resultan una herramienta muy útil para identificar y describir los portadores magnéticos en polvo ambientales de zonas con distintas fuentes contaminantes. Estudios recientes relacionados con el estado de contaminación de ambientes constituyen un claro ejemplo del tema; en dichos estudios la susceptibilidad magnética y SIRM (Magnetización remanente isothermal de saturación) son utilizadas e investigadas por excelencia (Por ej.: Muxworthy *et al.* 2001, Maher *et al.* 2008, Chaparro *et al.* 2008, 2010, 2011, Yang., 2010).

### **2.3.1 Propiedades magnéticas de los minerales**

El movimiento de una carga eléctrica produce un campo magnético. Por lo tanto, todos los átomos tienen un momento de dipolo elemental producido por el movimiento de electrones, los momentos dipolares pueden ser producidos por el movimiento de los electrones de dos formas: primero por los movimientos de los espines de los electrones sobre sus propios ejes, y segundo por el movimiento orbital sobre su núcleo padre. Subsecuentemente, todas las sustancias pueden ser consideradas magnéticas a nivel atómico, aunque diferentes sustancias exhiben diferentes tipos de magnetización dependiendo de su composición química (O'Reilly, 1984).

### **2.3.2 Origen de la magnetización de los materiales**

Las rocas de la corteza terrestre tienen características magnéticas similares a las de los materiales descritos como dia, para, ferromagnéticos por Michael Faraday en septiembre de 1845. Estas características no son más que el efecto de fenómenos relacionados con las estructuras atómicas y cristalinas de las rocas; por lo tanto, se puede decir que la magnetización de las rocas tiene su origen en el momento magnético de sus átomos

constituyentes y está regida por el ordenamiento de estos en su red cristalina.

En un átomo hay uno o más electrones que giran alrededor de un núcleo; estos electrones, a su vez, tienen una rotación alrededor de su eje o espín. El campo magnético asociado a una corriente circular  $i$  es equivalente a un dipolo magnético colocado en su centro; si  $A$  es la sección en  $\text{cm}^2$  abarcada por la corriente circular el momento del dipolo magnético equivalente es:  $m_i = 0.1 i A$ . El momento angular asociado al movimiento orbital de un electrón está dado por  $l h/2\pi$ , expresión en la cual  $l$  es el número cuántico azimutal y  $h$ , es la constante de Planck; a esta carga eléctrica en movimiento le corresponde un momento magnético equivalente, dado por:

$$m = \frac{1}{2\pi} \frac{h}{2m_0c} \frac{e}{2m_0c} \quad (1)$$

Expresión en la cual  $e$  y  $m_0$  representan la carga eléctrica y la masa estática del electrón, respectivamente, y  $c$  es la velocidad de la luz. Luego la relación entre el momento angular orbital de un electrón y su momento equivalente es:

$$\rho_o = \frac{2m_0c}{e} \quad (2)$$

Siguiendo un razonamiento similar, se llega a que la relación entre el momento angular asociado al espín de un electrón y su momento magnético equivalente es:

$$\rho_r = \frac{m_0c}{e} \quad (3)$$

En la práctica, es útil disponer de un momento magnético unitario (magnetón de Bohr para describir las propiedades magnéticas (Valencio, 1980).

### 2.3.3 La magnetización de los materiales

En la naturaleza, ciertos materiales son más propensos a adquirir magnetización ya sea remanente e inducida, esto depende directamente, del contenido de minerales magnéticos que estos presentan y sus propiedades físicas.

#### 2.3.3.1 Diamagnetismo

El diamagnetismo se puede observar cuando se aplica un campo a un material tal que el momento magnético de sus átomos es nulo en ausencia de un campo exterior. Minerales como el cuarzo, el feldespato y el cloruro de sodio son típicamente diamagnéticos. Sin embargo, todo material tiene características diamagnéticas, las cuales en sustancias para y ferromagnéticas son enmascaradas por otros procesos magnéticos más intensos (Valencio, 1980).

En materiales puramente diamagnéticos, las capas de los electrones están completas, de forma que los momentos dipolares de los espines están apareados y por lo tanto se cancelan unos a otros. La aplicación de un campo magnético a este tipo de materiales altera el movimiento orbital de los electrones para producir una pequeña magnetización inducida, opuesta a la dirección del campo aplicado. Esta magnetización depende literalmente del campo aplicado y una vez eliminado la magnetización desaparece (Butler, 1992).

El diamagnetismo es una respuesta que muestran todos los materiales. Sin embargo, para sustancias cuyos átomos poseen momentos dipolares, su efecto está dominado por los de los campos magnéticos de sus momentos dipolares atómicos.

La susceptibilidad magnética  $\chi$  para un material diamagnético, a diferencia de otras formas de magnetismo, es negativa e independiente a la temperatura. (Por ejemplo, para el cuarzo  $\text{SiO}_2$  es de  $-10^{-6}$  en unidades cgs ó  $-0.8 \times 10^{-7}$  SI).

#### 2.3.2.2 Paramagnetismo

Los átomos en los sólidos paramagnéticos tienen momentos magnéticos dipolares, estos momentos se generan porque estos materiales tienen orbitales con electrones incompletos, y como consecuencia tienen espines de electrones no compensados, pero no existe

interacción entre los momentos atómicos adyacentes y adquieren una magnetización inducida  $J_i$ , paralela al campo aplicado  $H$ .

En cualquier circunstancia geológica,  $J_i$  es linealmente dependiente de  $H$ . Al igual que los minerales diamagnéticos, la magnetización se reduce a cero cuando el campo magnético es eliminado. Un ejemplo de un mineral paramagnético es la Fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) que a temperatura ambiente tiene una susceptibilidad magnética de  $4.4 \times 10^{-4}$  cgs ( $3.5 \times 10^{-5}$  SI).

En sólidos paramagnéticos, los momentos magnéticos atómicos reaccionan independientemente a los campos magnéticos aplicados y a la energía termal. En cualquier temperatura arriba del cero absoluto, la energía termal hace vibrar las redes cristalinas causando que los momentos magnéticos oscilen rápidamente en una orientación aleatoria. En la ausencia de un campo magnético aplicado, los momentos atómicos se encuentran igualmente distribuidos en todas las direcciones, con una magnetización resultante de  $J_i = 0$ .

En materiales paramagnéticos naturales, tales como el olivino, los efectos del paramagnetismo dominan sobre el diamagnetismo. Con el incremento de temperatura, la señal diamagnética puede empezar a dominar las propiedades magnéticas de una sustancia que normalmente se comporta como paramagnética (Butler, 1992).

### 2.3.2.3 Ferromagnetismo

El ferromagnetismo está particularmente asociado con los elementos de hierro, níquel y cobalto, pero también ocurre en muchos minerales naturales tales como importantes óxidos de hierro. A causa de una subcapa en su configuración electrónica, 3d incompleta, el hierro posee un momento magnético fundamental de 4 magnetones de Bohr. En la red cristalina de los materiales ferromagnéticos, los átomos adyacentes están suficientemente cercanos que algunos de los orbitales electrónicos se superponen y fuertes interacciones aumentan. Esto es conocido como acoplamiento de intercambio, significa que, en lugar de ser dirigidos al azar, los momentos magnéticos de todos los átomos en la red están alineados, dando un aumento para una fuerte magnetización. Esta disposición está representada por una matriz regular de flechas, todos a la misma longitud y todos paralelos. Esta es la forma más simple del ferromagnetismo, pero el acoplamiento de intercambio puede aumentar el magnetismo produciendo otros tipos de configuraciones (Evans y Hellen, 2003).

## 2.3.4 Minerales magnéticos

La magnetización que se encuentra presente en las rocas, por minerales magnéticos que son capaces de retenerla gracias a sus propiedades ferro y ferromagnéticas, estos son principalmente los óxidos y sulfuros de hierro, se encuentran generalmente dispersos en la matriz de una roca.

Una cuestión crítica en todos los estudios paleomagnéticos es la de determinar cuáles son los minerales magnéticos portadores de la remanencia magnética, ya que esto nos proporciona una evidencia directa sobre el origen de la magnetización, así como de los mecanismos por medio de los cuales esta remanencia fue adquirida (O'Reilly, 1984). Las 3 principales series de minerales magnéticos son: 1) series de pseudobrookitas, 2) series de titanohematitas y 3) series de titanomagnetitas (Fig. 7).

### 2.3.4.1 Las Titanomagnetitas.

Los minerales de esta composición tienen una estructura cúbica (espinel), a temperatura ambiente y forman series de soluciones sólidas a temperaturas arriba de los 800 °C. La estructura de los dos miembros finales de la solución sólida de magnetita y ulvoespinel es muy similar. Ambos poseen la estructura inversa del espinel, pero la magnetita es ferrimagnética, mientras que el ulvoespinel es antiferromagnético.

La temperatura Curie (temperatura por encima de la cual el mineral magnético se comporta paramagnéticamente) de la magnetita es 578 °C y la temperatura de Neel (por encima de la cual el mineral antiferromagnético se comporta paramagnéticamente) para el ulvoespinel (ulv) es de -153 °C. Para la solución sólida de la titanomagnetita existe variación casi lineal de la temperatura Curie entre los dos miembros finales González Huesca (1992).

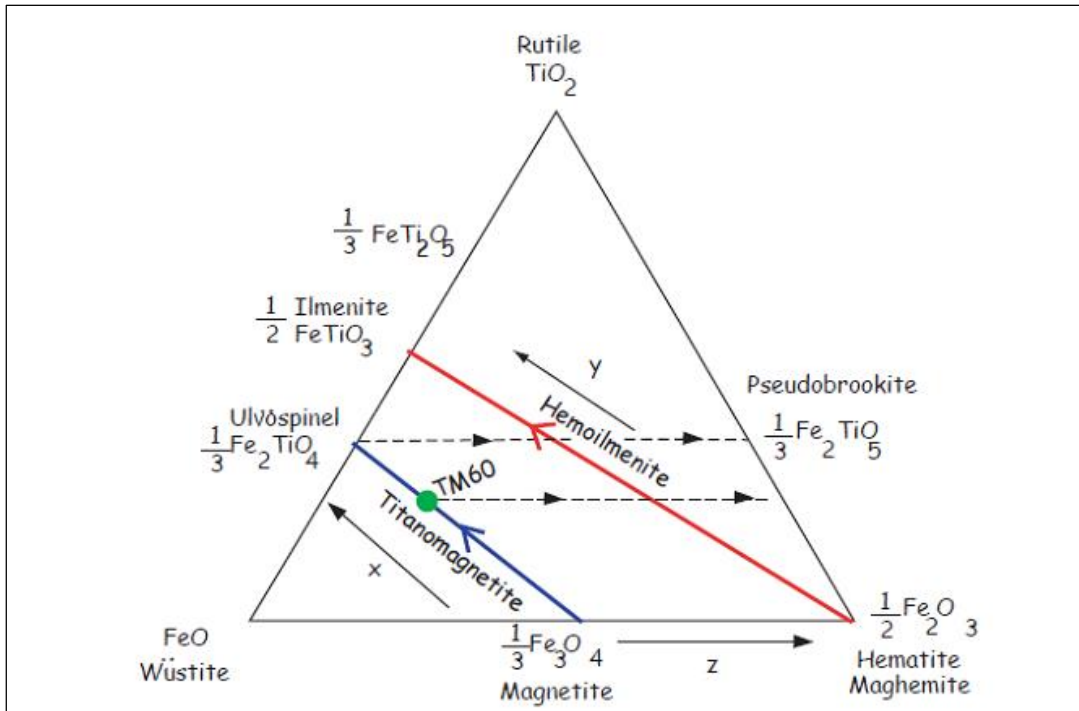


Figura 7. Diagrama que muestra las principales series de minerales magnéticos, con línea azul se representa la serie de las titanomagnetitas en sus extremos se encuentran el ulvoespinel y la magnetita como minerales principales de esta serie, con línea roja se representa la serie de las titanohematitas, en sus extremos se encuentran la hematita y la ilmenita como minerales principales de esta serie.

#### 2.3.4.2.-Las Ilmeno-Hematitas

Esta serie forma una solución sólida a temperaturas por encima de las temperaturas de los 900 °C, a temperaturas bajas se aproxima a los extremos de la serie (ilmenita y hematita), por lo que las composiciones intermedias se obtienen en rocas enfriadas muy rápidamente.

La hematita es un constituyente común en rocas ígneas ácidas y en rocas sedimentarias. Las propiedades magnéticas dependen del tamaño del grano, impurezas y temperatura. La hematita se presenta usualmente en lechos rojos en dos formas como pigmento rojo muy fino o como granos negros de especularita.

Las magnetizaciones que porta la hematita es muy dura y no son fácilmente destruidas como en las titanomagnetitas. la hematita no es un portador mayor de magnetización remanente natural (NRM) en basaltos, y solamente es encontrada en basaltos que han sufrido una oxidación deuterica extrema. Pero es un portador importante

de NRM en muchos sedimentos, usualmente como el caso de los lechos rojos, adquirida como una magnetización remanente química (CRM) González Huesca (1992).

### 2.3.5 Parámetros Magnéticos y su interpretación Física

Existen ciertos parámetros que permiten conocer las propiedades magnéticas contenidas en los materiales, dichos parámetros son generalmente representados en unidades del Sistema Internacional (Véase tabla 1).

**Tabla 3. Parámetros magnéticos**

Parámetros magnéticos	Representación	Unidades
Susceptibilidad Volumétrica	K	Sin dimensión
Susceptibilidad magnética	X	m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>
Campo de magnetización	H	Am <sup>-1</sup>
Inducción magnética	B	T
Magnetización	M	Am <sup>-1</sup>
Momento magnético	M <sub>v</sub>	Am <sup>2</sup>
Magnetización de saturación	M <sub>s</sub>	Am <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> (normalizado por masa)
Magnetización remanente de saturación	M <sub>RS</sub>	Am <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> (normalizado por masa)
Fuerza coercitiva	H <sub>c</sub>	mT
Coercitividad de remanencia	H <sub>cr</sub>	mT

Existen también otros parámetros relacionados con las propiedades magnéticas de ciertos materiales antes de ser colocados ante un campo magnético. Se conoce que estos materiales poseen una magnetización remanente natural (NRM), sin embargo, también existen otro tipo de magnetizaciones remanentes (ver Tabla 4)

**Tabla 4. Parámetros de magnetización remanente**

Tipos comunes de magnetización remanente ( siglas en inglés)	
Magnetización remanente natural	NRM
Magnetización termoremanente	TRM
Magnetización remanente isoterma	IRM
Magnetización remanente antihistórica	ARM
Magnetización remanente deposicional	DRM
Magnetización remanente química	CRM

### 2.3.6 Susceptibilidad Magnética

En presencia de un campo magnético H un objeto adquiere una magnetización por unidad de volumen M. La magnetización M es un efecto macroscópico debido a que la contribución microscópica de momentos magnéticos dipolares inducidos y permanentes (Chaparro, 2005). La magnetización M se define por:

$$M = k * H \quad (4)$$

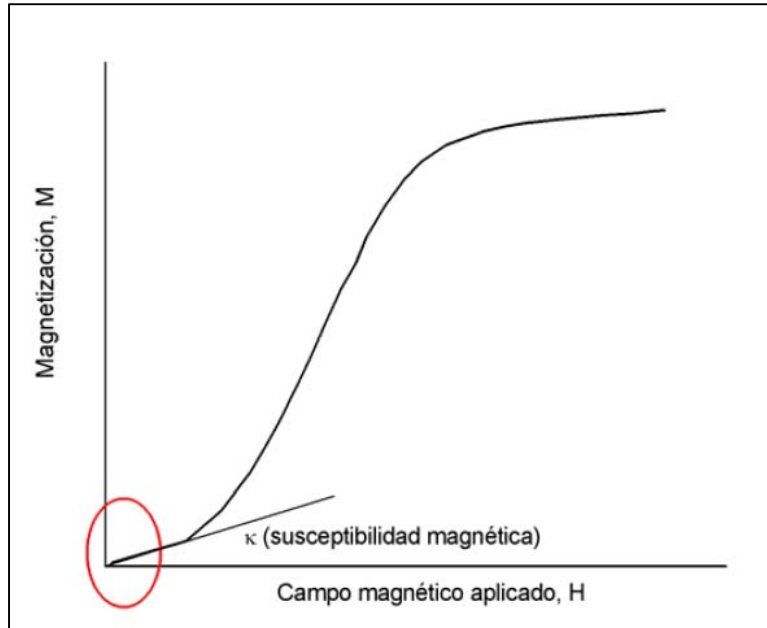
Siendo k, la susceptibilidad magnética. Si el campo magnético H aplicado es lo suficientemente pequeño en magnitud, en general  $H \sim 80 \text{ A/m}$ , también, asumiendo que no hay anisotropía en el medio: es posible establecer, a partir de (4), la siguiente relación lineal.

$$k = M/H \quad (5)$$

Siendo en este caso, k una cantidad escalar, susceptibilidad magnética volumétrica, adimensional. Este parámetro es la medida de la facilidad con que un material se magnetiza k y depende de los minerales magnéticos presentes, su concentración y características. La



medición con campos H pequeños es una forma no destructiva de medir las características magnéticas de una muestra, en este caso los procesos de magnetización son reversibles.



**Figura 8. Curva de adquisición de magnetización M en función de un campo magnético H aplicado. La zona marcada con rojo corresponde a procesos reversibles, siendo k la pendiente de la curva.**

Debe descartarse que la relación 4 describa tanto a granos magnéticos aislados como a conjuntos de ellos. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la susceptibilidad obtenida no corresponde a la susceptibilidad intrínseca ( $k_i$ ), sino la extrínseca, la cual constituye una respuesta global de los granos magnéticos presentes, que depende no solo de su concentración, sino también de su tamaño y su forma (elipsoidal o esférica). Esta última dependencia es descrita a través del factor de desmagnetización N; de acuerdo a Tarling y Hrouda (1993) la mayoría de muestras naturales conteniendo magnetita poseen  $N \sim 1/3$ , lo cual implica una simetría esférica. La susceptibilidad magnética intrínseca para cada grano se relaciona con la susceptibilidad magnética extrínseca ( $k$ ) a partir de:

$$k = \frac{k_i}{1 + N k_i} \quad (6)$$

En este trabajo la susceptibilidad  $k$  se midió usando el susceptibilímetro de Barrington y con un susceptibilímetro AGICO KLY-3 Kappabridge .

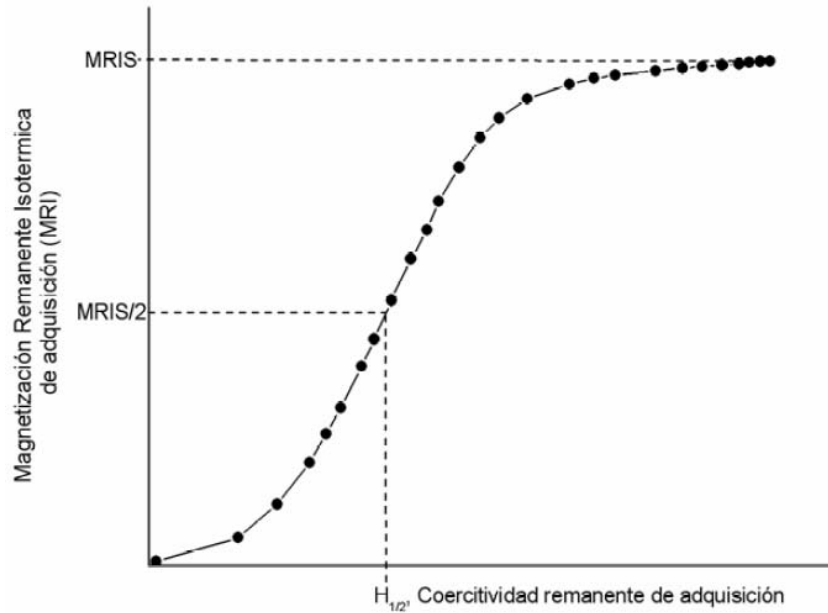
### 2.3.7 Magnetización remanente isotérmica (IRM)

Para comenzar a describir la magnetización de remanencia isotérmica es necesario describir que es la magnetización remanente. Al aplicar un campo magnético lo suficientemente alto, la muestra adquiere una magnetización de saturación  $M_s$ . Al remover este campo, la muestra adquiere una magnetización remanente de saturación  $M_{rs}$ , pero si la intensidad del campo magnético aplicado fue insuficiente la muestra sólo adquiere una magnetización remanente  $M_r$  (Evans, 2003).

La adquisición de remanencia isotérmica constituye una de las formas en que los materiales pueden adquirir una magnetización remanente. Este proceso se realiza sin la presencia de un campo alterno (AF). La inducción magnética se realiza por medio de un campo directo  $H$ . En el proceso de adquisición de IRM el campo  $H$  alcanza valores de 1-2,5 T, el cual es de 5 órdenes de magnitud mayor que el  $H_0$ . Este tipo de procesos induce magnetizaciones remanentes más intensas, así como, cambios más difíciles de revertir o eliminar que en los procesos anhistóricos.

En este tipo de estudios, una simple medición aporta escasa información magnética, no obstante, es posible obtener valiosa información a partir de distintas y detalladas etapas de magnetización. En dichas etapas, el campo  $H$  es variado en forma lenta y creciente, desde valores con unos pocos mT (~4 mT o 0.004 T) hasta valores altos (~2.5T), tal procedimiento, magnetizará secuencialmente los granos más blandos (ferromagnéticos), los de medio rango y finalmente los más duros (antiferromagnéticos) (Chaparro, 2005). El establecimiento de una orientación relativa de los dominios magnéticos constituyentes con el campo  $H$ , dependerá de la intensidad de este último y obviamente, de las características de los portadores magnéticos. Los mecanismos involucrados en la magnetización, son distintos para granos multidominio (MD) y para granos SD (Banerjee, 1981). Para los primeros, los mecanismos consisten en la traslación y rotación de las paredes de los dominios, en mayor proporción a medida que se aplican campos más altos. Mientras que para los granos SD, los mecanismos son rotaciones coherentes e incoherentes.

Este tipo de mediciones se representan en gráficos IRM ( $H$ ) conocidas como curvas de adquisición de IRM donde se aprecia la dependencia de la IRM con el campo  $H$  (figura 9).



**Figura 6. Curva de IRM de adquisición. Se presentan dos parámetros de interés, IRM de saturación (SIRM) y la coercitividad remanente de adquisición (H1/2).**

De acuerdo a Robertson y France (1994) estas curvas pueden ser modeladas con funciones log-Gaussianas cumulativas. Conocidas la media (coercitividad de adquisición media,  $H_{1/2}$ , la cual se define como el campo necesario para que la muestra alcance el 50% de su IRM de saturación (figura 2) y la desviación estándar (DP) de la distribución, es posible describir la IRM de adquisición como,

$$MRI(H) = \frac{MRIS}{DP\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{(\log H - \log H_{1/2})^2}{2(DP)^2}\right] d(\log H) \quad (7)$$

En general, la curva de adquisición de IRM de una muestra, conteniendo una población de minerales magnéticos, es muy bien descrita por la ecuación (7). Esto también es posible para muestras compuestas por más de una población de portadores magnéticos distintos, bien sean distintos minerales magnéticos o un mismo mineral magnético con distintas características. En este último caso, de acuerdo a Robertson y France (1994) y Stockhausen(1998) entre otros, la IRM (H) puede ser modelada por la suma de varios componentes en la ecuación (7), donde deberán utilizarse las características propias de cada componente i-ésima ( $SIRM_i, H_{1/2i}, DP_i$ ). Estos parámetros pueden ser difíciles de

inferir a partir de la curva de IRM de adquisición, por lo cual es necesario encontrar el gradiente de IRM ( $dIRM/dH$ ). La primera derivada de la IRM de adquisición y su aplicación para caracterizar distintos componentes magnéticos fue propuesto inicialmente por Robertson y France (1994). Esta idea fue estudiada y perfeccionada hasta la actualidad (por ej.: Stockhausen, 1998, Kruiver et al, 2001, Heslop et al, 2002) constituyendo un poderoso método para identificar la presencia de distintos materiales magnéticos en muestras naturales.

# Capítulo 3 Evaluación Magnética de Filtros TSP para Monitoreo de la Calidad del Aire

## 3.1 INTRODUCCION

Los métodos de magnetismo ambiental se han aplicado anteriormente para monitorear la contaminación del aire. Ya existen trabajos anteriores que aplican magnetismo ambiental a los filtros colectores de partículas (Muxworthy *et al*, 2001; Xie *et al*, 2001; Shu *et al*, 2001; Sagnotti *et al*, 2006), y otros en los que aprovechan materiales biológicos para capturar las partículas, tales como hojas de los árboles y líquenes ( por ejemplo, Böhm *et al*, 1998; Moreno *et al*, 2003; Chaparro *et al*, 2013). La investigación sobre la caracterización magnética de los filtros de aire es importante porque permite la comparación de la representación magnética con métodos de seguimiento convencionales, y se puede validar la aplicación de técnicas magnéticas en otros colectores pasivos tales como las hojas del árbol.

Por desgracia, todos los estudios anteriores se han llevado a cabo en las regiones de latitudes medias con climas templados relativamente húmedos. Shu *et al*. (2001) estudiaron la correlación entre partículas suspendidas totales atmosféricas y algunos parámetros magnéticos en la megalópolis de Shanghai. La aplicabilidad de su estudio en otras regiones puede ser, sin embargo, limitada por varias singularidades: El tamaño de la ciudad, Shanghai es una ciudad costera y es una región altamente industrializada por lo que la combustión de carbón es generalizada. Además, muchos de sus sitios de muestreo se encuentran cerca de un complejo de fabricación de acero. Estos autores reportan que las fases alta y baja coercitividad aparecen en proporción similar en muestras de polvo atmosférico, también con una alta contribución de partículas superparamagnéticas (SP).

Sagnotti *et al*. (2006) reportaron por primera vez una relación lineal empírica entre la susceptibilidad magnética y partículas  $<10\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ), aunque ellos obtuvieron una buena correlación sólo mediante la exclusión de los datos que se desvían de la media aritmética por más del 20%. Estos autores también reportan una diferencia significativa entre el otoño-

invierno y primavera-verano, meses que tienen una dependencia lineal de la susceptibilidad magnética con  $PM_{10}$ . Una contribución importante de su trabajo es un método para estimar el porcentaje de material no magnético derivado de fuentes lejanas.

Muxworthy *et al.* (2001) compararon las mediciones de remanencia magnéticas del polvo atmosférico, recogidos en las estaciones de monitoreo en la ciudad alemana de Munich, con la contaminación y los datos meteorológicos. En su estudio, se encontró que la variación de los parámetros magnéticos dependientes de concentración, es fuertemente afectada por las condiciones meteorológicas, mientras que la composición y el tamaño de grano mostraron una débil relación con los datos de contaminación. La Saturación remanente isothermal probó una correlación con la masa de las partículas. Es difícil, sin embargo, generalizar la validez de sus conclusiones porque  $PM_{10}$  se midió por absorción de rayos beta a caudal constante de aire que proporciona la materia en masa de partículas, en lugar de la masa por unidad de volumen (concentración); condiciones de muestreo típicas para determinar la concentración de partículas por unidad de volumen, requieren considerar variables meteorológicas como la humedad, la velocidad del viento integrada, y la temperatura. En cualquier caso, estos autores sugieren que la firma magnética puede estar influenciada por la tasa de dispersión de los contaminantes.

En México, los métodos magnéticos se han aplicado al estudio de la contaminación de la capa superior del suelo (por ejemplo, Aguilar Reyes *et al.* 2013), pero estos estudios carecen de validación mediante la comparación de los resultados de los proxies magnéticos con los resultados de las técnicas analíticas tradicionales. Los resultados de estudios realizados en latitudes medias, sitios templados húmedos no se pueden extrapolar a ciegas a las tierras altas de México, porque la mayor parte del país se encuentra en las zonas de climas áridos y estepas semi-desérticas, cinturones con escasa cobertura vegetal, una fuerte estacionalidad de la humedad y las precipitaciones, e inviernos relativamente suaves. Además, los aerosoles marítimos son una contribución insignificante a la materia de partículas. Querétaro, nuestro caso de estudio en las tierras altas de México, así como la mayor parte del centro de México, también se ve afectada por los vientos relativamente fuertes y una larga estación seca (hasta 8 meses).

En la presente investigación se comparan los resultados de los proxies magnéticos con los datos de contaminación de aire independientes para las mismas localidades de muestreo. Aquí se presentan los resultados de la caracterización magnética de partículas recogidas en los filtros de fibra de vidrio de sistemas de monitoreo Hi-Vol (Muestreador de Alto Volumen) distribuidos en la zona urbana de Santiago de Querétaro, México. Estos

filtros se habían utilizado anteriormente para la determinación de partículas suspendidas totales (TSP) y su composición química (Gasca, 2007), a pesar de que el TSP se recalculó aquí. Los datos magnéticos y analíticos combinados pueden ser útiles para probar si la susceptibilidad magnética se puede correlacionar con el TSP y puede ser utilizada como un indicador sustituto de las partículas de metales pesados en el aire y la contaminación atmosférica en general.

## **3.2 MATERIALES Y METODOS**

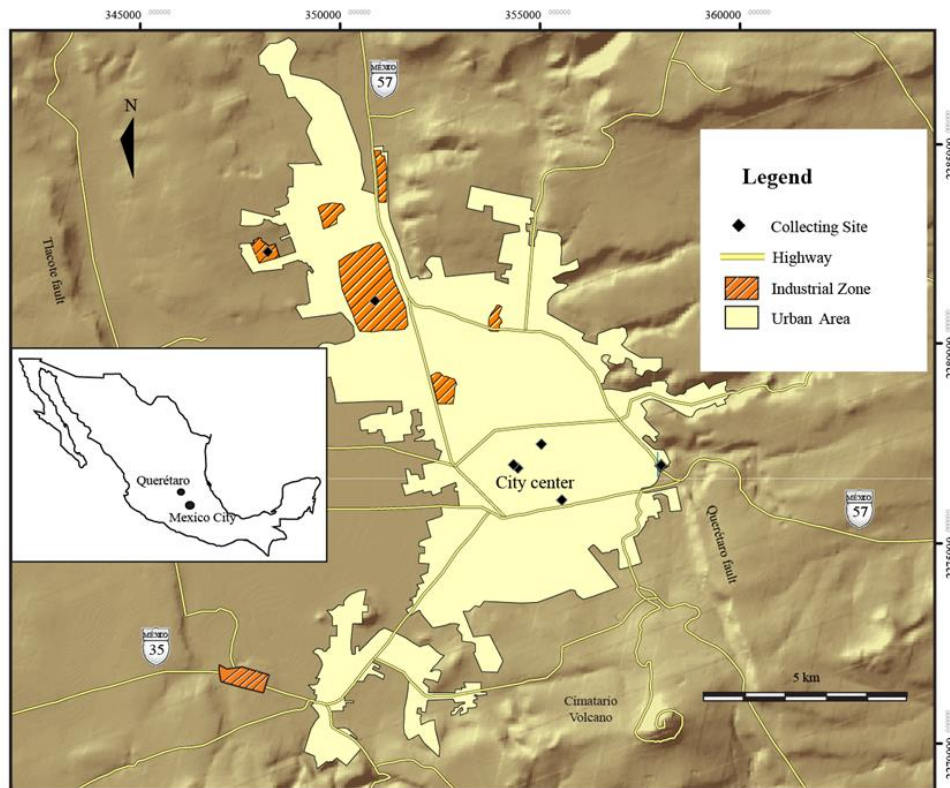
### **3.2.1 Área de Estudio**

La ciudad de Santiago de Querétaro, o Querétaro, para abreviar, es la capital del Estado de Querétaro de Arteaga. Se encuentra ubicado las tierras altas centrales volcánicas de México (20 ° 36 'N, 100 ° 24' W), aproximadamente a 1,820 msnm (INEGI, 2006). El área metropolitana ocupa unos 741 km<sup>2</sup>, la ciudad es sede de unos 800 mil habitantes, sin embargo los municipios vecinos aumentan la población de la zona urbana hasta aproximadamente un millón (SEDESU, 2011).

Con base en datos limitados, la principal causa de la contaminación del aire se ha atribuido a los automóviles y camiones de tráfico local, así como el tránsito de vehículos, se estima que alrededor del 75% de la contaminación proviene de fuentes móviles (INEGI, 2003). Gasca (2007) sugiere, que la principal fuente de partículas en el aire de la ciudad podría ser la industria local. En Querétaro las fuentes móviles de contaminación han aumentado significativamente en las últimas décadas. Cerca de 130,000 vehículos fueron registrados en el estado en 2003, y cerca de 304,000 en 2010 (INEGI, 2010). Para la ciudad, los vehículos registrados en 2010 alcanzaron 195,000 creciendo a una tasa anual de alrededor del 8% (INEGI, 2010). Esto implica que hay 284 vehículos por cada mil habitantes, una tasa alta, sin embargo es una cantidad típica de las ciudades de tamaño medio en México (PNUMA, 2008).

Los vehículos en tránsito también son fuente de contaminación. La ciudad también se encuentra en la intersección de dos de las vías más importantes de México. La autopista 57 acomoda la mayoría del tráfico norte-sur entre Ciudad de México y la frontera con EE.UU., que incluye también la ciudad de Monterrey. La autopista 35D dirige el tráfico en

dirección este-oeste entre la Ciudad de México, la región del Bajío y la costa del Pacífico. La ciudad también es sede de cinco parques industriales grandes (figura 10). La mayor parte de la industria es manufacturera. En orden de volumen de las industrias más importantes son autopartes, metalmecánica, alimentos y bebidas, construcción y aeroespacial.



**Figura 7. Ubicación de las estaciones de la red de monitoreo manual de la calidad del aire en la ciudad de Querétaro en un modelo digital de elevaciones. El mapa también muestra la distribución de las zonas industriales y las carreteras principales.**

La ciudad se encuentra en el extremo oriental del Bajío, una depresión tectónica de orientación E-W en la Faja Volcánica Transmexicana que alberga el sistema del río Lerma. Más específicamente, la ciudad se encuentra en una fosa tectónica producto de fallamiento normal Mioceno a Pleistoceno (figura 10). La geología local consiste principalmente en rocas volcánicas y volcanoclásticas. La ciudad está rodeada de grandes edificios volcánicos con rocas de composición intermedia a máfica. El volcán Cimatario es una estructura tipo escudo ya extinto y cercano a la ciudad formando montañas de menor importancia; se encuentra a 6 km al sur de la zona centro de la ciudad y su cima está casi a 2,400 m de



altitud. Al norte de la ciudad hay pequeños afloramientos de calizas cretácicas. La depresión del Bajío contiene un relleno de material volcánico, que junto a las rocas volcánicas han sido explotadas como fuente de materiales de construcción hasta el año 2000. Las antiguas canteras siguen siendo notables en el paisaje. La zona urbana está bordeada al oeste por los campos agrícolas, mientras que en el área del Cimatario, al sur se encuentra una reserva natural amenazada por la expansión urbana (figura 10).

La ciudad está situada al norte de la transición entre las tierras altas volcánicas relativamente húmedas y frías del cinturón volcánico del Pleistoceno y el desierto de Chihuahua caliente y seco en el norte. El ochenta por ciento de la precipitación en Querétaro cae entre mayo y septiembre, cuando los vientos del este tropicales se mueven hacia el Altiplano Mexicano. La precipitación total durante los meses de primavera e invierno es pequeña o insignificante. La precipitación media anual es baja, con un promedio de 570 mm (INEGI, 2012). Además, la región tiene un alto potencial de evaporación, especialmente en la estación seca (octubre- abril), dando lugar a una humedad relativa muy baja durante todo el año. La cobertura vegetal es también baja, compuesta principalmente de arbustos esteparios, cactus y freatofitas. Las intensidades y direcciones del viento son fuertemente estacionales, con velocidades medias mensuales de 4m/s durante todo el año. Los vientos son del E o N-E alrededor del 37% del año, y desde el SW, W o NW aproximadamente el 25 % del tiempo. Los meses de invierno pueden verse afectados por las masas de aire polar continental (los llamados " nortes ").

### **3.2.2 Muestras y Cálculo de TSP**

Los sistemas de monitoreo de la contaminación del aire se utilizaron en el año 2005 y 2006. Equipos TSP se instalan como parte de una red de estaciones de vigilancia (Red de Monitoreo Atmosférico, RMMA), operado por la Universidad Autónoma de Querétaro. La red ya no está operando, pero los filtros se almacenan para su uso futuro en el " Centro de Estudios Académicos Sobre Contaminación Ambiental " (CEACA). En el año 2005 la red contaba con 7 estaciones distribuidas dentro de la ciudad (figura 10):

- ❖ La estación #1, Félix Osores, se ubica en una zona habitacional, el equipo con el cual se obtuvieron las muestras se encuentra en el techo de los salones de clase de una escuela a una altitud de 2.5m.
- ❖ La estación #2, CONALEP, se ubica en una zona Industrial, el equipo con el cual se obtuvieron las muestras se encuentra en el techo de los salones de clase de la escuela a una altitud de 3m.
- ❖ La estación #3, R. Flores Magón, se ubica en el centro de la zona metropolitana, el equipo con el cual se obtuvieron las muestras se encuentra en el techo de los salones de clase de una escuela a una altitud de 2m.
- ❖ La estación #4, Nicolás Campa, se ubica en el centro de la ciudad, en una zona habitacional, el equipo con el cual se obtuvieron las muestras se encuentra en el techo de los salones de clase de una escuela a una altitud de 2.3m.
- ❖ La estación #5, CUDEC, se ubica en el centro de la ciudad, el equipo con el cual se obtuvieron las muestras se encuentra en el techo de los salones de clase de una escuela a una altitud de 2 m.
- ❖ La estación #6, Bellas artes, se ubica en el centro de la ciudad, el equipo con el cual se obtuvieron las muestras se encuentra en el techo de dicho edificio a una altitud de 2.5m.
- ❖ La estación #7, Colegio Washington, se ubica en las orillas de la ciudad, el equipo con el cual se obtuvieron las muestras se encuentra en el techo de los salones de clase de una escuela a una altitud de 2 m.

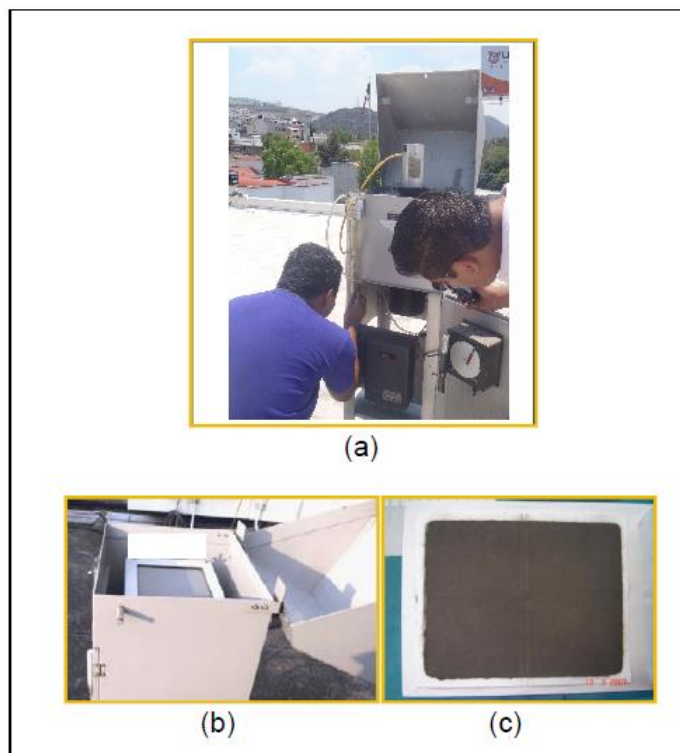
Los filtros fueron instalados en áreas con actividad industrial y el resto alrededor del centro de la ciudad. Los resultados se incluyen en el trabajo de tesis de Gasca (2007). Este estudio concluye explicando cómo los niveles de partículas suspendidas totales en la ciudad a veces exceden los niveles máximos permitidos tanto en las zonas industriales como en el centro de la ciudad. La norma establece un máximo de 210  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Secretaría de Salud, la norma federal de la NOM- 025- SSA1- 1993). Es cierto, TSP es muy general a diferencia de PM10 o PM2.5. Estos niveles máximos se superan durante la estación seca (diciembre-marzo), la presentación de los niveles por debajo de código para la estación lluviosa. Gasca (2007) sugiere, basado en el análisis de imágenes de SEM de partículas extraídas a partir de material, que la mayoría de las partículas en el aire están asociadas con actividades industriales transportadas por los vientos predominantes para el resto de la ciudad. Basa estas conclusiones en la morfología de las partículas así como en su composición. La red

RMMA detuvo su operación debido a los altos costos de operación y mantenimiento en 2006.

Los resultados de la RMMA indican que los niveles de contaminación del aire en la ciudad son moderados. Ciudades de alta contaminación a menudo reportan concentraciones de TSP superiores a 400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; los valores de Querétaro sólo superan unos 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en la estación seca. Por razones más débiles, el estudio anterior sugiere que la contaminación se genera principalmente en las zonas industriales y las partículas son dispersadas por los vientos predominantes, alcanzando así el centro de la ciudad.

Las muestras utilizadas en este estudio se obtuvieron de la instalación de almacenamiento del CEACA. Estos filtros de fibra de vidrio para monitoreo del aire son los que se procesaron utilizando la metodología descrita en la norma NOM- 035- SEMARNAT-1993 federal. Los filtros en los equipos Hi- Vol tienen el 99 % de eficiencia en la recaudación de 100  $\mu\text{m}$  a 0.3  $\mu\text{m}$ . El material original se secó a temperatura ambiente (25 °C) durante 24 horas. También se pesó antes y después del muestreo. Después del secado, las partículas totales se determinaron por diferencia gravimétrica teniendo en cuenta el peso inicial (ver figura 11).

Para el material utilizado, se determinó TSP utilizando un algoritmo que normaliza las condiciones en que se capturan las partículas en cada sitio que considera el volumen de aire que pasa a través del filtro es calculado bajo condiciones estándar corregidos para la temperatura, la presión atmosférica, operación de tiempo, la altura del filtro y la velocidad del viento, datos que fueron tomados de las estaciones meteorológicas de la Comisión Estatal del Agua (CEA = Comisión Estatal del Agua). Las TSP reportadas nos dicen la concentración de material particulado por unidad de volumen ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Para las muestras utilizadas en este estudio, las velocidades del viento varían entre 0 y 2,8 m/s para el día calmado y 2,8 y 5,8 m/s para los días de viento. Algunos de los filtros operados durante los días de lluvia (17 días) tuvieron la máxima precipitación de 19,3 mm, pero generalmente menos de 1 mm. Hay espacio para la incertidumbre en la contabilización de las precipitaciones, debido a que la lluvia en la ciudad es muy irregular, por lo general de corta duración y las estaciones de vigilancia de la contaminación carecen de datos meteorológicos. El criterio es considerar lluvias si la estación meteorológica más cercana al sitio de muestreo las reporte y que sean de al menos 3 mm de precipitación, pero esto no garantiza que llovió en todas zonas donde están las estaciones de monitoreo y mucho menos en toda la ciudad.



**Figura 8. a) Hi-vol, b) Lugar dónde se coloca el filtro de fibra de vidrio, c) Filtro de fibra de vidrio después de 24hrs de exposición a polvos atmosféricos.**

El material que utilizamos corresponde a las muestras recogidas semanales a partir del 08/2005 al 12/2005 y 08/2006, 12/2006, lo que representa cerca de dos meses en la temporada de lluvias y dos en la estación seca para cada año. Los filtros fueron donados por el CEACA, los cuales estaban almacenados en sus instalaciones. Un total de 80 muestras se dividieron en dos grupos para su análisis; esta división está diseñada para probar si la contribución de los vehículos o actividades industriales pueden ser aisladas. El grupo 1 es de las zonas industriales (dos sitios en el lado noroeste de la ciudad) y el grupo 2 es en el centro de la ciudad que incluye un sitio en el lado este de la ciudad cerca de una intersección de alto tráfico. Con el fin de evitar la contaminación de las muestras se colocaron en recipientes herméticos para su transportación al laboratorio de magnetismo y paleomagnetismo de rocas de la UNAM en el Centro de Geociencias y fueron almacenadas bajo condiciones de temperatura y humedad controladas como lo estaban en su lugar original de almacenamiento.

### 3.2.3 Técnicas Magnéticas

#### 3.2.3.1 Susceptibilidad Magnética

El equipo utilizado para las mediciones de susceptibilidad magnética de bajo campo de polvos atmosféricos depositados en filtros de fibra de vidrio fue un susceptibilímetro AGICO KLY-3 Kappabridge (figura 12). El Kappabridge consiste de un sistema de bobina pick-up conectado a una mini PC vía una interface RS-232. El equipo tiene un sistema de cero automático para compensar por la deriva térmica del bridge. La sensibilidad del KLY-3 es  $2 \times 10^{-8}$  SI, midiendo en el rango de 3 a 450 A/m. El tamaño de muestra elegido para medir la susceptibilidad es de  $56 \text{ cm}^2$  de área de filtro, la cual se le midió a un total de 80 filtros. Antes de comenzar a medir las muestras, se mide una muestra estandar de calibración y posteriormente se mide la susceptibilidad del porta mmuestras cuyo valor el equipo automaticamente resta a las muestras que va midiendo.



Figura 9. Susceptibilímetro KLY3 (Laboratorio de paleomagnetismo CGEO, UNAM).

La susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia se midió con un MFK1 Kappabridge AGICO en la Universidad de Dallas en Texas, utilizando frecuencias de 0,976, 3,9 y 15,6 kHz. La  $X_{FD}$  fue calculada como sugiere Hrouda (2011); nosotros mostramos valores promedios de  $X_{FD(1,4)}$  y  $X_{FD(1,16)}$ .

3.2.3.2 Ciclos de Histéresis, Curvas de Magnetización Remanente Isotérmica (IRM) de Adquisición y Curvas Backfield DC de la IRM de saturación.

Para los ciclos de histéresis magnética, se obtuvieron utilizando el equipo Princeton Measurements Corporation model Micromag 2900 vibrating. El funcionamiento básico de este aparato consiste en hacer vibrar una muestra en una región homogénea de un electroimán. El momento magnético genera una señal proporcional que se induce a bobinas adyacentes. Este aparato es producido por la compañía "Princeton Measurement Corporation" su sensibilidad es de  $5 \times 10^{-9} \text{ Am}^2$ . El campo máximo de inducción que alcanza es de 2.2 T El rango de temperaturas en el que puede trabajar es de 4.2 a 1000K. El equipo utiliza una muestra estándar para su calibración.

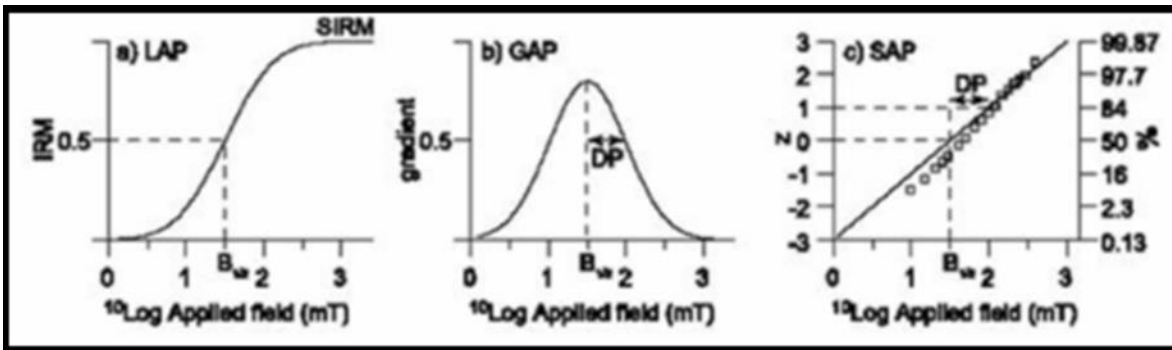
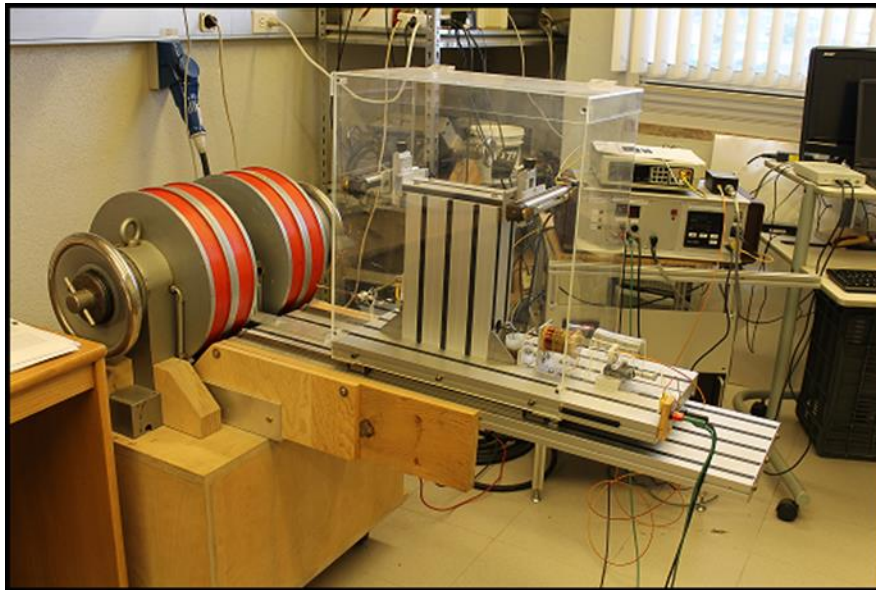


Figura 10. Análisis conjunto de curvas IRM (CLG, Krivier et al., 2001), curva IRM de adquisición lineal (LAP), su gradiente (GAP) y su adquisición estandarizada (SAP) utilizando distribuciones estadísticas conocidas.

Determinamos en nuestras muestras ciclos de histéresis, curvas de magnetización remanente isotérmica (IRM) de adquisición y curvas backfield DC de la IRM de saturación. Sólo se pudo utilizar una pequeña parte del filtro ( $9 \text{ mm}^2$ ), debido a las dimensiones del porta muestras del equipo. Se aplicó un campo máximo total de 1.8 T y después un campo inverso de -1.8T, todo a temperatura ambiente. A estas curvas se les realizó la sustracción de la contribución paramagnética obteniendo los siguientes parámetros magnetización de saturación ( $M_s$ ), magnetización remanente ( $M_r$ ), fuerza coercitiva ( $H_c$ ) y fuerza coercitiva remanente ( $H_{cr}$ ), los parámetros  $M_s$  y  $M_r$  fueron normalizados por la masa de la muestra. Posteriormente se modelaron las diferentes contribuciones a la IRM. Cuando se

espera la presencia de más de un mineral ferromagnético en las muestras deben utilizarse métodos alternativos de separación de fases magnéticas de acuerdo con sus coercitividads utilizando el método propuesto por Stockhausen en 1998 y desarrollado por Kruiver *et al.* en el 2001(figura 13).

### 3.2.3.3 Temperatura de Curie



**Figura 11. Balanza de Curie**

La temperatura de Curie, ayuda a definir la mineralogía magnética. Para su determinación se mide la variación de la magnetización inducida en un campo magnético intenso en función de la temperatura. Para este tipo de experimentos la balanza de Curie ha sido usada desde las primeras mediciones de magnetización, realizadas por Michael Faraday (1791-1867), Louis-Georges Gouy (1854-1926) y Pierre Curie (1859-1906)(Collison,1983). Este instrumento cuenta con un electroimán que genera un campo magnético y un horno que puede calentar la muestra hasta 700°C. Un sistema de posición del brazo para conocer el desplazamiento de la muestra mientras es calentada, una bobina compensadora entre el electroimán-muestra y el sistema de control de malla cerrada.

La medición de la magnetización se obtiene detectando la corriente a la bobina compensadora. El equipo cuenta con una muestra estándar de calibración. Para la adquisición de las curvas de termomagnéticas se utilizaron los polvos extraídos de 56 cm<sup>2</sup>

de los filtros, la extracción se hizo por arrastre de las partículas mediante alcohol etílico, la disolución se vertió en un vial de 1.5ml para luego evaporar y secar las partículas en un horno a una temperatura de 30°C durante 12 hr hasta la evaporación total del alcohol, las partículas extraídas se colocaron directamente sobre un porta muestras del equipo. Las curvas termomagnéticas para muestras de filtros representativos se obtuvieron con una Balanza de Curie (figura 14) del laboratorio de Geociencias, en un campo de 0,4 T a velocidades de enfriamiento y de calentamiento de 30-40 ° C min<sup>-1</sup>.

### 3.2.4 Técnicas No Magnéticas

#### 3.2.4.1 SEM

La caracterización de las partículas fue en una pequeña zona de un filtro mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), solamente muestras conductoras pueden ser observadas en el SEM, por esta razón las muestras no conductoras deben recubrirse con una capa de oro o carbón conductor, para el microanálisis químico.

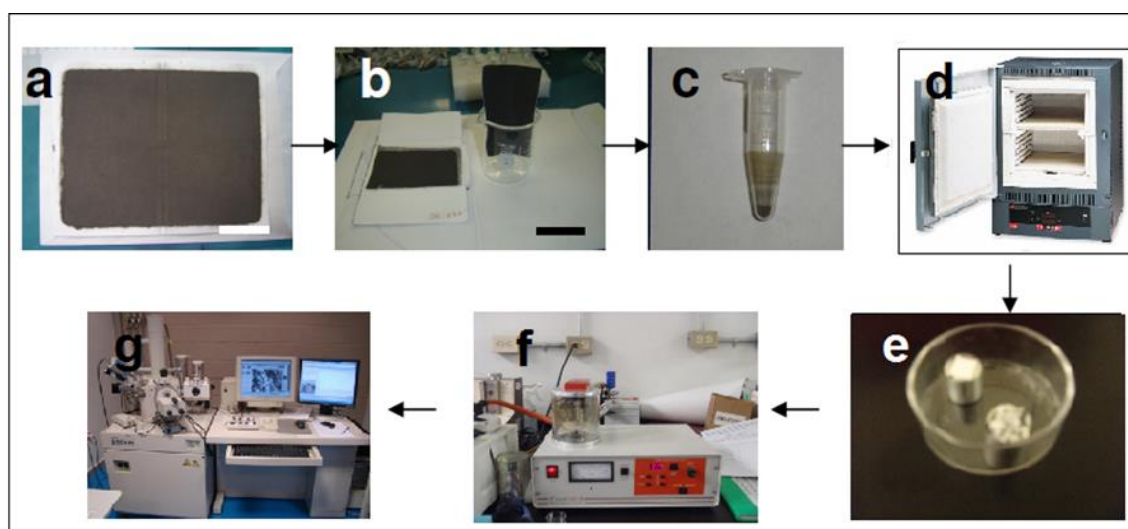


Figura 12. Diagrama esquemático de la preparación de muestras.



El filtro de TSP (figura 15a), se cortó  $\frac{1}{4}$  del mismo, el cual fue colocado de forma vertical dentro de un vaso de precipitados. Las partículas en el filtro se arrastraron con alcohol etílico (figura 15b). La suspensión resultante se colocó en viales Eppendorf (figura 15c), en donde sedimentaron, para luego evaporar y secar las partículas en un horno a una temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$  durante 12 hr (figura 15d). Las partículas se montaron directamente sobre un porta muestra de aluminio, previamente cubierto con una película de carbón conductor y adhesivo en ambas caras, en cuya superficie se fijaron las partículas (figura 15e). El montaje directo tuvo la finalidad de no alterar la morfología de las partículas. Finalmente las partículas se recubrieron con carbón mediante un equipo Spi-Carbon Coater (figura 15f) con la finalidad de dar conductividad a las muestras. Finalmente las partículas se identificaron utilizando un microscopio electrónico de barrido Phillips XL30 (SEM), acoplado a un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía (EDS) EDAX modelo DX4, con un haz de análisis de alrededor de 20 micras y un límite de detección de 0,5 % para identificar partículas con características de tipo antrópico. Este instrumento está alojado en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (UNAM, Campus Juriquilla).

#### 3.2.4.2 RAMAN



**Figura 13. Espectrómetro de RAMAN ubicado en el laboratorio de propiedades ópticas en CINVESTAV, Querétaro.**

Los óxidos de hierro se identificaron adicionalmente utilizando espectroscopia Raman en el CINVESTAV, Querétaro. El filtro de TSP (figura a), se cortó  $\frac{1}{4}$  del mismo, las partículas caracterizadas se extrajeron con un imán NdFe, colocando un papel cera y haciendo pasar el imán por debajo de él filtro, el imán fue arrastrando las partículas hasta que se concentraron. El concentrado de partículas fue analizado usando un microscopio óptico Olympus BX40, con un objetivo 50X. El microscopio está acoplado a un modelo de espectrómetro de Raman Dilor LabRAM II. Se utilizaron las siguientes condiciones de trabajo: un láser de He-Ne de 632,8 nm a 20 MW, con un filtro de densidad neutra que atenúa el poder oso láser a 10 mW . Se utilizó un punto de  $2\mu\text{m}$  y una rejilla de difracción de 1800g/mm. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Para la interpretación, los espectros característicos de las normas de hematita, magnetita, magemita y goetita se compararon con los espectros obtenidos para las partículas extraídas.

## **3.3 Resultados**

### **3.3.1 Propiedades magnéticas**

La susceptibilidad magnética de bajo campo ( $\kappa$ ) de los filtros es relativamente baja, varía entre aproximadamente 1 y  $16 \cdot 10^{-6}$  unidades SI. El instrumento utilizado asume que son muestras de un volumen estándar de  $10 \text{ cm}^3$ , mientras que se utilizó un área estándar de  $56 \text{ cm}^2$  para todas las muestras, por lo que los valores de susceptibilidad son relativos y no absolutos, y, de todos modos, comparables individualmente. Con el fin de garantizar la fiabilidad de estos valores, se tuvo especial cuidado para asegurar que el soporte de la muestra de acrílico utilizado en las mediciones era limpio y su contribución diamagnética de fondo fue compensada. Hemos probado la reproducibilidad mediante la repetición de cada medición tres o, a veces, cuatro veces y promediando los resultados. Las mediciones repetidas de la misma muestra son generalmente dentro del 2% del valor de la otra. No se realizó ningún intento de corregir la susceptibilidad magnética de la contribución

paramagnética del filtro (fibra de vidrio) porque se determinó que esta contribución es relativamente pequeña ( $\sim 2 \times 10^{-7}$ ) y similar en varias muestras de filtros limpios. La Figura 17a muestra la correlación entre la susceptibilidad magnética y el parámetro elegido para la calidad del aire, TSP.

Se ajustó a todos los datos una regresión lineal, con una correlación estadísticamente significativa ( $r = 0.928$ ,  $p < 0.01$ ). El conjunto completo de datos incluye valores de sensibilidad y TSP para muestras de todas las estaciones de monitoreo, con un mínimo de 6 muestras para cada estación por un total de 82 muestras, cada una es un acumulado del filtro utilizado para monitorear la contaminación durante 24 horas. Un gráfico similar de  $IRM_{IT}$  vs TSP (Figura 17b) para un subconjunto de filtros analizados no muestra una buena correlación tales, con  $R = 0.745$ . El subgrupo de 50 muestras no incluye las de todas las estaciones, tanto del centro y zonas industriales que cubren casi toda la gama de variación del parámetro TSP, pero fueron seleccionadas debido a que contienen un registro más completo. Por lo tanto, los valores de sensibilidad más altos se correlacionan con éxito a los valores de TSP más altos, pero la calidad de correlación entre IRM y TSP es peor.

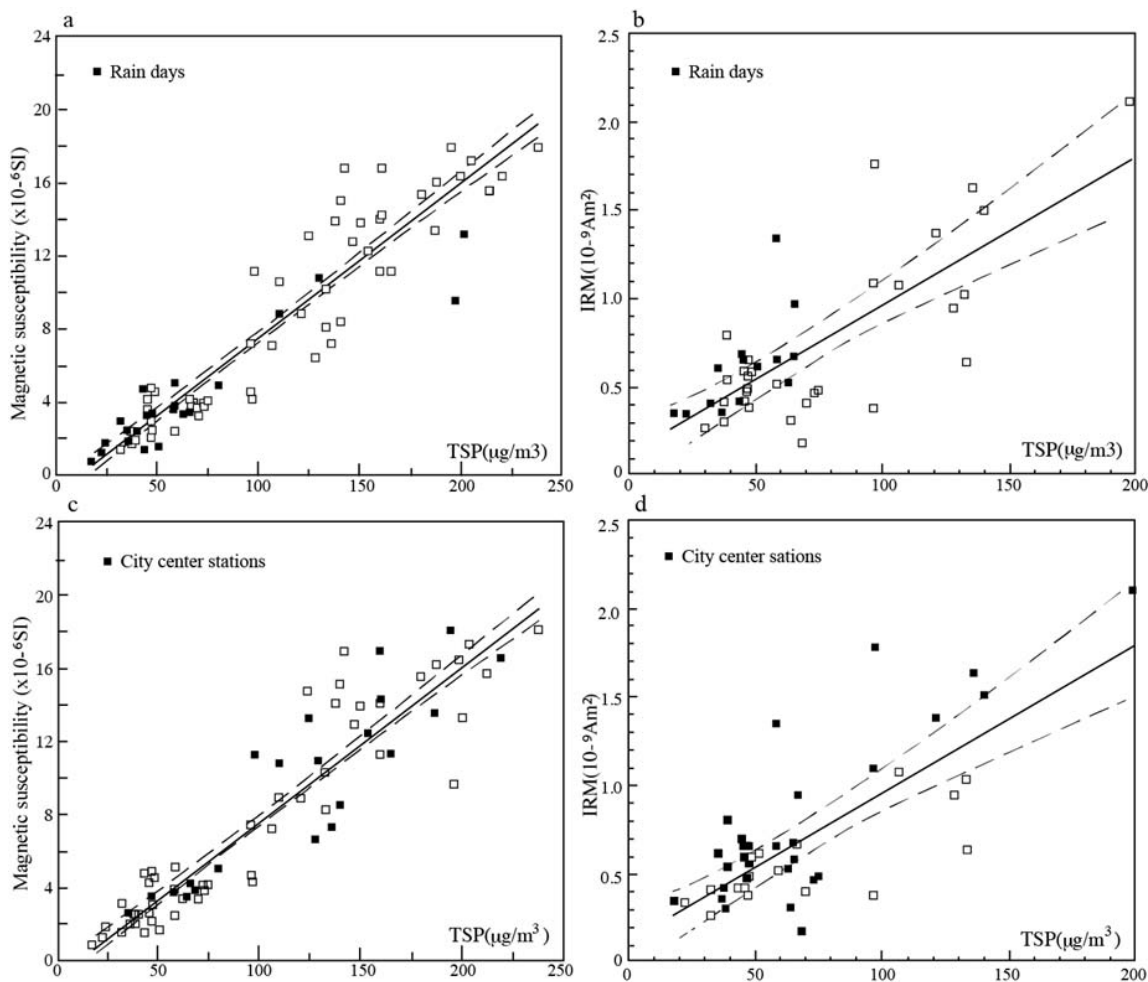
En la regresión lineal de los datos que se muestra en la Figura 17, también se calculó el ajuste para muestras correspondientes en días con y sin lluvia (figura 17 a-b). Los ajustes son similares: la pendiente de los datos de días de lluvia es de 0.060 y para los sin lluvia es de 0.089, aunque los coeficientes de correlación son indistinguibles ( $R \sim 0.93$ ). En ambos ajustes se incluye la región de confianza de la línea de regresión de la serie de datos completa. En el análisis de los subconjuntos, sin embargo, se observa que la media de los valores  $M_s$ , TSP,  $k$ , y la magnetización de saturación son más altos durante los días de lluvia (véase el apéndice 1). Para los días de lluvia TSP oscila aproximadamente entre 30 y 285  $mg/m^3$ , mientras que para los días sin lluvia oscilan entre 20 y 200  $mg/m^3$ . Además, durante los días de lluvia la correlación entre  $k$  y TSP disminuye: de  $R=0.93$  (sin lluvia) a  $R=0.75$  (lluvia), y la correlación entre la  $M_s$  y TSP aumenta de  $R=0.57$  (sin lluvia) a  $R=0.75$  (lluvia). Algo similar ocurre cuando se consideran los efectos del viento, utilizamos la Escala de Beaufort (es una medida empírica para la intensidad del viento), para los días de calma la correlación entre  $k$  y TSP es  $R = 0.95$  y para los días de viento  $R = 0.86$ . Además, los datos arrojan que acerca de  $k$  y  $M_s$  su correlación es mejor durante los días de viento que durante los días de calma (Apéndice 1). También se comparó el ajuste de regresión para los datos correspondientes al centro de la ciudad con los de la zona industrial y se encontraron diferencias significativas (figura 17b), a excepción de IRM. TSP está mejor

correlacionada con IRM para sitios en el centro de la ciudad ( $R^2 = 0.78$ ) que para los sitios en el área industrial ( $R^2 = 0.46$ ).

Se calculó el coeficiente de Pearson y el valor de  $p$  para todas las propiedades magnéticas y físicas medidas, los datos se resumen en una matriz de correlación (véase el apéndice 1). Observamos, por ejemplo, una correlación estadísticamente significativa ( $R=0.595$ ,  $p < 0.01$ ) entre TSP y el parámetro de histéresis  $M_s$ , pero no entre TSP y  $M_r$ . El parámetro de histéresis  $H_c$  correlaciona con TSP para los días de viento, pero no para los días de calma.

La dependencia de la frecuencia para la susceptibilidad magnética observada en un subgrupo de 20 muestras de filtros seleccionados es alta. Para  $X_{FD}$  (1.4) se encontró un rango aproximadamente entre 2.1% y 12%, y entre 3.2% y 9.7% para  $X_{FD}$  (1.16) con una  $X_{FDmedia}$ (1.16) de aproximadamente 5.5%. Se puede notar la presencia de partículas SP también mediante la medición de la variación temporal a corto plazo de SIRM (Worm, 1999). La SIRM en una pequeña colección de muestras analizadas decae 4% a 8% en aproximadamente 100s.

Curvas de histéresis para el centro de la ciudad (Fig. 18a y 18d) y zonas industriales (Fig. 18b y 18c) son similares, siendo las curvas relativamente estrechas con valores  $H_c$  van entre 6 y 8 mT. Estos valores son típicos de partículas ferromagnéticas (sensu lato) baja coercitividad (O'Reilly, 1984). No hay diferencias significativas en la forma de los bucles de las zonas centrales e industriales. Las muestras casi alcanzan la saturación de los campos superiores a 0.6 T, bajo un campo máximo aplicado de 1.8 T, una fase de alta coercitividad está presente en las muestras, tanto del centro de la ciudad como del parque industrial. Esta contribución varía en la misma estación durante diferentes días, no como resultado de las variaciones estacionales de la precipitación, probablemente debido a los cambios en la intensidad o dirección del viento. Contribuciones más altas de hematita parecen estar relacionados a los prevalecientes vientos del oeste.



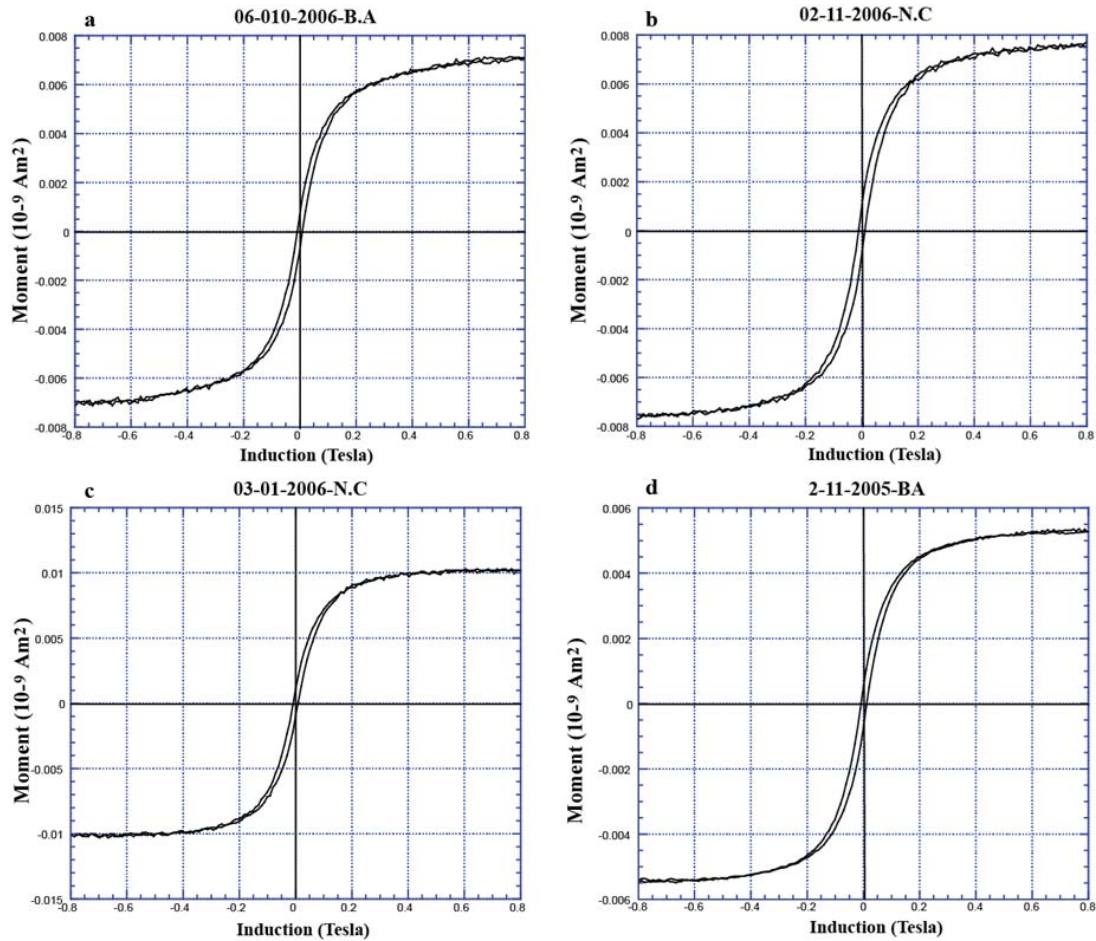
**Figura 14. (a-b) Correlación entre la susceptibilidad magnética y TSP para los filtros utilizados en las estaciones de la figura 10, los datos distintivos para (a) los días de lluvia marcados con los cuadros negros y días sin lluvia marcados con cuadros blancos (c) zona industrial marcada con cuadros blancos y centro de la ciudad marcada con cuadros blancos. La línea de color negro corresponde con el ajuste lineal y las líneas de puntos negros corresponden a noventa y cinco por ciento de confianza. (b-d) Correlación entre IRM y Partículas Suspendidas Totales para los mismos filtros. La línea de color negro corresponde con el ajuste lineal y las líneas de puntos negros corresponden a noventa y cinco por ciento de confianza. (b) Distingue días con lluvia o sin lluvia, mientras (d) distingue los datos para estaciones en el centro de la ciudad o zonas industriales.**

Las propiedades globales de histéresis de los polvos de filtros se resumen en la figura 19 en una gráfica Day (Day et al., 1977). Todas las muestras caen dentro del campo de PSD de los trazos originales del gráfico de Day, con una gama relativamente amplia de valores  $H_{cr}/H_c$  de 2.8 a 5.1 y una estrecha variación  $M_{rs}/M_s$  en un rango aproximadamente 0.08 y 0.1. Las muestras caen dentro de la región de mezclas bimodales de las poblaciones

de granos con tamaños muy diferentes, y los parámetros de histéresis a la derecha (en el diagrama) de las mezclas lineales SD + MD de Dunlop (2002a). Las muestras caen dentro de la curva de mezcla 3 de los granos de SD + MD de Dunlop (2002b) similares a algunos de los materiales cerámicos de la meseta de Huangtu en el oeste de China (Meng et al., 1997), donde tanto los cerámicos como nuestras muestras están desplazadas hacia la región SD + SP con respecto a las mezclas SD - MD en la región de mayor coercitividad.

No hay diferencias evidentes entre la histéresis de los polvos del centro de la ciudad y la zona industrial. Encontramos sólo sutiles diferencias entre las muestras colectadas durante los días de lluvia y los sin lluvia; en promedio, los días de lluvia muestran cocientes Hcr/Hc ligeramente más altos, además los valores de Hcr son en promedio más altos en esos días para estos datos (Apéndice 1). Para las velocidades de viento tampoco encontramos diferencias significativas entre las muestras colectadas durante los días con viento (velocidad media del viento >2 m/s) y días de calma. Se encontró, sin embargo, que las muestras con la mayor susceptibilidad magnética ( $k > 8 \times 10^{-6}$  SI, que corresponden a sitios con días que tienen valores más altos TSP) tienden a ocupar la región de la gráfica de Day que se puede interpretar también como una mezcla de magnetita de dominio sencillo y multi-dominio (aproximadamente 80% MD), sin embargo las proporciones de histéresis son de radios Hcr/Hc mayores que el resto de las muestras, lo que sugiere que puede ser explicado por una mezcla de partículas PSD con contribuciones variables de partículas SP. Estos resultados parecen ser comparables por ejemplo con los de Sagnotti *et al.* (2009), aunque el material magnético particulado reportado en Roma parece tener una mayor contribución de partículas SD y SP, siendo el resultado contrario a lo observado por Gorka-Kostrubiec *et al.* (2012), donde estos autores reportan valores más altos de Hcr/Hc y Mrs/Ms para susceptibilidades bajas.

Mostramos también varias curvas de adquisición de IRM para muestras de ambas áreas que fueron modeladas según Kruiver et al. (2001), las curvas muestran una distribución logarítmica normal de partículas con diferente coercitividad, contribuyendo a la IRM. La distribución es caracterizada por los valores B1/2 (el campo en el que la mitad de la SIRM se alcanza, es decir: la adquisición de la coercitividad remanente; B1/2 está relacionada con la coercitividad Hcr, pero de acuerdo a Dankers (1981), la B1/2 es superior por un factor de alrededor de 1.5 para la mayoría de los minerales) y DP (el llamado parámetro de dispersión que es igual a una desviación estándar de la distribución logarítmica). Los resultados típicos para la zona industrial (Figura 20 a-b) y el centro de la ciudad (Figura 20 c-d) muestran diferencias sutiles, pero notables.



**Figura 15. Curvas de histéresis características, corregidas por las contribuciones paramagnéticas y diamagnéticas para muestras de sitios de monitoreo en el centro de la ciudad (a, d) y la zona industrial (b, c).**

En la zona centro de la ciudad, las muestras presentan una pequeña contribución de una fase de alta coercitividad ( $B_{1/2} > 100$  mT), generalmente menos del 10 %. El resto de la IRM se puede modelar con componentes de baja y moderada coercitividad, pero está dominado por la componente de moderada coercitividad con un parámetro de dispersión relativamente estrecho ( $B_{1/2} \sim 40$  mT, y  $DP \sim 0.30$ ).

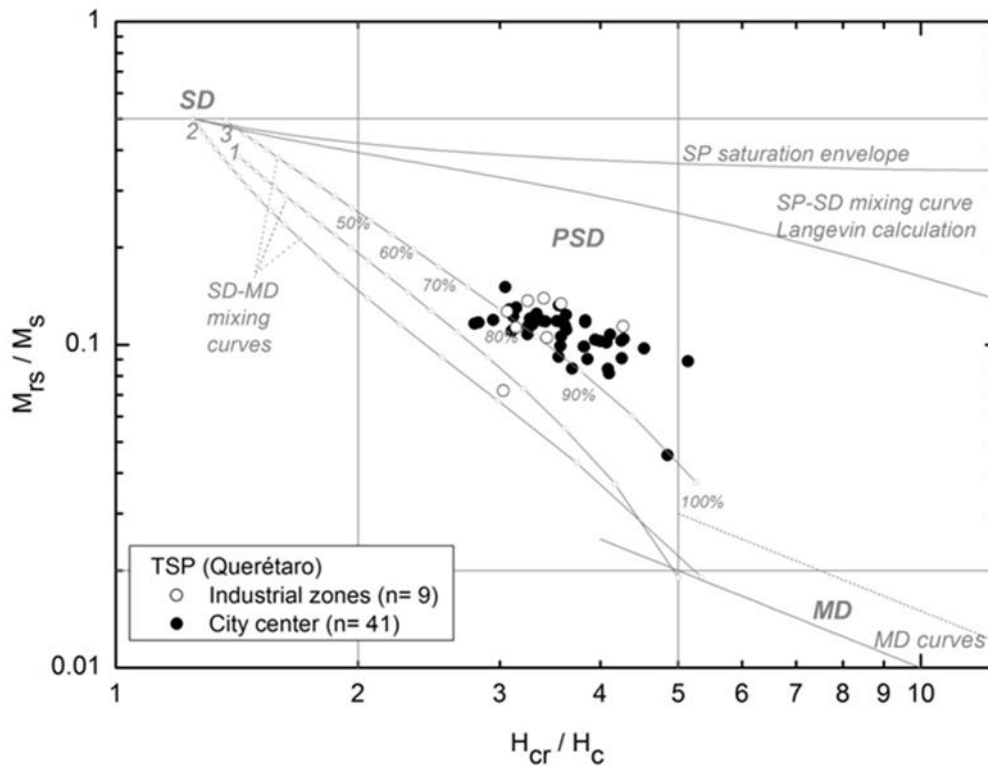


Figura 16. Gráfica Day (Day *et al.* 1977) modificada después por Dunlop (2002) para mostrar las líneas de mezclado teóricas del SD + MD y partículas SD + SP de datos que pertenecen a muestras de filtros en la zona industrial y el centro de la ciudad.

Las muestras de la zona industrial muestran una mayor contribución de la componente de alta coercitividad ( $B_{1/2} > 100$  mT), que a menudo llega a alrededor de 40% y es generalmente de mayor coercitividad que en los sitios del centro. Componentes de baja y moderada coercitividad en las muestras de las zonas industriales son comparables en  $B_{1/2}$  y DP a las muestras del centro de la ciudad.

Las curvas termomagnéticas indican una fase dominante, con una temperatura de Curie cerca de  $\sim 575$  °C, la temperatura de Curie de la magnetita casi pura. Las curvas contienen información adicional, pero la interpretación es un tanto ambigua. Las curvas termomagnéticas de extractos magnéticos de la zona industrial no son reversibles, con momentos magnéticos más bajos en el segmento de enfriamiento de la curva que indica la destrucción progresiva de una fase magnética posiblemente a través de la oxidación. Hay un indicio de una fase magnética con una temperatura de Curie cerca de 270 °C, con una



inflexión visible tanto en las curvas de calentamiento y enfriamiento, con lo que la temperatura es consistente con las aportaciones de titanomagnetita (ver figura 21a).

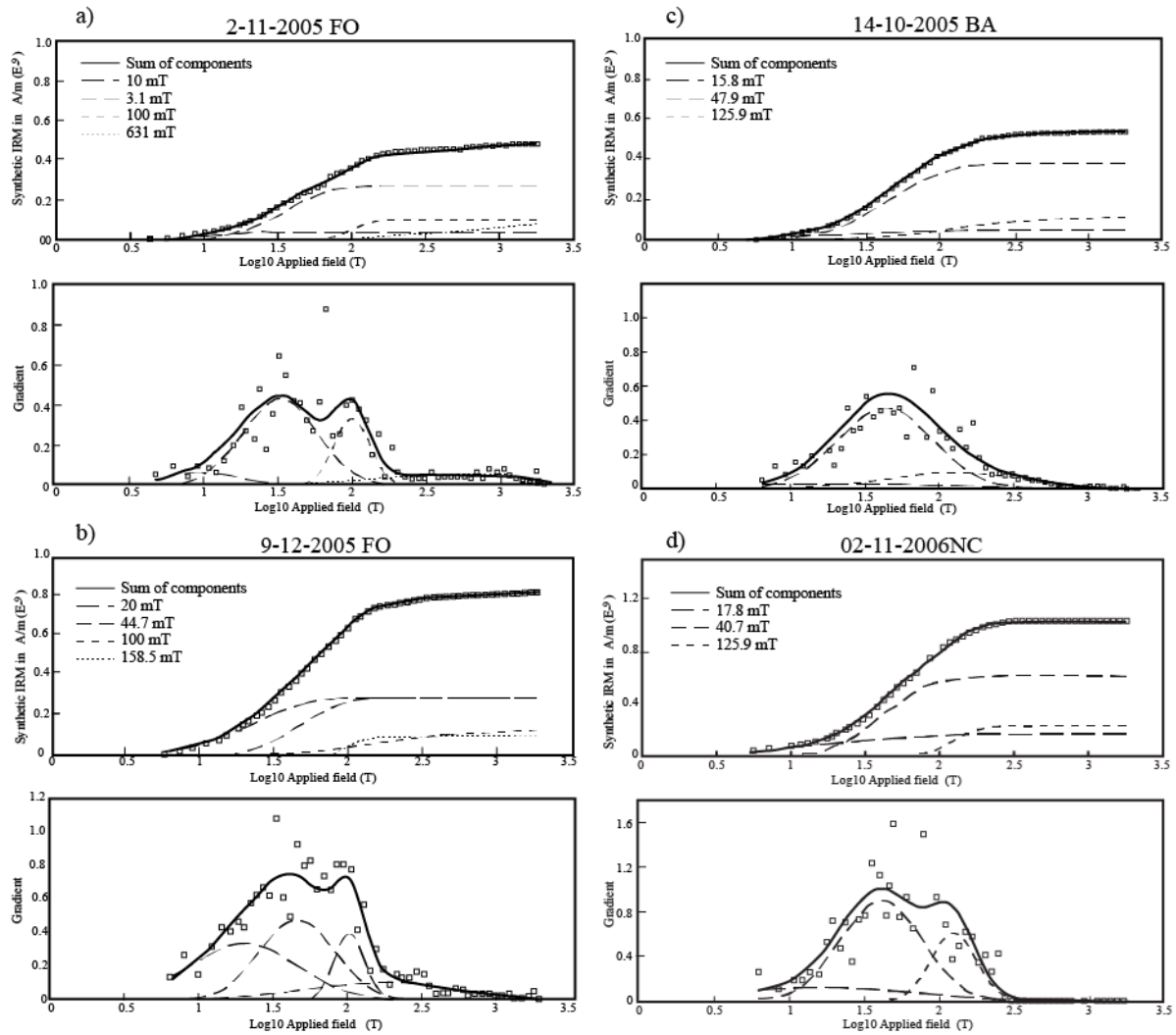
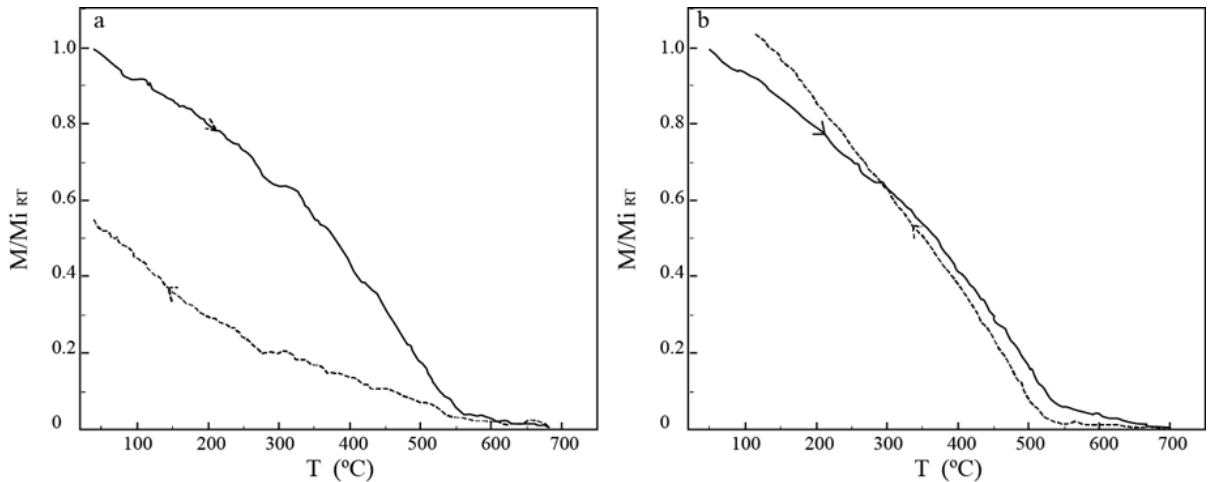


Figura 17. Análisis de componentes IRM (Kruiver *et al.* 2001) para muestras de la zona industrial (a, b), donde se muestra la curva de adquisición lineal y su pendiente, en el centro de la ciudad (c, d). También se pone de manifiesto la B1/2 de los componentes modelados de la IRM, además que DP y la contribución de cada componente puede ser estimado en el gráfico.



**Figura 18. Curvas termomagnéticas características para filtros TSP, que muestra temperaturas de Curie cercanas a la de la magnetita. Las unidades son arbitrarias,  $M / M_i$  indica la magnetización relativa en comparación con la inicial. (a) Es una muestra de la zona industrial y (b) una del centro de la ciudad.**

En la figura 21b, que pertenece a la curva termomagnética característica de la zona centro, también hay un indicio de una pequeña componente con una temperatura de Curie de aproximadamente 680 °C que apunta a la presencia de hematita, aunque el campo utilizado durante el experimento (0.4T) puede no activar todos los granos de hematita. Las curvas termomagnéticas son un poco ruidosas debido a la masa y al bajo momento magnético, pero las partículas de titanomagnetita fueron efectivamente observadas con el SEM. Las muestras del centro de la ciudad también son no reversibles al igual que en la zona industrial, sin embargo, las rutas trazadas de calentamiento y enfriamiento son más cercanas entre ellas que en la zona industrial. La diferencia más notable observada entre ambas áreas es un ligero aumento de momento magnético durante el enfriamiento en los sitios del centro, esto es sugerente de presencia de maghemita que transforma a temperaturas alrededor de 300-400 °C.

Se presentan a continuación los resultados de los espectros Raman realizados donde se pudo identificar en los filtros partículas de magnetita, hematita, goetita y maghemita (figura 22), estos espectros se realizaron con el fin de que apoyaran a las interpretaciones de las curvas termomagnéticas.

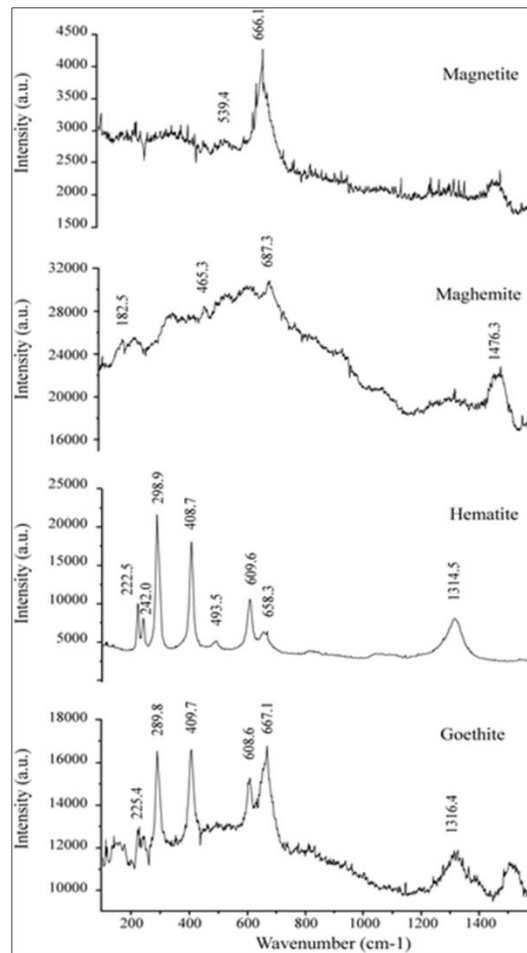


Figura 19. Espectros Raman de las muestras identificadas como magnetita, hematita, goethita y maghemita.

### 3.3.2 Microscopía Electrónica

Se analizaron un total de 50 muestras de filtros en el SEM. De éstas, 32 corresponden al centro de la ciudad; y 18, a la zona industrial. Se analizaron y clasificaron alrededor de 750 partículas, 270 de la zona industrial y 480 del centro de la ciudad. Las partículas se clasifican en función de su morfología y composición, en natural o antropogénico. Las partículas naturales son generalmente más irregulares y su composición puede ser reconocida como material lítico (silicatos en su mayoría). Las partículas de metal que son aleaciones generalmente son de origen antropogénico, excepto Fe y óxidos de Titanio, que también son componentes comunes de rocas y suelos, por lo

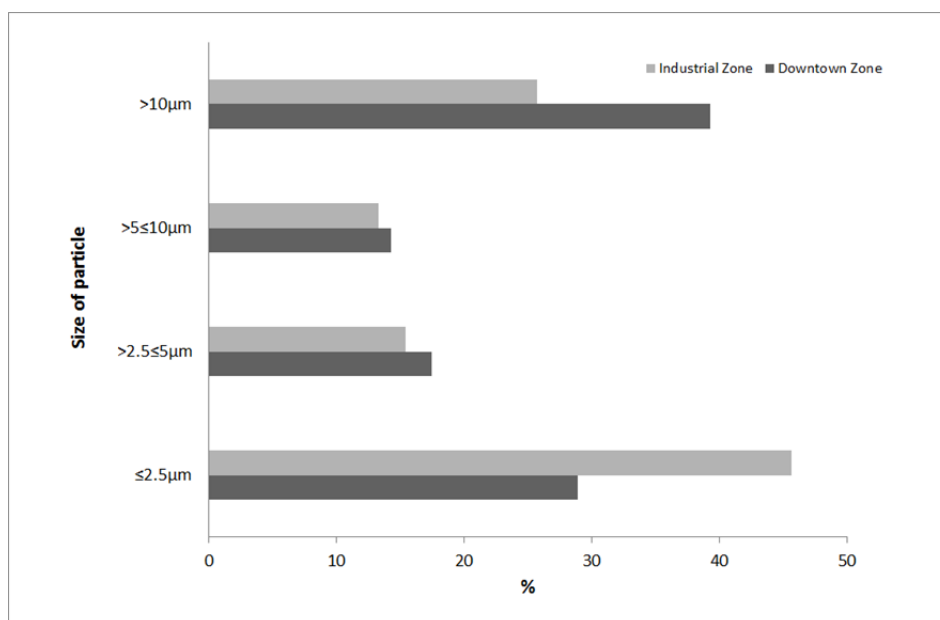
tanto, pueden ser de origen natural o antropogénico, debido a esto es muy importante que estas partículas sean caracterizadas. La mayor parte de las poblaciones de partículas antropogénicas en Querétaro son similares en el centro de la ciudad y las zonas industriales (figura 24). La mayor parte de las partículas observadas tienen tamaños de grano  $<10\mu\text{m}$ , 74.3 % para el área industrial y el 60.7 % para el centro de la ciudad (figura 23). De estas partículas, el número de partículas  $<2.5$  micras es aproximadamente un 45% en el área industrial y de  $\sim 29\%$  en el centro de la ciudad. En general, las partículas de metales pesados son más abundantes en la zona industrial a excepción de las partículas ricas en Fe. Partículas esféricas de Cu son las partículas más abundantes en áreas industriales (figura 2.4.7), que se producen en forma de sulfuros de Cu o partículas esféricas casi puras. Estas son relativamente más abundantes en la zona industrial que en el centro de la ciudad. C, S, V y Ni se encuentran en partículas generalmente  $>10$  micras en ambas áreas (figura 23). Las partículas ricas en elemental C muestran la mayor abundancia relativa en la zona centro de la ciudad ( $\sim 25\%$ , frente al  $18\%$  en el área industrial). Las partículas de C las dividimos en dos clases. La primera se asocia con S, con restos de V y Ni; la segunda es de casi puro C. Por otro lado, las partículas de carbono elementales son pequeñas ( $< 2.5 \mu\text{m}$ ) en la zona industrial, el tamaño de estas partículas es más variable en el centro de la ciudad.

Las partículas de Ba son comunes en ambas áreas, con abundancia relativa de  $\sim 18$  y el  $15\%$  en la zona industrial y el centro de la ciudad, respectivamente. Se identificaron partículas de barita ( $\text{BaSO}_4$ ), así como partículas de carbonato de Ba. Partículas de Ba son típicamente  $<2.5$  micras, los tamaños dominantes más pequeños de estas partículas se encuentran en la zona centro. Aunque el Ba puede ocurrir de forma natural, no hay fuentes de Ba naturales dentro de la ciudad o sus alrededores.

Las partículas identificadas que contienen Fe representan el  $14.3$  y el  $30.2\%$  de la abundancia relativa en las zonas industriales y centro de la ciudad, respectivamente. Hemos observado partículas esféricas de Fe-S, en ocasiones asociadas con Cr y Ni. Se observan también partículas portadoras de Fe como aleaciones con zinc, así como partículas de Fe-S de forma irregular e irregulares de Fe-S asociadas con Cr-Ni. Las partículas ricas en Fe con un tamaño de grano  $<2.5$  micras muestran mayor abundancia relativa en el centro de la ciudad que en las zonas industriales (figura 23).

Las partículas de Zn y Pb también son evidentes, lo que representa el  $10.9\%$  de las partículas de origen antrópico en la zona industrial y alrededor del  $5\%$  en el centro de la ciudad. El Zn presente es redondeado, acicular, y las partículas de Zn-O esféricas, la

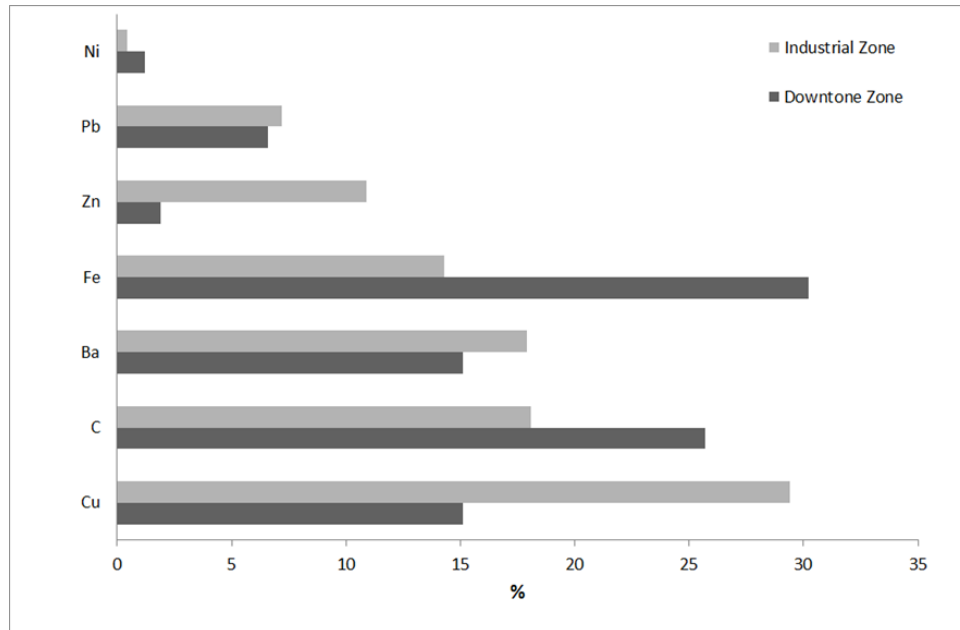
mayoría de ellas son <2.5 micras (figura 23) encontrando este tamaño pequeño de partícula comúnmente en el centro de la ciudad. Las partículas portadoras de Pb representan el 7.2% y el 6.6% de las partículas totales analizadas en las zonas industriales y centro, respectivamente. El Pb se produce como sulfuro y, de vez en cuando, óxido en forma irregular. Una población muy pequeña de partículas Pb corresponde a partículas esféricas Pb-SO y partículas de Pb-Cu-Fe. Las partículas de Pb de forma irregular pueden estar asociadas con SO, S, Sn, Sb, Cu, Cr, y Fe. Estas partículas son predominantemente <2.5 micras, en ambas zonas.



**Figura 20. Gráfico de barras de la distribución de tamaño de grano (porcentajes) de las partículas clasificadas de origen antrópico en las zonas industriales y centro de la ciudad de Querétaro, identificadas a partir del análisis SEM.**

Otras partículas menos abundantes incluyen Ni, Cd, V, Sn, Ce, Mo, W, Zr, Ca, As, Sb, Mn, Hg, Bi, Ti, Sr, Se y Cr, y tierras raras. Partículas ricas en Ni son 0.45% y 1.2% en las zonas industriales y zonas del centro, respectivamente. Las partículas esféricas de Ni se asocian con poblaciones Fe y V. En proporción menor se incluyen partículas esféricas e irregulares de Ni metálico y asociaciones Ni-Cu. Están presentes tanto en la zona industrial como en la zona centro por lo general partículas menores a 5 micras. El resto de las partículas metálicas representan un porcentaje de menos del 1% del total en ambas zonas. Partículas

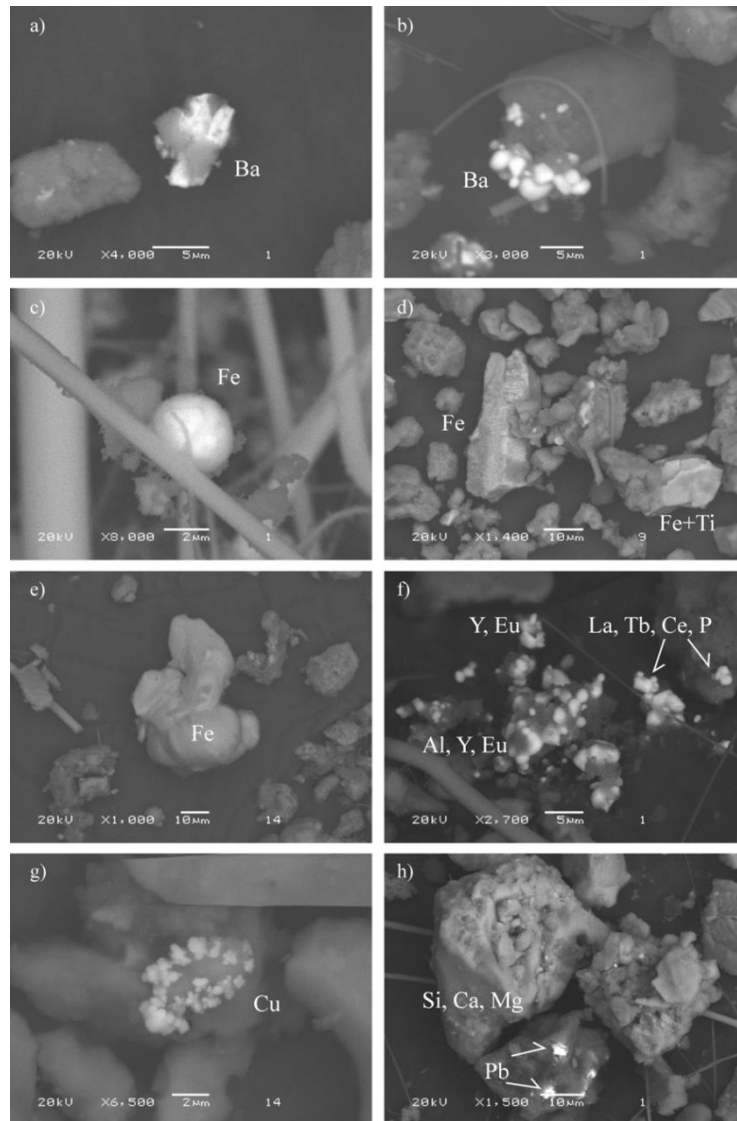
de metal restringidas a la zona industrial incluyen Mn, Hg, Bi, Ti, Sr, Se y Cr, mientras que las partículas de Cd y Mo se limitan al centro de la ciudad.



**Figura 21. Composición y contribución porcentual de las partículas clasificadas de origen antrópico en las zonas industriales y centro de la ciudad de Querétaro, identificadas a partir del análisis SEM.**

En resumen, la gran mayoría de las partículas en el aire identificadas en los sitios de monitoreo en la zona industrial también están presentes en los sitios del centro de la ciudad. Ejemplos de las partículas identificadas se ilustran en la figura 25, donde se presentan imágenes de las partículas más comunes, su forma y tamaño característico. En esta figura hago hincapié en los elementos que han sido identificados como tóxicos, de origen natural o antrópico. Las partículas de  $BaSO_4$  tienen forma característica de la fase mineral de barita (figura 25a), este mineral fue identificado en la Ciudad de México los sitios de monitoreo de Raga (2001) y en la ciudad de San Luis Potosí por Aragón (2002). La barita es un componente común en pastillas de freno de automóviles (Mosleh *et al.* 2004, Chaparro *et al.* 2010), así como el Ba en el combustible diesel se utiliza como un supresor del humo (Lim *et al.* 2007, Maher *et al.* 2008), lo que es, la fuente más probable de las partículas encontradas en nuestro estudio, sin embargo en otras ciudades también se ha

asociado con la fabricación de vidrio y elaboración de pigmento. También se identificó una población más pequeña de partículas de BaSO<sub>4</sub> semiesféricas.



**Figura 22. Ejemplos de diferentes tipos de partículas encontradas mediante Back-scattered de imágenes de SEM en los filtros de TSP. Ver el texto para la explicación adicional.**

Partículas de óxido de hierro de forma esferoidal (Fig. 25c), tales como las identificadas en este estudio, han sido reconocidas en San Luis Potosí. Estas partículas se han vinculado a la fundición, por ejemplo en la elaboración de bronce, aluminio y acero. Las partículas esféricas son también un subproducto de la soldadura (Aragón, 2000). Identificamos los óxidos de Fe-Ti (figura 25d), que en base a su morfología se interpretan como fases

naturales de titanomagnetita e ilmenita (componentes abundantes de rocas volcánicas así como en basaltos). Otras partículas de óxido de Fe tienen forma irregular y están asociadas con la presencia de Cr y Ni, lo que sugiere una fuente antrópica. Partículas similares se han reportado para el área de la Ciudad de México (Raga, 2001).

Por lo general, se relacionan estas partículas con el desgaste y la corrosión de estructuras metálicas expuestas al medio ambiente (Aragón, 2000), así como el desgaste de algunas partes de automóviles (Schauer et al., 2006). Los sitios de monitoreo en el centro de la ciudad muestran una mayor abundancia de estas partículas, lo que sugiere que se producen principalmente por el desgaste del vehículo, ya sean camiones pesados o vehículos de transporte público (Chaparro et al, 2010; Marié et al, 2010).

La Figura 25f muestra la presencia de tierras raras, tales como Eu, La, Y, y Tb, entre otros. Estos elementos son un componente de los catalizadores de los vehículos comunes y ocurren en los filtros como partículas generalmente más pequeñas que  $3\mu\text{m}$ . Partículas ricas en Cu representan las partículas más abundantes en los sitios de monitoreo en las zonas industriales, donde se producen en forma de partículas dendríticas (figura 25g). Aunque las texturas dendríticas se producen de forma natural, no existen fuentes naturales en la zona de Querétaro y se le asigna un origen antrópico. Por otra parte reconocimos compuestos de Pb-S, partículas alrededor de  $2\mu\text{m}$  de tamaño (figura 25h), por lo general son de forma irregular, y se les asigna como de origen antrópico.

### **3.4 Discusion**

Las mediciones de susceptibilidad magnética de los filtros muestran una buena correlación lineal con las concentraciones determinadas de forma independiente de las partículas totales en suspensión. Una correlación positiva indica que los valores de PST más altos corresponden a las susceptibilidades magnéticas mayores, el coeficiente de correlación calculado para todo el conjunto de datos es 0.928 y es estadísticamente significativo, lo que sugiere que la susceptibilidad magnética está bien relacionada con la concentración de los polvos recogidos en los filtros utilizados para el monitoreo de la contaminación atmosférica en la ciudad de Querétaro. Los valores más altos de la



susceptibilidad magnética se han observado en el centro de la ciudad con buenas correlaciones lineales en ambos sitios (zona centro e industrial) de la ciudad, lo que sugiere que los valores de susceptibilidad magnética se pueden utilizar como un sustituto de la contaminación atmosférica en Querétaro. La mayor abundancia de partículas de Fe en el centro de la ciudad y de los valores de  $k$  mayores que se observan en él sugieren que las emisiones vehiculares son una fuente importante de la contaminación, a diferencia de lo que se informó anteriormente por Gasca en el 2007 que la principal fuente de partículas en el aire de la ciudad es industria y reportes previos hechos por el INEGI que indican lo mismo (2003).

Los resultados de las mediciones magnéticas sobre la mineralogía, tales como la temperatura de Curie, la adquisición de IRM y el modelado de las componentes de IRM para conocer la mineralogía magnética, muestran que el mineral magnético dominante de los polvos atmosféricos muestreados es magnetita con partículas de baja y moderada coercitividad, con una variable y, a veces, contribución significativa de hematita, y tal vez una menor contribución de maghemita como sugieren las curvas termomagnéticas. La espectroscopia Raman, así como mediciones magnéticas, confirman que la magnetita, hematita, goetita y maghemita están presentes. En el modelado de las curvas de adquisición de IRM existen poblaciones con  $B_{1/2}$  de aproximadamente 15 y 45 mT, que representan magnetita y maghemita, alrededor de 100 mT que representa hematita y una menor componente de aproximadamente 450 mT que posiblemente representa goethita.

Las curvas de histéresis y la gráfica Day son consistentes con una distribución de partículas magnéticas de tamaño de grano en un intervalo relativamente estrecho de tamaños PSD, pero igualmente bien explicado como una mezcla de SD + granos MD con una aportación variable a partir de partículas SP. La gráfica debe ser interpretada con cautela, debido a la presencia de hematita, que tiende a aumentar los valores Hcr. La similitud general de esta observación con la distribución de muestras de cerámicas en una gráfica de Day puede sugerir una contribución de partículas SP. Los datos de histéresis son similares a algunos de los materiales cerámicos y material geológico sedimentario eólico (loess) de China, que están desplazados hacia la región SD + SP con respecto a las mezclas SD-MD en la región de los resultados de histéresis con más alta relación de coercitividad. Los resultados de esta investigación parecen comparables con los de Sagnotti et al. (2009), aunque en la materia de partículas magnéticas que se reporta en Roma en dicho estudio parece tener una mayor contribución de SD y partículas SP. Por otra parte los resultados obtenidos son contrarios a lo observado por Górka-Kostrubiec et al. (2012);

estos autores reportan valores  $H_{cr}/H_c$  y  $M_{rs}/M_s$  más altos para los valores de susceptibilidad bajos.

Se observa correlación estadísticamente significativa entre el PST y el parámetro de histéresis  $M_s$ , pero no entre PST y  $M_{rs}$ , esto puede indicar una contribución de partículas paramagnéticas o SP en la señal magnética. Todos los materiales magnéticos contribuyen a  $M_s$ , pero sólo las partículas ferromagnéticas contribuyen a la  $M_{rs}$ . Esta conclusión se apoya en la dependencia de la frecuencia de la susceptibilidad (Dearing et al., 1996). Los tiempos de relajación del orden de  $10^2$ s observados en IRM son indicativos de partículas cerca del umbral SD-SP. Cerca del 5.5% de los valores promedio de dependencia de la frecuencia sugieren contribución a una mayor susceptibilidad de aproximadamente 10% de partículas SP (Dearing et al., 1996).

Los efectos del clima en la relación entre los parámetros magnéticos y TSP son pequeños, pero notables. En particular, hemos encontrado una mejor correlación entre  $k$  y TSP en días de velocidad de viento bajo y días sin lluvia. También se observó que, en promedio, el material particulado en suspensión (PM) disminuye durante los días de lluvia. En promedio también, los días secos después de días de lluvia muestran valores altos de PM suspendida que atribuimos a una mayor capacidad de evaporación y posterior aglomeración de partículas muy finas. Como era de esperar, las partículas finas se eliminan de la atmósfera por precipitación. Durante los días de lluvia la correlación entre  $k$  y TSP disminuye, mientras que la correlación entre la  $M_s$  y TSP aumenta. Algo similar ocurre para los días de calma. Parece por lo tanto que, en los días de calma en seco la concentración de PM aumento en relación directa con la susceptibilidad, lo que puede explicarse por las contribuciones de partículas SP. Durante los días de lluvia esas partículas se eliminan de la atmósfera y no re-suspenden. La mejora de la correlación entre la  $M_s$  y  $k$  durante los días de viento se atribuye a una mayor capacidad para la mezcla de partículas en la atmosfera de todos los tipos magnéticos.

Resultados de SEM (Figura 23, 24 y 25) muestran que hay diferencias significativas entre el tipo de partículas que se encuentra en las zonas industriales y del centro. Por ejemplo, las partículas pequeñas son más abundantes en la zona industrial, donde Cu es el metal más común. Hay, por lo tanto, algunas similitudes en los tipos de partículas y los tamaños de las partículas que apoyan parcialmente la afirmación de que una parte de las partículas en el centro de la ciudad puede surgir de la zona industrial, pero el conjunto magnético de partículas de ambas áreas parece ser diferente. Es posible que las partículas de derivados industriales estén presentes en diferentes zonas de la ciudad. Como es visible

en la figura 10, las áreas industriales están cerca del centro de la ciudad, y el PM emitido puede ser fácilmente dispersado en un rango de un par de kilómetros (Bidegain et al., 2011).

Hay una proporción importante de partículas de origen antropogénico como sugiere Gasca (2007), pero los materiales naturales (principalmente silicatos, incluyendo óxidos de Fe-Ti) también están presentes. Las partículas de mayor coercitividad pueden interpretarse como hematita y goethita, de origen natural y antrópico; que son aparentemente más abundantes en las zonas industriales con respecto al centro de la ciudad, sin embargo, los valores de TSP no son necesariamente mayores. Cuando el número de partículas de silicatos identificados se comparan con el total de las partículas identificadas, su proporción sugiere que Fe-óxidos naturales (un pequeño porcentaje del volumen de rocas volcánicas máficas intermedias) hacen que sólo un pequeño porcentaje de los óxidos sea observado. Determinamos con los datos que una planta de fundición de Fe en la zona industrial al oeste del centro puede ser una fuente de magnetita/maghemita y hematita, que se han observado en las cenizas volantes (Blaha *et al.* 2008; Jordanova *et al.* 2003.).

La hematita es evidente en los datos de IRM, pero no puede ser representada completamente en las curvas termomagnéticas debido a su bajo momento magnético y el campo utilizado en la balanza termomagnética. Tales partículas contribuyen a la estimación de TSP, pero débilmente a la IRM y a la señal de susceptibilidad. Sugerimos que la hematita está presente en ambas áreas, pero que en el centro de la ciudad su señal se pierde debido a la magnetita antrópica. Las curvas de adquisición de IRM muestran sólo un modesto aumento en la magnetización entre 1 y 1.8 T, generalmente menos del 3%, por lo tanto, no creemos que solo con la hematita se explique la pobre correlación entre TSP y  $IRM_{1T}$ . Inferimos que las contribuciones de partículas paramagnéticas SP lo explican por qué la susceptibilidad magnética se correlaciona mejor que la IRM con TSP. La peor correlación entre TSP y IRM observada fue en el centro de la ciudad, en comparación con las zonas industriales, esto sugiere que las partículas SP son más abundantes en los sitios que se encuentran en el centro en nuestro monitoreo. La baja correlación entre PM y SIRM o Mrs, pero buena correlación entre la PM y Ms, sugieren que la fracción paramagnética también contribuye a la señal de contaminación. Esto también es apoyado por las importantes contribuciones paramagnéticas a las curvas de histéresis.

También observamos que los niveles de contaminación más altos (valores TSP) se ven en el centro de la ciudad, que cuenta con mayor tráfico de vehículos, a los de la zona industrial. En resumen, esto sugiere que la contaminación en ambas áreas se deriva de fuentes industriales y de vehículos, con una mayor contribución de fuentes vehiculares en

el centro de la ciudad. La observación de una modesta correlación entre IRM y TSP para la zona industrial, pero ninguna correlación para el centro de la ciudad es de esperar debido a la diferente estructura magnética de los conjuntos de partículas. En la figura 6 se muestra el tipo de dominio predominante para el conglomerado de partículas magnéticas colectadas en los filtros. En general, es posible observar que la fracción magnética frecuente esté en el rango del dominio pseudo-sencillo, tanto para las muestras industriales y del centro, lo que también podría resultar de una mezcla de partículas SD, MD, y SP. La presencia de partículas en el rango de PSD es apoyado por las observaciones de SEM, como en ambas áreas la mayoría de las partículas tienen aproximadamente 10 micras o tamaños menores. Alrededor del 74% de las partículas en las zonas industriales y alrededor del 60% en los sitios del centro de la ciudad caen en esa categoría (figura 23). Las partículas grandes (> 20 micras) en el intervalo MD no se observaron. Del total de menos de 10 micras de partículas alrededor del 45% y aproximadamente el 30% corresponden a las partículas de menos de 2.5 micras, para los sitios industriales y centro de la ciudad, respectivamente. Esto apoya, como lo hace la gráfica Day (figura 19), donde se observa que la magnetita tiene un tamaño de grano en el SD sobre la gama PSD, con contribuciones de partículas SP. Una vez más, la presencia de partículas SP se indica por el decaimiento de SIRM a temperatura ambiente, SIRM y por la dependencia de frecuencia de la susceptibilidad magnética. Las proporciones de Mrs/Ms y Hcr/Hc son indicativos de partículas cuyo tamaño de grano es de entre aproximadamente 1 y 10 micras (Day *et al.* 1977). Este rango de tamaño de grano de las partículas es también coherente con las coercitvidades modeladas para la magnetita en las curvas de adquisición de IRM, para lo cual coercitvidades ( $H_{1/2}$ ) son de un valor similar.

De la combinación de datos magnéticos y las observaciones de SEM también podemos concluir que estas partículas magnéticas no son parte de los minerales más grandes, tales como líticos u otros compuestos complejos. Esto es importante porque este tipo de partículas son de particular preocupación para la salud, ya que el tamaño de grano y densidad de los metales es a los metales pesados que pueden ser inhalados para llegar a los pulmones.

También se desprende de las observaciones de SEM que la señal de la susceptibilidad magnética es una combinación de óxidos de Fe naturales y antropogénicos, siendo dominantes partículas antrópicas. Inferimos que las condiciones de aridez y falta de cobertura vegetal pueden explicar la presencia de óxidos de Fe naturales, tales como hematita y magnetita. Nuestras observaciones SEM confirman que el polvo mineral es un

componente importante de la TSP. La mayoría de las partículas contaminantes de polvo de minerales son comunes silicatos (figura 25h), pero también están presentes calcita, magnetita, ilmenita, hematita y arcilla mineral. Debido a que carecemos de análisis químicos cuantitativos de las TSP no podemos determinar directamente si los parámetros de concentración magnéticos son un buen indicador de metales pesados no ferrosos tales como Pb, Cu, Sb, Zn, etc

Encontramos una buena correlación entre TSP y susceptibilidad magnética. La relación empírica depende de las condiciones ambientales locales como concluye Sagnotti *et al.* (2006). El hecho de que hay una correlación significativamente mejor entre la susceptibilidad y TSP que entre SIRM y TSP indica que la susceptibilidad es una mejor representación que otros parámetros de concentración magnética.

### 3.5 Conclusiones

- 1) Este estudio de filtros Hi-Vol utilizados para monitorear la calidad del aire en la ciudad de Querétaro muestra que la susceptibilidad magnética es una buena aproximación de polvo atmosférico; y que puede permitir una fácil localización de las áreas críticas en cuanto a los niveles de contaminación.
- 2) La buena correlación observada entre la susceptibilidad magnética y el método tradicional para determinar PST sugiere que la susceptibilidad magnética es una herramienta de bajo costo, rápida y eficiente para el seguimiento futuro de la calidad del aire.
- 3) Estos resultados sugieren también que la susceptibilidad magnética es un indicador más eficaz de la contaminación que IRM debido a las contribuciones de partículas SP.
- 4) De acuerdo con las curvas termomagnéticas, curvas de adquisición de IRM y ciclo de histéresis, el principal aporte magnético a lo largo de la ciudad es la Titanomagnetita de baja coercitividad, sin embargo, la contribución de hematita también es importante, con distinciones sutiles entre los sitios de monitoreo en el centro de la ciudad y las zonas industriales. La hematita puede contribuir hasta en un 40% a la IRM del PM que se obtiene en las zonas industriales, pero la contribución es generalmente menor; naturalmente, esto implica que la concentración de hematita en volumen es localmente más alta que la magnetita.
- 5) Con la Espectroscopia Raman se reconoció la presencia de magnetita, hematita, goethita y maghemita. La morfología de la magnetita y su distribución en la ciudad sugieren que se deriva principalmente de fuentes vehiculares, tales como partes del sistema de frenos, los motores de combustión y otros procesos de los vehículos.
- 6) La magnetita tiene un tamaño de grano en el rango SD a PSD, con contribuciones de partículas SP.
- 7) En los análisis de SEM se mostró la presencia de partículas con distintas morfologías y tamaño de grano. De espectros EDS hemos identificado la presencia de óxidos de Fe, así como metales tóxicos. La magnetita se encontró como agregados de forma irregular, así como partículas semiesféricas. Los agregados son comúnmente asociados con otros metales pesados.
- 8) Al igual que en la ciudad de Shanghai (Shu et al., 2001) se observaron fases de alta y baja coercitividad, pero no en proporciones similares. A pesar de que la magnetita

domina la señal magnética, el IRM de los datos sugiere que las partículas de hematita pueden ser mucho más abundantes en peso.

- 9) También se encontró que la contribución de la fase de alta coercitividad es variable dentro de una estación, y dentro de una temporada. Esta variabilidad es interpretada como reflejo de la intensidad del viento, y de contribuciones variables de fuentes distantes. Sin embargo, esta hipótesis requiere más pruebas.
- 10) Se observaron contribuciones de partículas SP en las ciudades de latitudes medias también. No se encuentra, sin embargo, una diferencia significativa entre el invierno y el verano. El sitio de muestreo ubicado en el centro árido de México sí registra una fuerte dependencia de los parámetros de concentración con las precipitaciones, según lo informado por Muxwrothy et al. (2001).
- 11) Los valores de dependencia de la frecuencia observados en los sitios del centro de México parecen relativamente altos en comparación con los estudios en el centro de Europa y Asia.

# Capítulo 4 Monitoreo Magnético de la Calidad del aire en Santiago de Querétaro utilizando *Ficus Benjamina* como bioacumulador

## 4.1 Introducción

En el capítulo anterior se ha demostrado una fuerte correlación entre los valores de susceptibilidad magnética y las partículas suspendidas totales (TSP). Existen varios estudios que demuestran la correlación entre la susceptibilidad magnética y la presencia de partículas contaminantes, las cuales son producidas por procesos de combustión y/o abrasión (e.g. Gautam et al., 2004; Halsall et al., 2008; Maher et al., 2008, Castañeda et al., 2014); también hay buena correlación con metales tóxicos, tales como plomo y hierro (e.g. Maher et al., 2008). Una fuerte correlación de las propiedades magnéticas y concentraciones en el ambiente de PM10 de la señal de vegetación al borde de caminos o carreteras (de co-ubicación de muestras de aire bombeado) sugieren que el monitoreo magnético, utilizando biomonitores como colectores pasivos de contaminación, puede ser una técnica robusta para cuantificar niveles de concentración de TSP. Esto se hace de forma más efectiva colocando los biomonitores a una altura en la que se pueda obtener información referente a la salud de los peatones (Mitchell and Maher, 2009).

Hasta aquí, sin embargo, la velocidad y la variabilidad temporal de la deposición de partículas magnéticas sobre hojas de árboles, sobre diferentes especies de árboles las cuales están sujetas al clima y la abundancia de la especie en el lugar, tiene que ser aún examinadas. La deposición seca de partículas contaminantes (Pryor et al., 2007) es considerada más importante que la deposición húmeda, particularmente cerca de las fuentes contaminantes (e.g. Businger, 1986; Pryor et al., 2007). Existen algunos datos para velocidad de deposición de partículas en seco sobre follaje en condiciones de laboratorio y túneles de viento (e.g. Caffrey et al., 1998; Parker and Kinnersley, 2004), así como para condiciones de campo (e.g. Petroff et al., 2008; Pryor et al., 2008). Sin embargo, el rango de valores de deposición publicados es amplio, reflejando ambas diferencias entre métodos de mediciones y la compleja dependencia de velocidades de deposición ( $V_d$ ) sobre



variables posiblemente locales como lo son la densidad y el tamaño de partícula, el terreno, la vegetación, condiciones meteorológicas y especies químicas (e.g. Zhang et al., 2001). Mediciones bajo condiciones naturales son particularmente difíciles de obtener (Kinnersley et al., 1994). Muestras artificiales de colectores que se encuentran actualmente disponibles son incapaces de reproducir de una manera exacta los efectos de la morfología de la superficie de un bioreceptor real por su estructura de todo y textura (Wesely and Hicks, 2000), y por lo tanto pueden proveer estimados de deposición poco reales.

Aquí, se reporta un método de biomonitorio magnético en el cual hemos hecho un estudio de la vegetación para determinar que especie es la adecuada para coleccionar partículas en Querétaro, dependiendo de su frecuencia y abundancia. Posteriormente, supliendo el término velocidad de deposición que involucra variables complejas de controlar, se ha medido el número de días necesario para coleccionar (NNDC) hojas de árbol, por medio de muestreo secuencial. Identificamos el periodo de tiempo requerido para la deposición de la partícula hasta alcanzar el equilibrio dinámico, y así el tiempo durante el cual el récord magnético de deposición de PM10 en la hoja es efectivamente integrado. Este periodo de tiempo tiene importancia para la aplicación de biomonitorio magnético como una aproximación de concentraciones PM10 en el ambiente y protocolos de muestreo, ya que identifica el mínimo tiempo requerido de exposición de la hoja y/o el periodo de tiempo requerido para la re-equilibración después de una precipitación pluvial significativa, para que así las hojas provean una robusta aproximación en el ambiente de PM10. El NNDC se realiza después de un evento de lluvia mayor a 3mm como lo sugiere Michelle et., al. (2010) para monitoreo de metales en el aire.

Posterior al cálculo del NNDC se realizó el monitoreo magnético mensual de la calidad del aire en la zona metropolitana utilizando hojas de Ficus como colectores, durante 5 meses. Se presentan mapas simples de la aplicación de monitoreo que se comparan con resultados de otras formas de monitoreo.

## 4.2 Metodología y Muestreo

### 4.2.1 Área de estudio

El estudio se realizó en la ciudad de Santiago de Querétaro en el centro de México (descripción detallada en el apartado 3.2.1). En marzo del 2012 se realizó un censo de las plantas y arbusto más comunes en la zona metropolitana de Querétaro, identificamos las especies con su nombre común y científico, así como la frecuencia y abundancia relativa de cada especie, clasificándolas en especies nativas o introducidas.. La abundancia relativa de especies arbóreas se obtuvo mediante el conteo directo de cada individuo a lo largo de transectos definidos por las principales arterias viales y manchas urbanas; también se registraron los individuos en muestreos dentro de áreas verdes y algunas áreas aledañas a la ciudad. Para tal fin dividimos la zona metropolitana en tres partes; zona norte, sur y centro, seleccionamos 10 sitios por zona figuras (2, 3 y 4). Con los resultados obtenidos se seleccionó la especie que mayor frecuencia y abundancia relativa tenía para utilizarse en el monitoreo.

Subsiguiente a la selección de especie se calculó el NNDC en zonas tráfico vehicular lento (<40 km/hr) y rápido (>60 km/hr),, tomando como referencia la investigación de Michel et al. (2010). Estos autores mencionan que lluvias inferiores a 3mm no afectan el monitoreo. Para esto se colocaron 6 árboles de Ficus de invernadero en cada tipo de zona, tres lo más cercano a el camino de los vehículos y 3 árboles a 10 m de un equipo de monitoreo tradicional Hi-Vol monitoring systems (high volume active air samplers). Estos se colocaron en techos de escuelas que cumplieran la norma federal NOM-035-SEMARNAT-1993 (Figura 27), y por último se seleccionaron también 3 árboles ya existentes en la zona. El experimento se llevó acabo al finalizar un evento de lluvia mayor a 3mm para asegurarnos de que se limpiaran las hojas. Se colectaron de cada árbol 10 hojas a una altura de 0.3 metros para los árboles de invernadero. Esta altura ha sido reportada como la asociada con la máxima depositación de PM10 de fuentes móviles (Maher et al., 2008; Mitchell and Maher, 2009). Se utilizaron altura entre 0.3 y 1m para los ya existentes en la ciudad, y 2.5 metros los ubicados en techos de escuelas. Después de cada colecta las muestras, fueron colocadas por 24 horas en un horno a 40°C, para ser molidas posteriormente en un mortero de ágata. El polvo se colocó en bolsas de plástico, que fueron etiquetadas y pesadas para posteriormente trasladarse al laboratorio de Paleomagnetismo y Magnetismo de Rocas del

Centro de Geociencias (UNAM, Juriquilla); ahí se les midió susceptibilidad magnética. Las mediciones individuales se repitieron 3 veces tomando como resultado la media aritmética, normalizada por la masa de la muestra. La colecta diaria de hojas se realizó hasta que la medición de susceptibilidad no variara después de tres días sin haber precipitación durante el muestreo. El estudio se realizó en dos estaciones figura 26 (descripción detallada en el apartado 3.2.1).

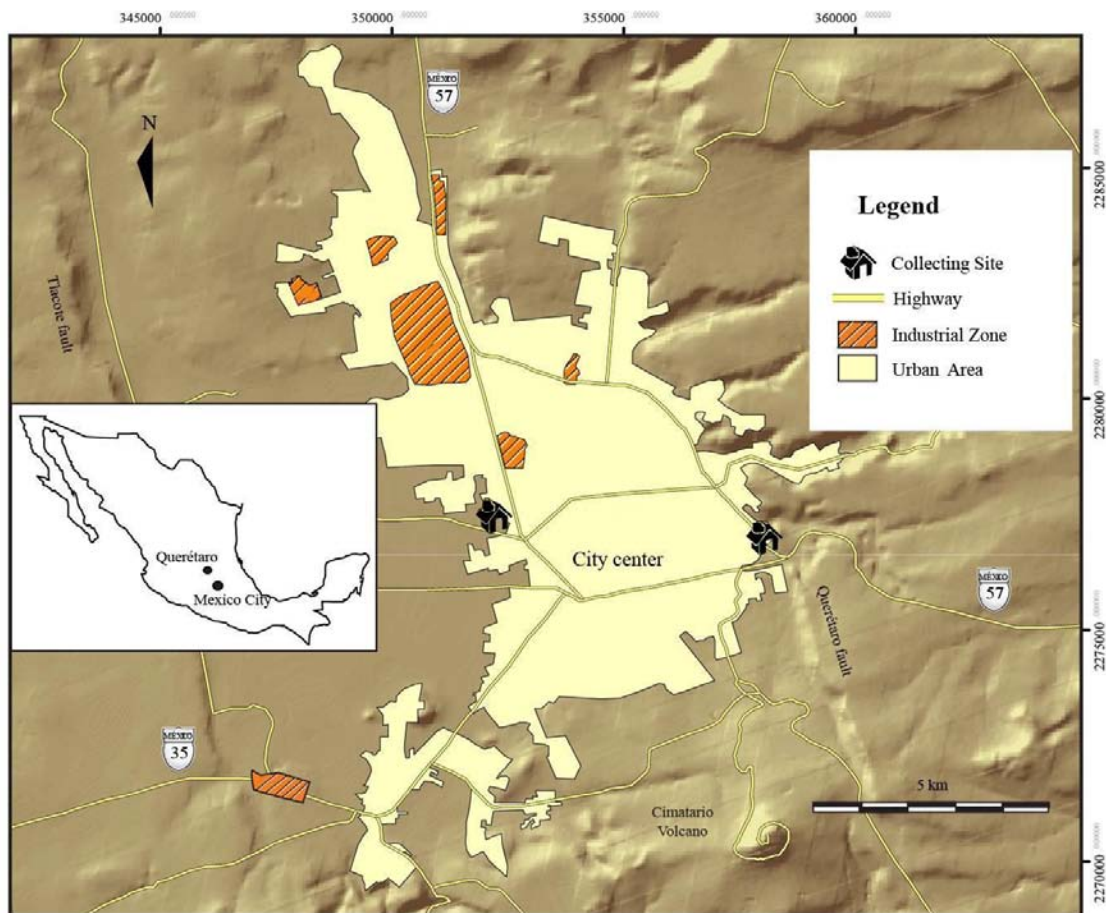


Figura 23. Mapa de la ciudad de Querétaro, dónde se muestran los sitios donde se realizó el experimento de deposición.



**Figura 24. Distribución de los colectores de partículas activos y pasivos en el Colegio Washington (C.W).**

El biomonitorio se llevó a cabo de forma paralela a mediciones de colector activo. Antes de comenzar a medir con el colector activo (equipo Hi-vol), éste fue calibrado y se obtuvieron muestras de PST empleando la metodología descrita en la norma NOM-035-SEMARNAT 1993 (Figura 28); esto se obtiene después de un período de muestreo de 24 horas a un flujo de 1.1 m<sup>3</sup>/min. Se utilizaron filtros de fibra de vidrio (99% de eficiencia en colección de partículas mayores a 0.3 µm), que fueron pesados y desecados por 24 horas (25°C) antes y después del muestreo.



**Figura 25. Calibración equipo Hi-vol en el C.W.**

Ya que obtuvimos el NNDC sobre las hojas de Ficus, se trazó en la ciudad una maya 5x5 para la elección de las zonas de muestreo, para un total de 25 zonas. En cada zona se seleccionaron 10 árboles, de los cuales se tomó 20 hojas por árbol (1 muestra) del lado expuesto a la fuente y se midió la altura de la cual fueron tomadas. La altura promedio es de 1.20 m. Para cada muestra se utilizó un par de guantes limpios, se depositaron en bolsas de papel estraza y cada una se metió en una bolsa hermética de plástico. Después de cada colecta las muestras fueron puestas en un horno a 40°C durante 24 hrs. Posteriormente se molieron en un mortero de ágata, y el polvo se colocó en bolsas de plástico que fueron etiquetadas y pesadas para posteriormente trasladarse al laboratorio. En el laboratorio se les midió susceptibilidad magnética con un Kappabridge KLY-3. Esto se realizó una vez al

mes, en el período de febrero a junio del 2006. Posteriormente se realizaron mapas de concentraciones para visualizar los datos del monitoreo atmosférico.

## 4.3 Resultados y Discusiones

### 4.3.1 Estudio de la vegetación

La abundancia relativa de especies arbóreas que se encuentran en la ciudad de Santiago de Querétaro se obtuvo mediante el conteo directo de cada individuo a lo largo de transectos definidos por las principales arterias viales y manchas urbanas. También se registraron los individuos en muestreos dentro de áreas verdes y algunas áreas aledañas a la ciudad. En total se contabilizaron 2640 árboles, de los cuales las especies más abundantes son *Ficus benjamina* (ficus), *Shinus molle* (pirul), y *Eucalyptus camaldulensis* (eucalipto) y *Acacia farnesiana* (huizache) (Tabla 5).

**Tabla 5.** Árboles y Arbustos más comunes en la ciudad y alrededores de Querétaro

Nativos		Abundancia relativa %	Introducidos		Abundancia relativa %
Especie	Nombre común		Especie	Nombre común	
<i>Acacia farnesiana</i>	Huizache	14	<i>Ficus benjamina</i>	Ficus, Laurel	27
<i>Mimosa monacistra</i>	Uña de gato	13	<i>Shinus molle</i>	Pirul	13
<i>Prosopis laevigata</i>	Mezquite	11	<i>Eucalyptus camaldulensis</i>	Eucalipto	13
<i>Bursera fagaroides</i>	Xicote	9	<i>Casuarina equisetifolia</i>	Casuarina	8
<i>Myrtillocactus geometrizans</i>	Garambullo	7	<i>Jacaranda mimosifolia</i>	Jacaranda	7
<i>Ipomea murocoides</i>	Palo bobo	7	<i>Cupressus lusitanica</i>	Ciprés	7
<i>Lysiloma microphyllum</i>	Palo de arco	4	<i>Thuja orientalis</i>	Tuja	3
<i>Karwinskia humboldtiana</i>	Tullidora	4	<i>Melia azedarach</i>	Paraíso	3
<i>Celtis ehrenbergiana</i>	Granjeno	4	<i>Ficus elastica</i>	Hule	2
<i>Opuntia imbricata</i>	Cardón	4	<i>Ficus microcarpa</i>	Laurel de la India	2
<i>Opuntia streptacantha</i>	Nopal cardón	4	<i>Populus alba</i>	Álamo blanco	2
<i>Stenocereuss dumortieri</i>	Organa	2	<i>Populus fremontii</i>	Alamillo	2
<i>Yuca filifera</i>	Yuca	2	<i>Shinus terebinthifolius</i>	Pirul chino	1
<i>Bursera palmeri</i>	Xicote colorado	2	<i>Nerium oleander</i>	Rosa laurel	1
Especies no identificadas		13	<i>Araucaria heterophylla</i>	Araucaria	1
			Especies no identificadas		8

Se observó que la gran mayoría de árboles que crecen en las áreas urbanas de la ciudad de Querétaro son especies introducidas, no nativas de un clima semidesértico. Estas presentan un follaje perennifolio, es decir que no lo pierden durante la época de secas, la cual comprende 8 de los 12 meses del año. Esto hizo posible que el muestreo de partículas magnéticas sobre las hojas de los árboles introducidos fuera posible durante todo el año, ya que de utilizarse las especies nativas de la región solo sería posible obtener las muestras durante la época de lluvias.

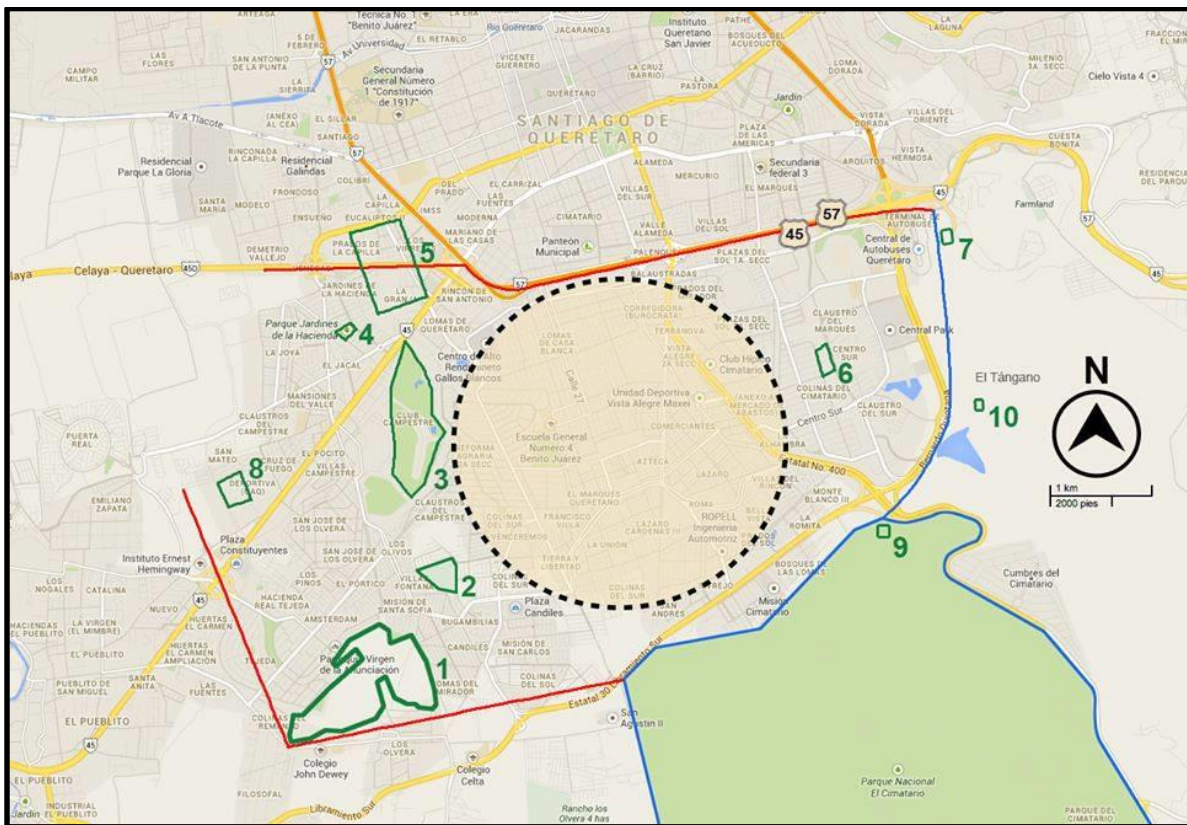
Existen apenas un 6 % de especies nativas en las áreas urbanas, principalmente en parques recreativos en el norte de la Ciudad, distribuidas en los alrededores de una gran zona industrial. La gran mayoría de la vegetación nativa se encuentra en áreas menos contaminadas e impactadas, como lo son: los márgenes de la ciudad, principalmente en la zona Sur en los alrededores del Parque Nacional el Cimatario y el cerro del Tángano.

En zonas densamente pobladas como se observa en el centro y sur de la ciudad de Querétaro, se determinó que la riqueza de especies se reduce considerablemente hacia el núcleo urbano. En el centro de la ciudad se determinó que existen al menos 9 parches importantes de vegetación introducida (parques) que ofrecen aire limpio a sus habitantes. Sin embargo, en el Sur de la ciudad (en algunas áreas como Lomas de Casablanca, La Reforma Agraria, Tierra y libertad, entre otras, Figura 26)) la superficie del terreno corresponde exclusivamente a estructuras urbanas tipo casa-habitación, donde las áreas recreativas son más que escasas, y los únicos manchones de vegetación están dados por delgados camellones entre calles con un fluido alto de automóviles. En estas zonas solo se observan árboles del género Ficus probablemente reforestado por los mismos habitantes. Esta gran distribución de la especie en áreas tanto urbanas, como en industriales y en áreas limítrofes a áreas conservadas, es lo que la definió como el modelo ideal para la realización del estudio en toda el área de la ciudad.

#### **4.3.1.1 Región sur**

La región sur de la ciudad de Querétaro se caracteriza por ser el escenario de una gran actividad vial. En esta región se encuentran las principales arterias viales que conectan a la ciudad con el Estado de México y Distrito Federal hacia el Este, mientras que hacia el

Oeste se encuentran las salidas hacia Guanajuato. La terminal de Autobuses radica en esta área (Fig. 29 zona 7). Cabe mencionar que esta gran actividad vial se lleva a cabo muy cerca de las zonas con mayor vegetación nativa de la ciudad: El Cimatario y El Tángano (zonas 1 y 10). Un ejemplo de ello es el emplazamiento de la terminal de autobuses sobre los márgenes del cerro El Tángano (Fig. 29 zona 10), lo que ha propiciado la pérdida de vegetación nativa dado el cambio de uso de suelo en esta área. Otra región muy conservada es el Parque Nacional el Cimatario (Fig. 29, zona 9), dentro del cual se encuentra la mayor área de vegetación nativa protegida cercana a la ciudad.



**Figura 26. Región sur de la Ciudad de Querétaro. En verde se muestran las áreas verdes dentro de la zona urbana. El círculo punteado delimita el área densamente poblada. Las zonas donde se realizaron los conteos de vegetación están enmarcadas con polígonos verdes y un número código: 1) Los Olvera; 2) Candiles; 3) Campestre; 4) Jardines de la Hacienda; 5) Prados de la Capilla; 6) Colinas del Cimatario; 7) Terminal de Autobuses; 8) Deportiva UAQ; 9) Parque nacional El Cimatario; 10) El Tángano.**

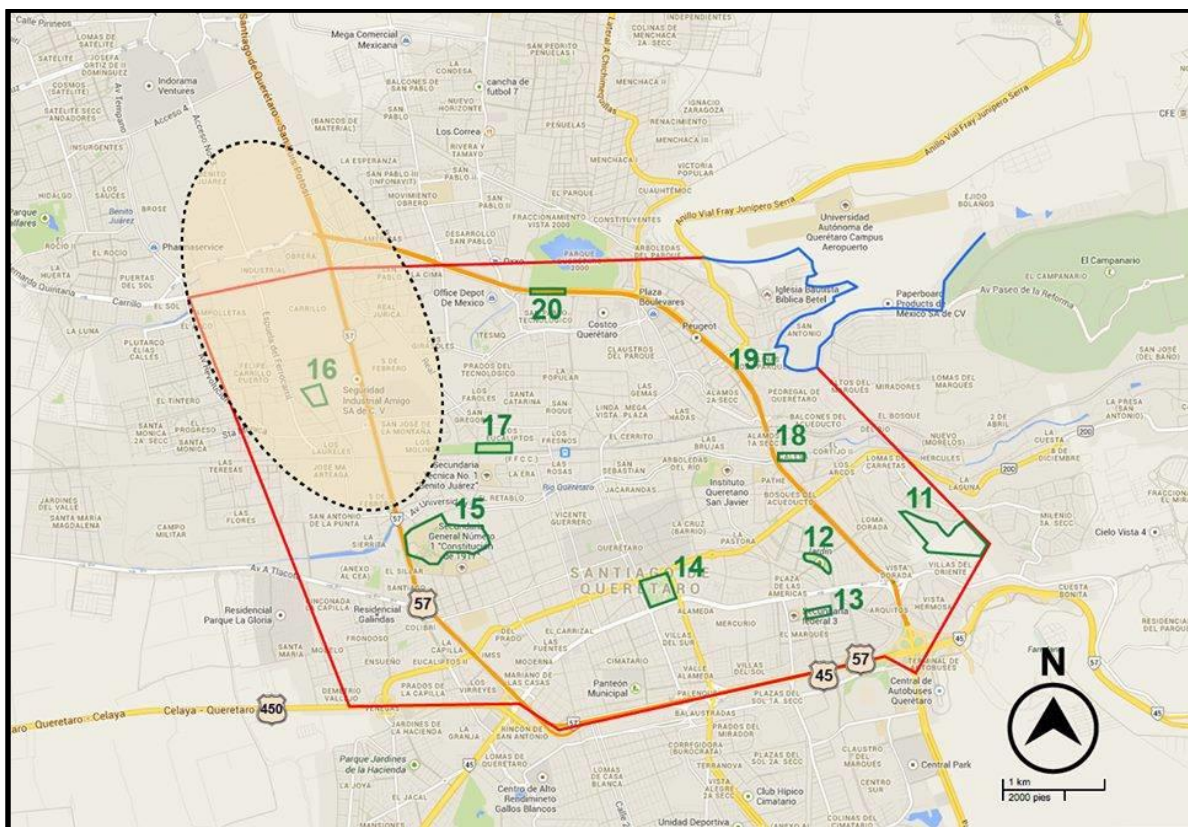
Es probable que la vegetación nativa haya sido totalmente aniquilada de las zonas 6, 8, 4 y 5. Tal y como sucedió con el área urbana enmarcada en líneas discontinuas. Pero, este



tipo de vegetación aún prevalece en los alrededores de las zonas 1 y 2; por lo que, estas áreas son consideradas en este estudio como algunas de las más conservadas.

#### 4.3.1.2 Región centro

La región centro se caracteriza por su gran desarrollo urbano. Corresponde al centro de actividades de toda la ciudad y en ella prevalece una arquitectura colonial y moderna. En el centro de esta región no es posible encontrar rastro de la vegetación nativa del municipio, ya que todo ha sido remplazado por parques, jardines, o camellones con vegetación introducida (Figura 30, zonas 12, 13, 14, 17, 18, 19, 20). La gran mayoría de las edificaciones corresponden a viviendas, comercios de bajo impacto y edificios gubernamentales entre los cuales se pueden observar árboles ornamentales, generalmente del género Ficus.



**Figura 27. 11) Milenio III; 12) Carretas; 13) Quintas del Marqués; 14) CANACO; 15) UAQ; 16) Carrillo; 17) Parque Alcanfores; 18) Calesa; 19) Lomas del Marqués; 20) Bernardo Quintana a la altura del Querétaro 2000.**

En el área Oeste de la región centro, a los lados de la carretera 5 de febrero, se puede encontrar una gran superficie industrial, la cual ha sido emplazada entre vegetación nativa y ahora se encuentra rodeada de asentamientos de almacenamiento y algunos campos de agricultura (Fig. 30, zona 16).

#### **4.3.1.3 Región Norte**

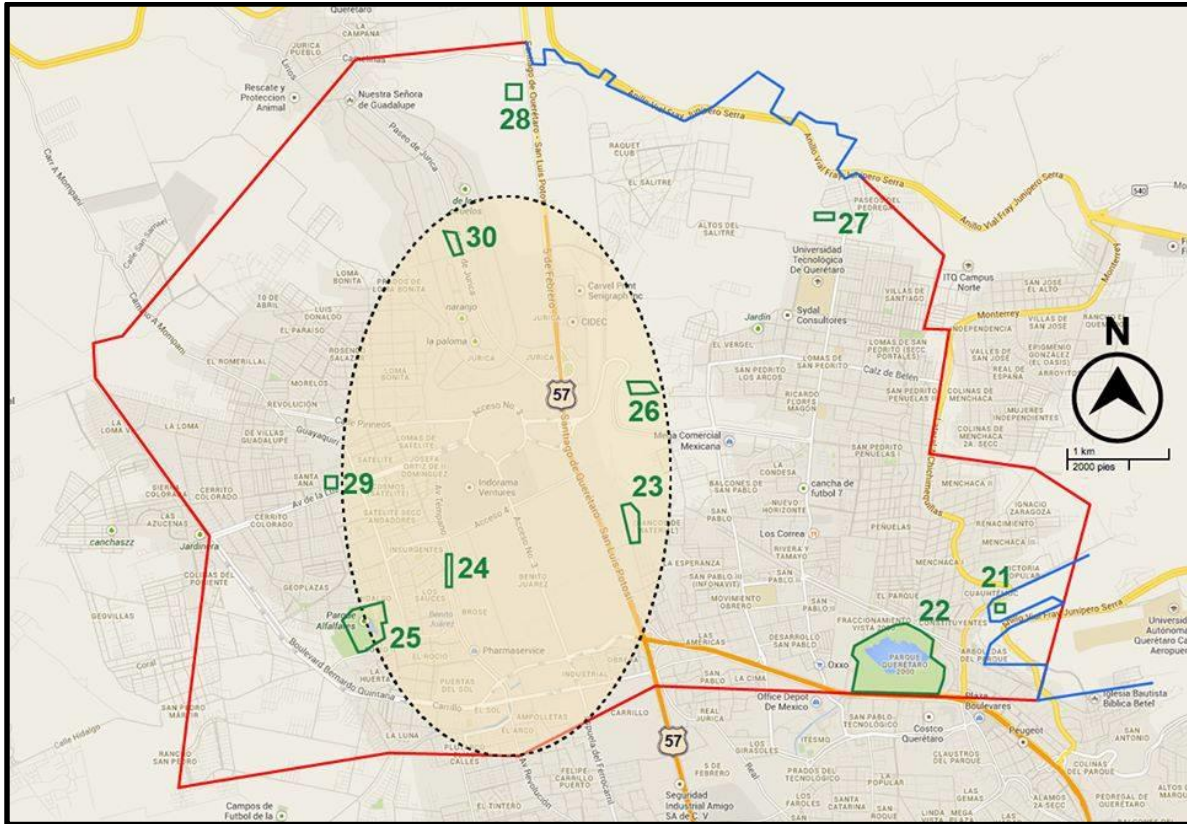
La región norte de la Ciudad de Querétaro es una mezcla de áreas urbanas casa habitación, grandes extensiones de industria y centros comerciales. Esta región es cortada en dirección N-S por la Avenida 5 de febrero (o carretera Mex. 57), que es la ruta a la ciudad de San Luis Potosí (Fig. 31). Esto conlleva que el centro de esta región tenga una carga automovilística importante diariamente.

Los camellones que dividen la dirección de tráfico son reforestados continuamente con especies introducidas, principalmente palmeras, jacarandas y Ficus. Al momento de realizar este estudio los camellones estaban siendo reforestados fuertemente por jacarandas juveniles, las cuales no fueron incluidas en los porcentajes de vegetación introducida de este estudio.

La relación entre vegetación introducida y vegetación nativa en esta zona es muy equilibrada. Principalmente en las áreas conurbanas situadas más al norte del área. En contraste, en las zonas urbanizadas del este se encuentran pocos espacios verdes. La gran mayoría de la vegetación es introducida y se distribuye en los camellones de avenidas principales y parques (Fig. 31, zonas 23, 24, 26, 29, 30). Existen excepciones, tal es el caso del Parque los Alfalfares (Fig. 31, zona 25) el cual ostenta un remanente importante de vegetación nativa rodeado únicamente de vegetación introducida por el desarrollo urbano.

Tomando la observaciones de frecuencia y distribución de especies en cuenta decidimos utilizar la especie *Ficus Benjamina* como colector pasivo. Existe ya otro estudio realizado por Aguilera en el 2012, donde se dice usar *Ficus Benjamina*, sin embargo acudiendo a los sitios que menciona, el ficus que se encuentra en el lugar con mayor abundancia es el *Ficus Benjamina*, sin embargo parece que no hizo distinción entre las diferentes especies, solamente utilizó *Ficus* lo cual considero un error ya que menciona

usar un número determinado de hojas y el tamaño de hojas de cada especie de Ficus tiene sus particularidades.

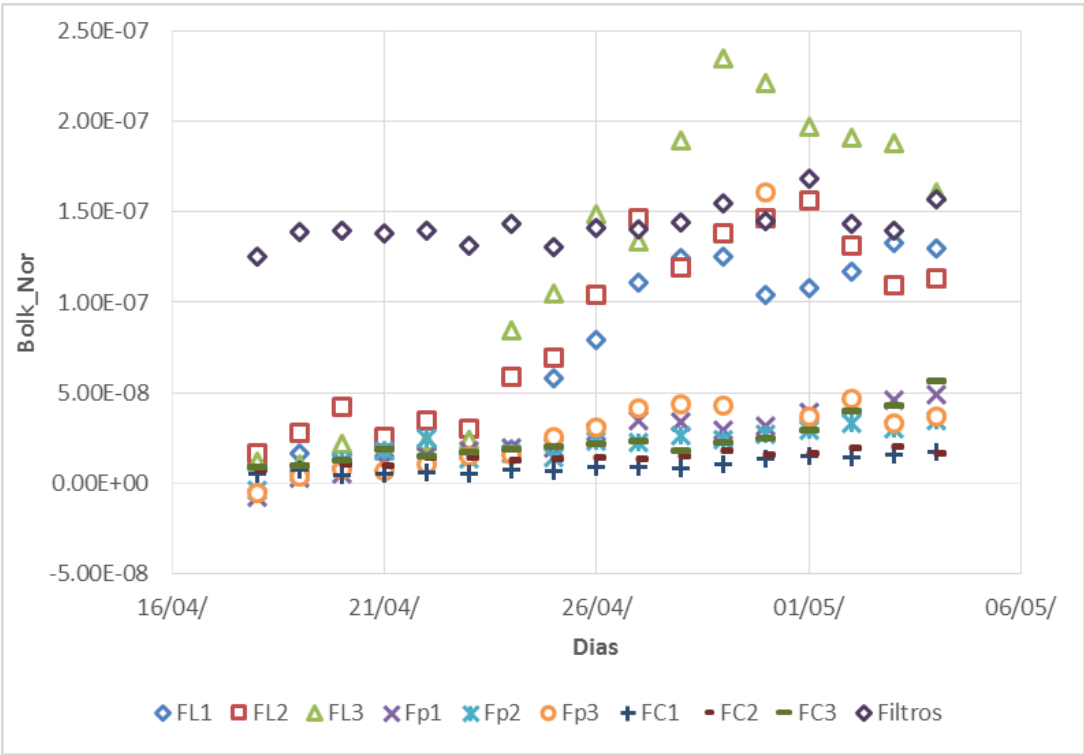


**Figura 28. 21) Menchaca; 22) Querétaro 2000; 23) Bancos de Material; 24) Parque industrial Benito Juárez; 25) Parque Alfalfa; 26) Luchadores Sociales; 27) UTEQ; 28) Antea; 29) Avenida de la Luz; 30) Jurica.**

### 4.3.2 NNDC

A continuación, se presentan los resultados de las mediciones de susceptibilidad de las colectas diarias de filtros y hojas de Ficus benjamina para el cálculo de NNDC. En la figura 32 podemos apreciar los resultados para el sitio CEACA, este se encuentra en un punto de la ciudad donde el tráfico vehicular la mayor parte del tiempo es denso. Los vehículos avanzan lentamente. En este sitio se alcanzó un equilibrio en los valores de susceptibilidad a los diez días en los árboles provenientes de invernadero (Fp1, Fp2 y Fp3) así como los cercanos al equipo tradicional ya existentes en el sitio (FC1, FC2 y FC3).

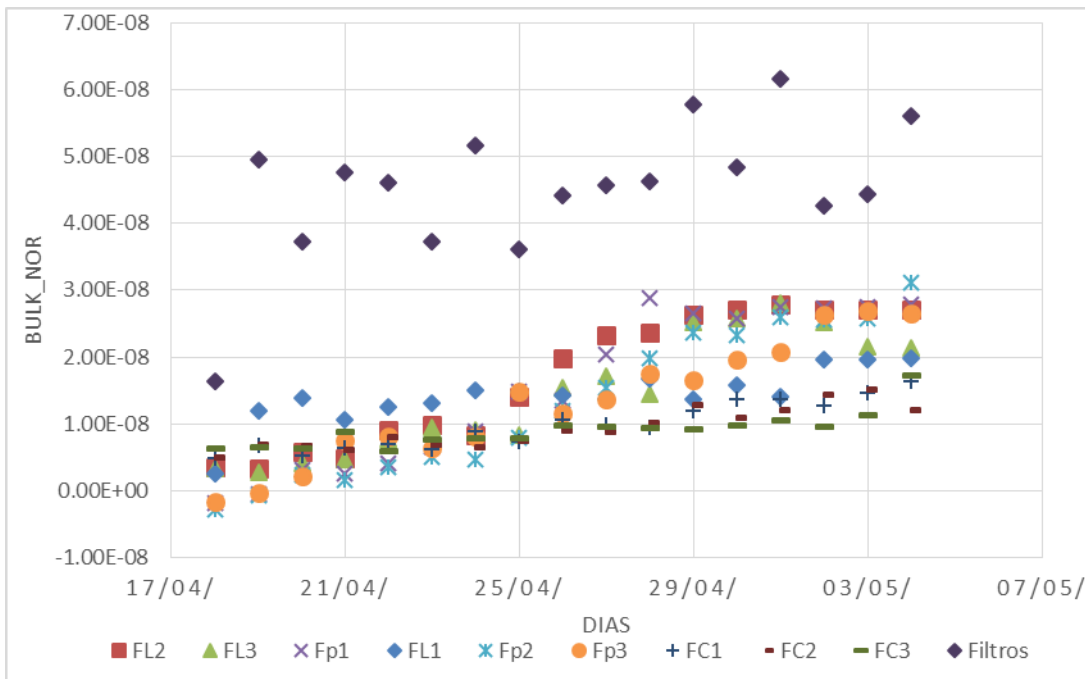
Mientras que para los árboles ya existentes en el sitio cercanos a los vehículos (FL1, FL2 y FL3), colectadas las hojas a la altura de una persona de altura promedio en México, (1.60 m; CANAIVE, 2012), el equilibrio se dio a los 15 días. Podemos observar en la figura 32, como los valores diarios para los filtros colocados durante 24 horas en un equipo de altos volúmenes para PST no muestra variaciones significativas y el valor de susceptibilidad es aproximado al encontrado después de que las hojas cercanas a los vehículos ( FL1, FL2 y FL3) llegaron a un equilibrio en acumulación de partículas.



**Figura 29. Gráfico de mediciones de susceptibilidad magnética de colectas diarias para el obtener el NNDC para el sitio CEACA. FL1, FL2 y FL3 representan los valores de los 3 árboles existentes en la zona a 10 m del equipo sobre la banqueta, Fp1, Fp2 y Fp3 representan árboles colocados a un costado del equipo y a la misma altura del filtro, FC1, FC2 y FC3 representan los valores de árboles existente en la zona a un metro del equipo, Filtros representan el valor de filtros colocados diariamente en un equipo de altos volúmenes y expuestos durante 24hrs a polvo ambientales.**

En la figura 33 podemos apreciar los resultado para el sitio C.W., este se encuentra en la orilla de la ciudad, en una carretera donde el tráfico vehicular la mayor parte del tiempo es fluido pero la carga vehicular es grande y constante, en este sitio se alcanzó un equilibrio en la acumulación de partículas en las hojas a los trece días en los árboles FL2, FL3, Fp2,

Fp3, FC1, FC2 y FC3, mientras que para FL1 y Fp1 el equilibrio se dio a los 15 días. Podemos observar como los valores diarios para los filtros colocados durante 24 horas en un equipo de altos volúmenes para PST muestra variaciones a diferencia del sitio CEACA, esto se debe a las velocidades del viento en esta zona, el sitio se encuentra en la parte alta de la cuenca en la que se encuentra Qro, no existen edificios que cubran. Los valores de susceptibilidad son más bajos que en el CEACA.

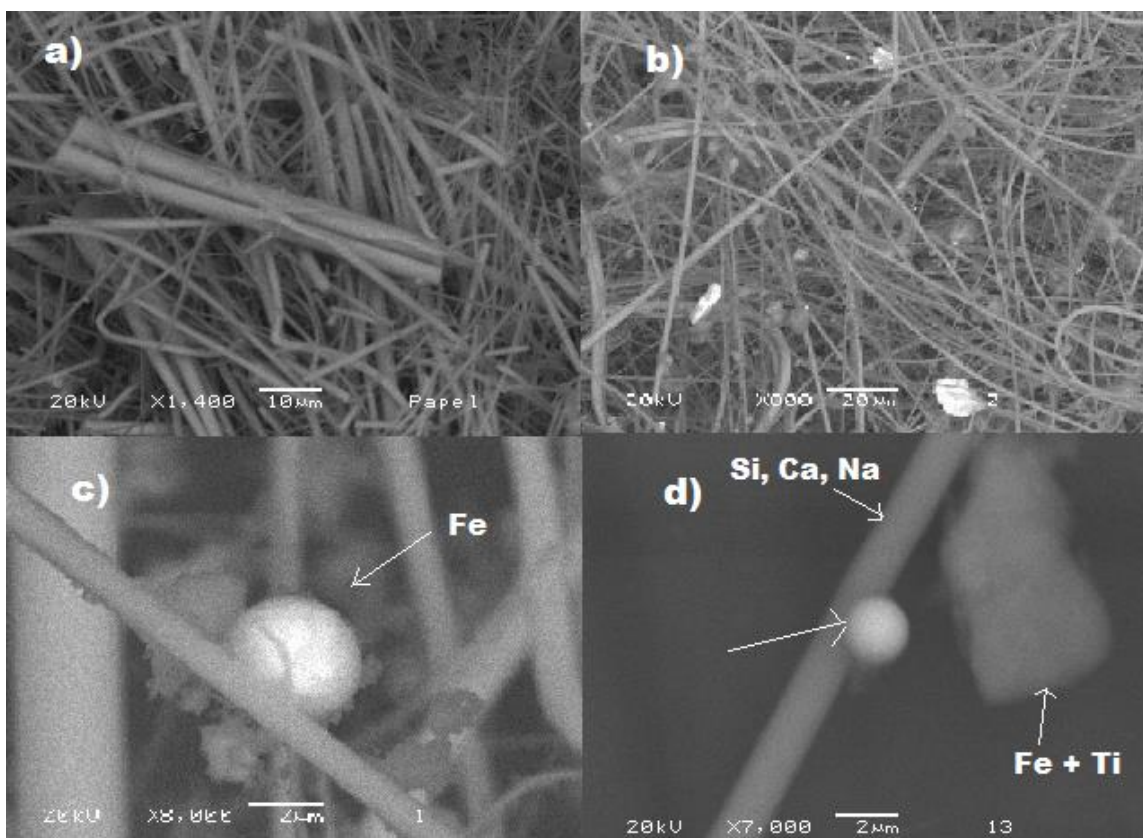


**Figura 30. Gráfico de mediciones de susceptibilidad magnética de colectas diarias para el obtener el NNDC para el sitio C.W. FL1, FL2 y FL3 representan los valores de los 3 árboles existentes en la zona a 10 m del equipo sobre la banqueta, Fp1, Fp2 y Fp3 representan árboles colocados a un costado del equipo y a la misma altura del filtro, FC1, FC2 y FC3 representan los valores de árboles existente en la zona a un metro del equipo, Filtros representan el valor de filtros colocados diariamente en un equipo de altos volúmenes y expuestos durante 24hrs a polvo ambientales. Los valores de susceptibilidad en unidades SI.**

Después de calcular el NNDC para dos zonas con distintas condiciones en la zona metropolitana de Querétaro hemos determinado que el NNDC que utilizaremos para el monitoreo magnético en toda la ciudad será de 15 días.

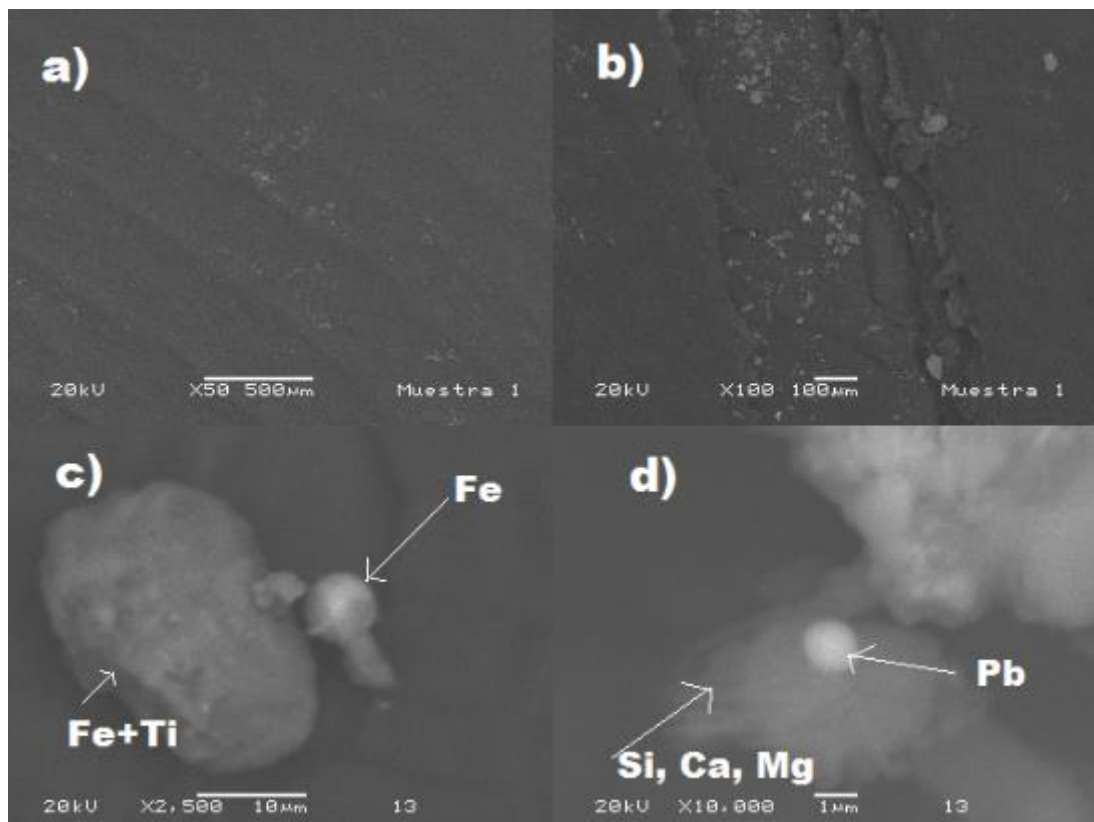
### 4.3.3 SEM

A continuación se presentan imágenes SEM de muestras seleccionadas de filtros y hojas, con el único fin de visualizar las partículas metálicas depositadas en colectores pasivos y activos. La metodología fue la misma que está descrita en el apartado 3.2.4.1, solo que aquí solamente se tomaron imágenes generales y un par de microfotografías con el acercamiento suficiente para ver algunas partículas, debido a la finalidad del uso de SEM en esta parte del estudio. En la Figura 34 se observa un filtro limpio antes de colocar en un equipo Hi-vol (Figura 34a); en la imagen se aprecian las fibras de fibra de vidrio. En la Figura 34b podemos observar un filtro después de colocarlo en la zona de tráfico lento CEACA durante 24hrs. También se puede observar un acercamiento del mismo filtro expuesto a polvos atmosféricos, la imagen seleccionada para mostrar es una en la que se encuentra una partícula antrópica (esferulita de hierro) de aproximadamente  $2\mu\text{m}$  (figura 34c), y por último un acercamiento en el que podemos observar la composición de la fibra del filtro (Si, Ca, Na) así como una partícula de titanomagnetita por la erosión de origen natural (esto se puede apreciar por la forma y tamaño), así como otra esferulita de óxido de hierro de un tamaño menor a  $2\mu\text{m}$  (figura 34d).



**Figura 31. Imágenes de SEM de Filtros de fibra de vidrio colocados en el HI-Vol para el NNDC.**

En la figura 35 se observan imágenes de microscopio de barrido de una muestra de polvo urbano depositada sobre una hoja de Ficus Benjamina de una zona de tráfico lento y denso (CEACA). En la Figura 35a se puede observar partículas metálicas sobre la superficie de la hoja, lo cual es más claro en un mayor acercamiento realizado a la misma hoja en la Figura 35b dónde se resalta la gran cantidad de partículas metálicas. Además podemos observar partículas antrópicas de tamaño que presenta mayor daño potencial para la salud en la Figura 35c. Ahí mostramos una esferulita de óxido de hierro de aproximadamente  $5\ \mu\text{m}$ , así como una partícula de origen natural de titanomagnetita. Cabe resaltarse que la mayoría de partículas antrópicas observadas durante este ejercicio miden menos de  $10\ \mu\text{m}$ . Se puede observar en la Figura 35d una esferulita de plomo de aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$ ; dicho tamaño presenta mayor daño potencia a la salud por la facilidad para inhalar la partícula y ubicarlo en los alveolos pulmonares.



### Figura 32. Imágenes de SEM de hoja *Ficus Benjamina*

Es de suma importancia mostrar cómo se depositan las partículas en los dos tipos de colectores, naturales y activos. Como se puede observar en las micrográficas de *Ficus Benjamina*, las partículas están depositadas sobre la superperficie, y se puede observar como los estomas no toman un papel de colectores en esta planta que está recubierta por una cera. En lugar de atrapar las partículas la cera hace que sea fácil que se desprendan de la superficie; cabe mencionar que esta planta fue utilizada por Reyes (2012). En ese artículo se menciona al *Ficus Benjamina* como un buen bioindicador mencionando que la planta produce un latex que hace que las partículas queden atrapadas. Sin embargo, al estudiar la planta nos dimos cuenta de que esta aseveración es incorrecta. El latex solamente es expulsado al lastimarse la planta de otra forma no. Por lo que en este sentido la planta solo es factible en tiempo de secas y en lugares donde la velocidad del viento sea baja.

#### 4.3.4 Monitoreo de la calidad del aire mensual

Tomando en cuenta que las intensidades y direcciones del viento en la ciudad de Querétaro son fuertemente estacionales (Datos obtenidos de la red de estaciones meteorológicas de la comisión estatal del agua), con velocidades medias mensuales de 4m/s durante todo el año, y tomando en cuenta el NNDC, consideramos que para Querétaro sería posible realizar monitoreo magnético de la calidad del aire utilizando *Ficus Benjamina* como colector.

El monitoreo se realizó mensualmente, se realizó 15 días después de un evento de lluvia mayor a 3mm y sin eventos de lluvia relevantes antes de que se cumplieran los 15 días. Se tomó este número de días como NNDC ya que para sitios con tráfico denso y lento el NNDC fue de 10 días aproximadamente para que se estabilizaran las mediciones y para tráfico fluido rápido fue de 14 días, consideramos que 15 días para esta especie era suficiente para abarcar todo tipo de áreas.

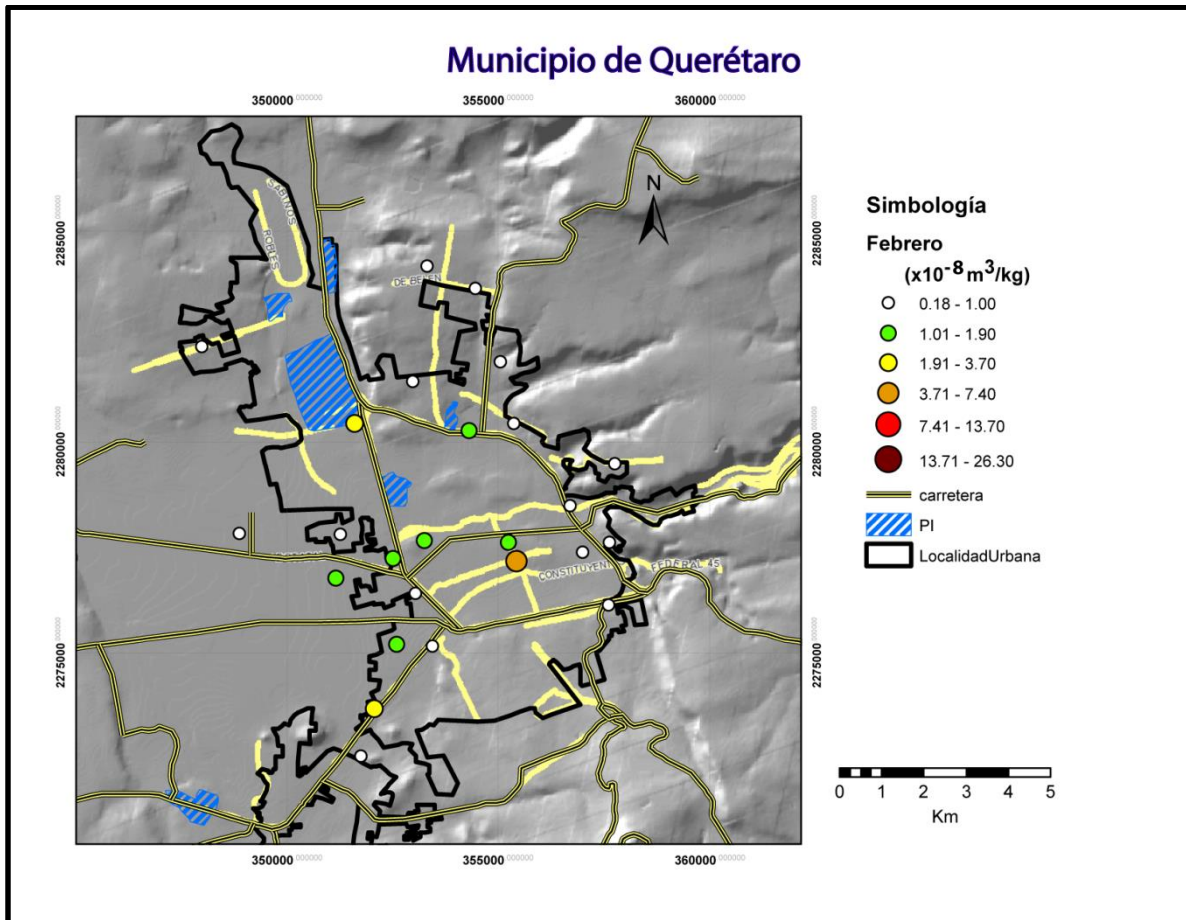
Con los resultados elaboramos mapas mensuales dónde se puede ver la variación de la calidad del aire en Querétaro. A continuación representamos la susceptibilidad magnética por masa específica de los datos obtenidos (Figura 36) para el mes de Febrero.



En la figura podemos observar la distribución espacial de las mediciones de susceptibilidad magnética específica. Los valores encontrados son relativamente bajos en un rango amplio que va de 0.19 a  $5.81 \times 10^{-8} \text{m}^3 \text{Kg}^{-1}$ . Con el fin de garantizar que estos valores son fiables, se tuvo especial cuidado para asegurar que el porta muestras de acrílico utilizado en las mediciones estuviera limpio y su contribución diamagnética fue compensada. La reproducibilidad de los resultados se comprobó mediante la repetición de cada medición tres veces y promediar los resultados, a su vez el valor obtenido de las 10 muestras de cada sitio fue promediado para tener un valor de concentración final representativo del lugar donde se obtuvo y una variabilidad máxima entre las muestras de cada sitio de  $\pm 0.2 \times 10^{-8} \text{m}^3 \text{Kg}^{-1}$ . Las mediciones de susceptibilidad menores están representadas por círculos pequeños que van incrementando conforme aumenta la susceptibilidad y tonos que van de blanco a rojo. Del mapa se puede observar que para el mes de febrero en ninguno de los sitios se tienen concentraciones altas representadas por los círculos rojos, siendo la mayoría de los sitios con concentraciones bajas a excepción de la zona centro. En las zonas industriales hay concentraciones medias. Sin embargo, la calidad del aire para el mes de febrero se ve adecuada según nuestro proxy. Esto está relacionado con los datos proporcionados por las estaciones meteorológicas de la ciudad donde nos indican que durante el mes de enero y febrero hubo lluvias recurrentes, un total de 18mm de precipitación en el mes de enero y 60 mm en febrero. Por esta razón el aire está más limpio en este mes. Las lluvias son insuficientes para lavar las hojas de Ficus, pero suficiente para reducir las partículas suspendidas totales.

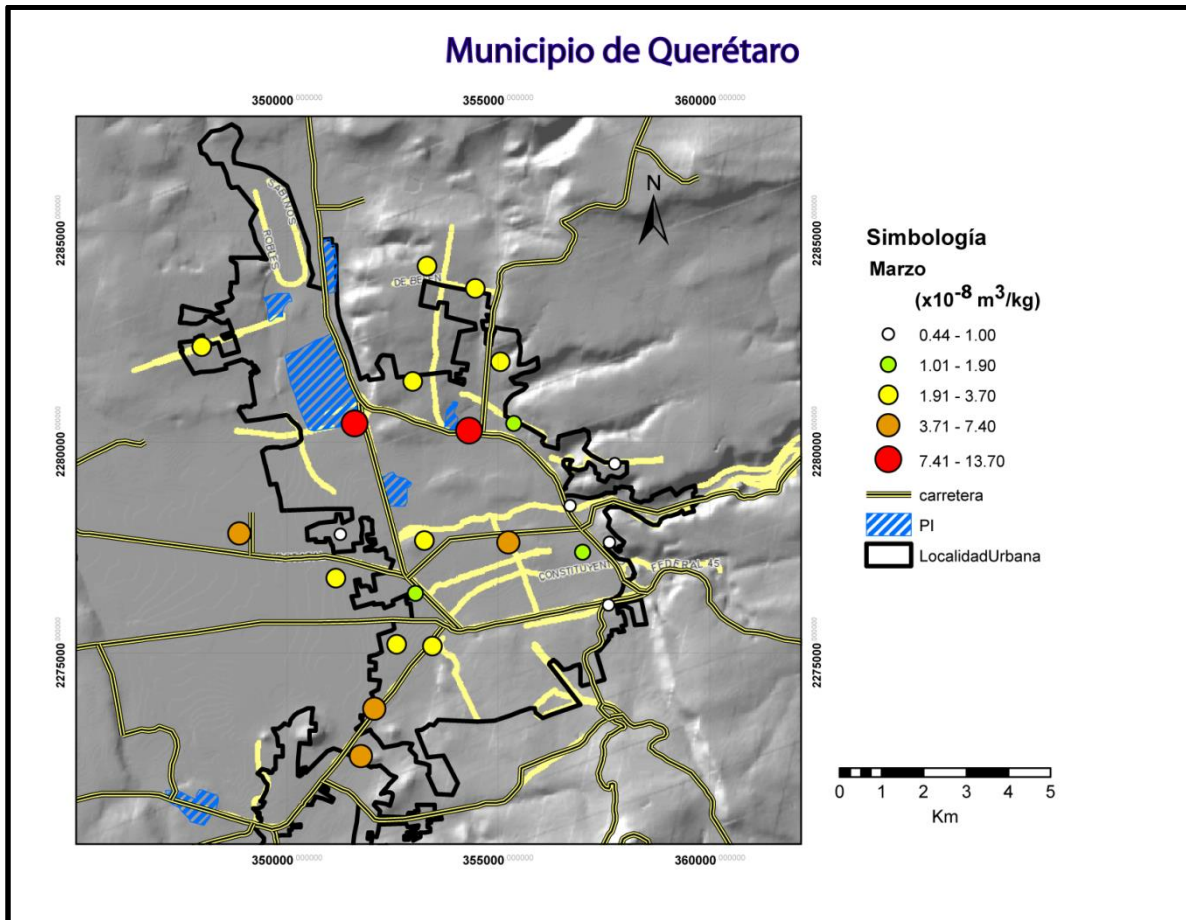
Los datos obtenidos (Figura 37) para el mes de Marzo, muestran un incremento en la contaminación. En este mes el total de precipitación fue de solamente 3mm. Podemos observar en la distribución espacial de las mediciones de susceptibilidad magnética específica, que los valores encontrados son más elevados en la región noroeste. Tomando como origen o punto de partida el centro de la ciudad, en particular el punto "La Alameda", hacia el noreste los valores siguen siendo bajos, y en las zonas industriales donde tenemos ambas fuentes (industrial y vehicular) los valores son críticos. Para el mes de marzo tenemos un rango amplio que va de 0.44 a  $17.31 \times 10^{-8} \text{m}^3 \text{Kg}^{-1}$ .

Al igual que en la Figura 36 las mediciones de susceptibilidad menores están representadas por círculos pequeños que van incrementando conforme aumenta la susceptibilidad y tonos que van de blanco a rojo, de los cuales se puede observar que para el mes de marzo la parte suroeste y noroeste son las que presentan mayores valores.



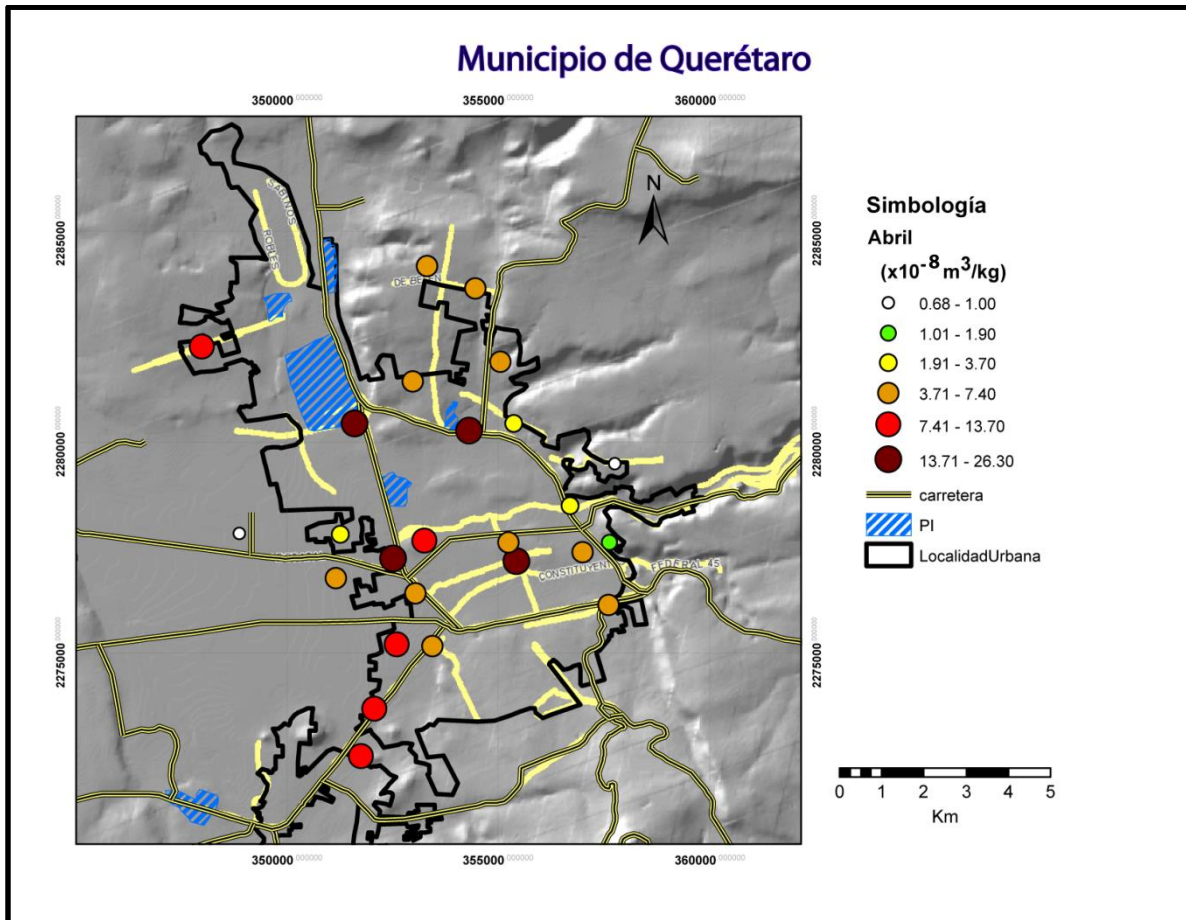
**Figura 33. Mapa del monitoreo de la calidad del aire en el mes de Febrero mediante Susceptibilidad magnética**

Vale la pena señalar que, Gasca (2007) menciona como la parte noreste y sureste son afectadas debido a los vientos. Los resultados que obtuvimos se pueden justificar debido a las bajas velocidad de viento de este mes; se puede observar en el mapa como las partes noroeste y suroeste no afectaron a las partes noreste y sureste; la contaminación reflejada parece ser propia de cada sitio.



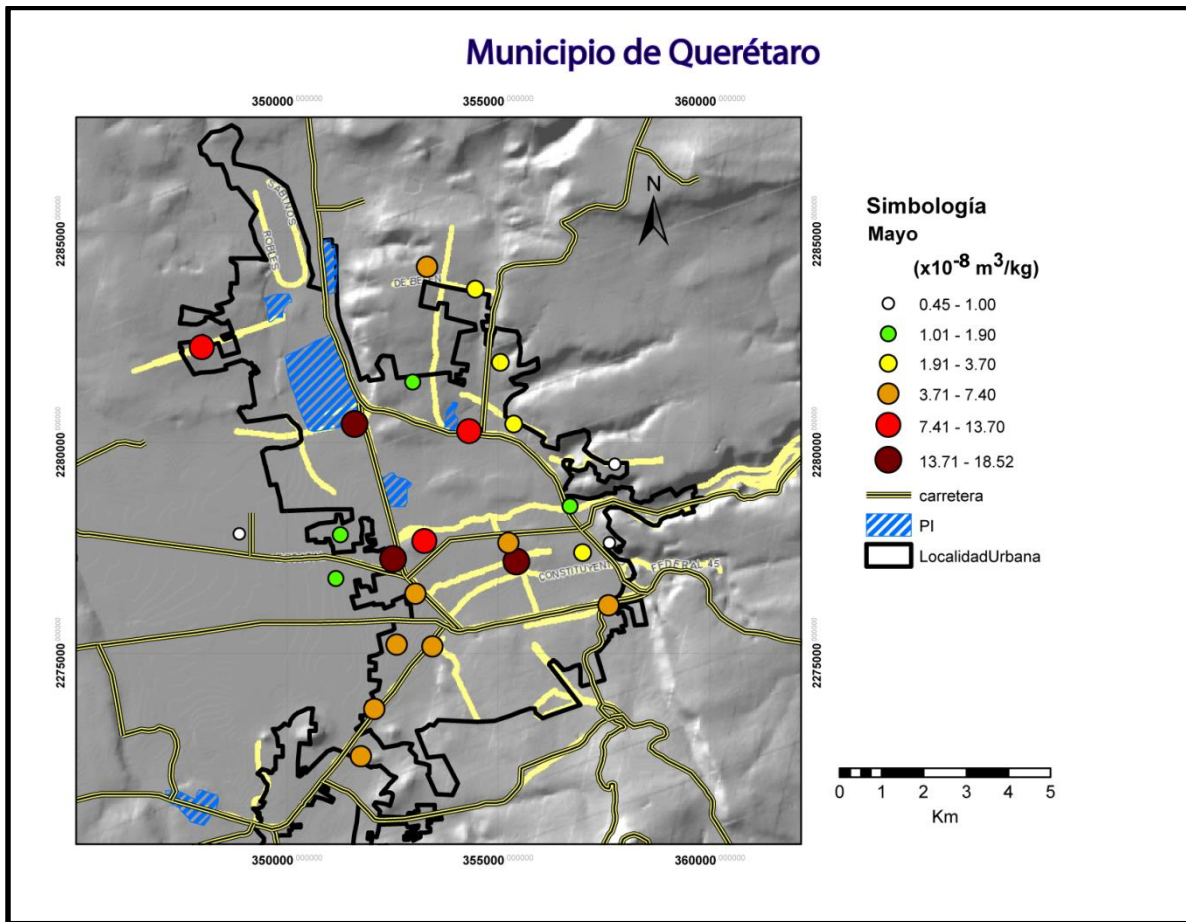
**Figura 34. Mapa del monitoreo de la calidad del aire en el mes de Marzo mediante Susceptibilidad magnética**

Por su parte el mes de abril en la zona metropolitana de Querétaro es un mes bastante cálido, con temperaturas medias que oscilan entre 29-33°C y escasas lluvias; las estaciones reportaron un total de 2 mm de precipitación. En este mes la presencia de brisa es muy débil, con velocidades de viento bajas que van de 4 a 10 km/hr. Los datos obtenidos para este mes son representados en la Figura 38; se muestra un incremento en los valores de susceptibilidad, lo que indica un deterioro en la calidad del aire. Podemos observar la distribución espacial de las mediciones de susceptibilidad magnética específica. Los valores encontrados son más elevados en casi toda la ciudad, con excepción de algunos puntos de la parte sureste de la ciudad, mientras que en la parte suroeste se visualiza un gran incremento en la concentración de partículas. La mayoría de los sitios presentan altas concentraciones de partículas contaminantes. Para el mes de Abril tenemos un rango de valores que van de 0.68 a 24.73 x 10<sup>-8</sup>m<sup>3</sup>Kg<sup>-1</sup>.



**Figura 35. Mapa del monitoreo de la calidad del aire en el mes de Abril mediante Susceptibilidad magnética**

El mes de Mayo también es cálido, puede alcanzar temperaturas con máximas que oscilan entre  $26^\circ$  y  $37^\circ$  durante el día. El cielo está a menudo nublado. Pero también hay jornadas con cielo despejado o parcialmente despejado y rara vez se encuentran días con neblina. La precipitación total fue de 18mm, la presencia de brisa muy débil en el 30% de los casos no hay viento. Los datos obtenidos para este mes son representados en la Figura 39; se muestra un pequeño decremento en los valores para todas las zonas, excepto para los puntos cercanos a el centro de la ciudad. En esta zona la mayor parte del tiempo el tráfico es denso y los vehículos transitan lentamente. Sin embargo, a pesar de verse una disminución en comparación del mes anterior debido a que hubo eventos de lluvia, los valores de susceptibilidad siguen siendo altos como lo podemos observar en la distribución espacial de las mediciones. Para el mes de Mayo tenemos un rango de valores que van de 0.45 a  $18.52 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$ .



**Figura 36. Mapa del monitoreo de la calidad del aire en el mes de Mayo mediante Susceptibilidad magnética.**

El mes de Junio sigue siendo cálido, sin embargo durante el mes las temperaturas bajan un poco durante el día. Las temperaturas diurnas varían entre 27 a 32°C, y el cielo está a menudo nublado o mayormente nublado. Es menos frecuente encontrar cielo despejado o parcialmente despejado, rara vez se encuentran días con llovizna y lluvias de poca intensidad. En el 55% de los casos no hay viento, hay precipitaciones frecuentes en total se reportó para junio del 2012 144 mm de lluvia. Fue el mes en que se acumuló mayor lluvia en ese año. Los datos obtenidos para este mes fueron cercanos a  $1 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$  con una variación de 0.5 entre ellos, a excepción de dos puntos que dieron cercanos a  $2 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ . Tenemos que resaltar que fue difícil elegir la fecha para coleccionar en este mes, debido a los pronósticos de lluvia, el cual indicaba que no pasarían más de 5 días sin haber un evento mayor a 3mm. Por esta razón decidimos coleccionar como en los otros meses, a

mediados del mes aproximadamente; sin embargo, no se respetaba el NNDC, ya que no existieron 15 días sin evento de lluvia menos a 3mm. El mapa no se elaboró ya que todas las zonas daban valores muy bajos. No es que no existiera un grado de contaminación o partículas en el aire, sino que las hojas de *Ficus benjamina* se lavaban con el agua de lluvia y perdían en su totalidad la señal magnética. Las lluvias en los meses de Junio, Julio, Agosto y Septiembre fueron frecuentes y mayores a 3mm, por lo que vimos imposible el monitoreo magnético usando *Ficus benjamina* como colector en temporada de lluvias.

## 4.4 Conclusiones

- 1) Antes de realizar un monitoreo magnético en una zona es necesario realizar un estudio de la vegetación del lugar.
- 2) Es necesario para cada especie y lugar determinar el NNDC en el biomonitoreo magnético para tener valores fiables es necesario realizar el cálculo del NNDC para cada bioindicador.
- 3) La morfología de la superficie de las hojas parece ser un factor dominante en la deposición de la partícula en la superficie de la hoja, a pesar de la abundancia de la especie *Ficus Benjamina* no consideramos sea el mejor bioacumulador de partículas, ya que solo puede funcionar en época de secas y bajas velocidades de viento.
- 4) Es necesario verificar la capacidad de la especie seleccionada como bioacumulador y no sólo basarse en la especie de árbol con mayor abundancia en la ciudad.
- 5) Tomando en cuenta las intensidades y direcciones del viento son fuertemente estacionales, con velocidades medias mensuales de 4m/s durante todo el año, relativamente bajas, y tomando en cuenta el NNDC, consideramos que para Querétaro es viable el monitoreo magnético de la calidad del aire de la ciudad utilizando *Ficus Benjamina* como colector.
- 6) El monitoreo utilizando *Ficus Benjamina* como colector solo es posible durante época de secas.
- 7) El número necesario de días que sugerimos esperar para colectar muestras de *Ficus Benjamina* para monitoreo atmosférico en Querétaro que es de 15 días después de cualquier evento de lluvia, no sólo cuando exceda los 3mm, ya que las hojas de esta especie se lavan con facilidad. Cuando el equilibrio dinámico ha sido alcanzado, la susceptibilidad magnética de las hojas pueden actuar como un sustituto de indicadores de la calidad del aire.
- 8) Los eventos de precipitación bajan al mismo tiempo las concentraciones de partículas en el ambiente en filtros de fibra de vidrio como en las hojas de árbol.
- 9) El monitoreo biomagnético de deposición de partículas sobre hojas de árboles inicialmente “limpias” (cultivadas en invernadero) muestra que las partículas gradualmente se acumulan sobre las superficies de hojas de árboles hasta que se logra un equilibrio dinámico entre la deposición de la partícula y la pérdida de partícula.
- 10) Las partículas en la superficie de la hoja, antes que las partículas incorporadas dentro de la estructura de la hoja, representan el mayor aporte de la medición de susceptibilidad, la señal de las partículas incorporadas dentro de la estructura de la hoja es insignificante comparada con la que se obtiene después de alcanzar la hoja el equilibrio en términos de acumulación de partículas.

# Capítulo 5 Caracterización magnética de *Tillandsia Recurvata* L. y su uso para biomonitoreo

## 5.1 Introducción

Como se ha mencionado en los capítulos anteriores, el monitoreo magnético es una técnica apropiada para evaluar, como primera aproximación, la influencia de la contaminación antropogénica en amplias zonas (Petrovsky y Elwood 1999 , Boyko *et al.* 2004 , Bundell *et al.* 2009 ) y las zonas de interés específicas (Chaparro *et al.* 2007). En general, los polvos atmosféricos en zonas urbanas / industriales se colectan utilizando filtros. Esta técnica requiere una distribución estratégica de varios dispositivos en el área, que se les debe de dar mantenimiento lo que da como resultando en un alto costo y tiempo. Existen estudios de magnetismo ambiental de polvo atmosférico colectado por filtros registrados en ciudades en Europa (Muxworthy *et al.* 2001, Sagnotti *et al.* 2006), Asia (Xie *et al.* 2001, Shu *et al.* 2001), y América (Castañeda-Miranda *et al.* 2014).

Los monitores biológicos son una alternativa ventajosa para controlar la calidad del aire en zonas urbanas. En particular, no necesitan ningún cuidado especial y la colecta puede variar según la información que se quiera recabar, semanal, mensual, anual... esto dependerá de la vegetación utilizada. Por mencionar algunos casos están, Lehndorff *et al.* (2006), Maher *et al.* (2008) ,Zhang *et al.* (2008), Jordanova *et al.* (2010), Fabian *et al.* (2011), Salo *et al.* . (2012) y Chaparro *et al.* (2013), ellos han demostrado la utilidad de algunos bioindicadores (hojas de árboles, núcleos de anillos de árboles, musgos y líquenes) colectores de polvo pasivos utilizados para la monitorización magnética en áreas de interés.

Entre las especies de vegetación, la *Tillandsia Recurvata* L. es una planta epífita de aproximadamente 8 cm de radio, que por lo general tiende a crear una forma esferoide y tiene un sistema de raíces básica (Madison 1977). Estas plantas tienen tricomas foliares que permiten la absorción de agua, nutrientes y polvos del aire ( Rzedowski 1981), ya que pueden colonizar árboles y cables, están disponibles y bien distribuidas en Santiago de Querétaro (México) que es nuestra área de estudio, pero también se han generalizado en América, desde el sur de Estados Unidos hacia el sur de Argentina y Chile (Correll y



Johnston, 1970). El límite septentrional de su ocurrencia natural es la costa de Georgia (donde en dicho estado aparece como una especie de "preocupación especial"), aunque se ha introducido en la costa de Carolina del Sur en los árboles de jardinería. Se ha descrito en la naturaleza de Georgia, Florida, Louisiana, Texas, Arizona, México, la mayor parte de América Central y del Sur, y muchas de las islas de las Indias Occidentales (Weakley 2010).

El género *Tillandsia* en zonas áridas, prácticamente pertenece a América Latina, la mayoría de sus especies se encuentran principalmente en ambientes méxicos, aunque las especies más conocidas se encuentran en ambientes xéricos (Isley, 1987). Son consideradas como las verdaderas plantas de aire, ya que toman el agua, el CO<sub>2</sub> y el material orgánico prácticamente de éste.

México no sólo es un centro evolutivo de cactáceas y otras especies suculentas sino también del género *Tillandsia*. La gran diversidad de especies epífitas adaptadas a la sequía en México parece ser el resultado de un extensivo aislamiento de los bosques secos y semi-secos que ha causado la radiación de estos grupos (Hietz y Hietz-Seifert, 1995b). Las *Tillandsia* que habitan en zonas áridas, son especies consideradas como *Bromeliaceae* tolerantes de luz y xeromórficas, resistentes a la sequía; los árboles que llegasen a tener un denso follaje interceptarían el sol o la lluvia que permitiesen su establecimiento (Benzing, 1986). Son especies consideradas como las más tolerantes al estrés de todas las plantas vasculares.

Las *Tillandsias* tienen una alta eficiencia de economía del agua, estructuras de sostén bien desarrolladas y la capacidad de obtener nutrientes minerales de recursos muy diluidos como es el agua de lluvia. Para colonizar nuevos hospederos utilizan las corrientes de aire o bien aves como agentes dispersantes (Benzing y Renfrow, 1980). Como otras epífitas la *Tillandsia* habita ambientes cuyas condiciones pueden ser estresantes, ya que soportan severas condiciones externas tanto para su germinación como para su establecimiento. Compiten por el espacio, fuerza de gravedad, con eventos climáticos: exposición a cortezas que se deshidratan más que los suelos, que se enfrían o se calientan muy rápido, los efectos del aire alrededor de ellas, la altura del dosel donde ocurren cambios y fluctuaciones rápidas de temperatura así como también cualquier evento que le suceda a su hospedero. La absorción de minerales se lleva cuando los brotes están húmedos o inmediatamente después de las lluvias (Benzing, 1973; Benzing y Renfrow, 1974).

Estas características en la *Tillandsia* y la distribución de las especies permiten estudiar su capacidad como colectora de distintos contaminantes, tales como elementos

tóxicos, partículas (por ejemplo: Zambrano *et al.*, 2009; Goix *et al.* 2013.) y óxidos magnéticos.

Los estudios de monitoreo que se han realizado, trasplantando *Tillandsia spp.* Se han llevado a cabo por diferentes autores que reportaron acumulación de elementos traza por períodos mínimos de tiempo de 4 semanas (Pellegrini *et al.* 2014), así como durante 3-9 meses (Bermúdez *et al.* 2009, Abril *et al.* 2014). En este estudio, fue utilizada otra especie del género, la *Tillandsia recurvata* fue investigada por seguimiento magnético de una zona urbana por mediciones detalladas de sus propiedades magnéticas. Principalmente nuestro trabajo se centra en su uso como un bioindicador alternativo en las ciudades, y para determinar los parámetros relevantes para el control magnético. Vale la pena mencionar que el monitoreo magnético es un método rápido y de bajo costo aplicable, permite la identificación de puntos críticos de contaminación y áreas críticas para estudios complementarios (por ejemplo, Böhm *et al.* 1998, Moreno *et al.* 2003, Chaparro *et al.* 2013).

## **5.2 Metodología y Muestreo**

### **5.2.1 Área de estudio**

El estudio se realizó en la ciudad de Santiago de Querétaro (descripción detallada en el apartado 3.2.1. A continuación se muestran los puntos de monitoreo en el mapa de la ciudad de Querétaro mediante un modelo de elevación digital. El mapa también muestra la distribución de las zonas industriales y las carreteras principales (figura 42).

### **5.2.2 Muestreo**



Figura 37. Imágenes de Tillandsia Recurvata. a) En árbol ocotillo, b) en alambre de la luz, c) en mezquite.

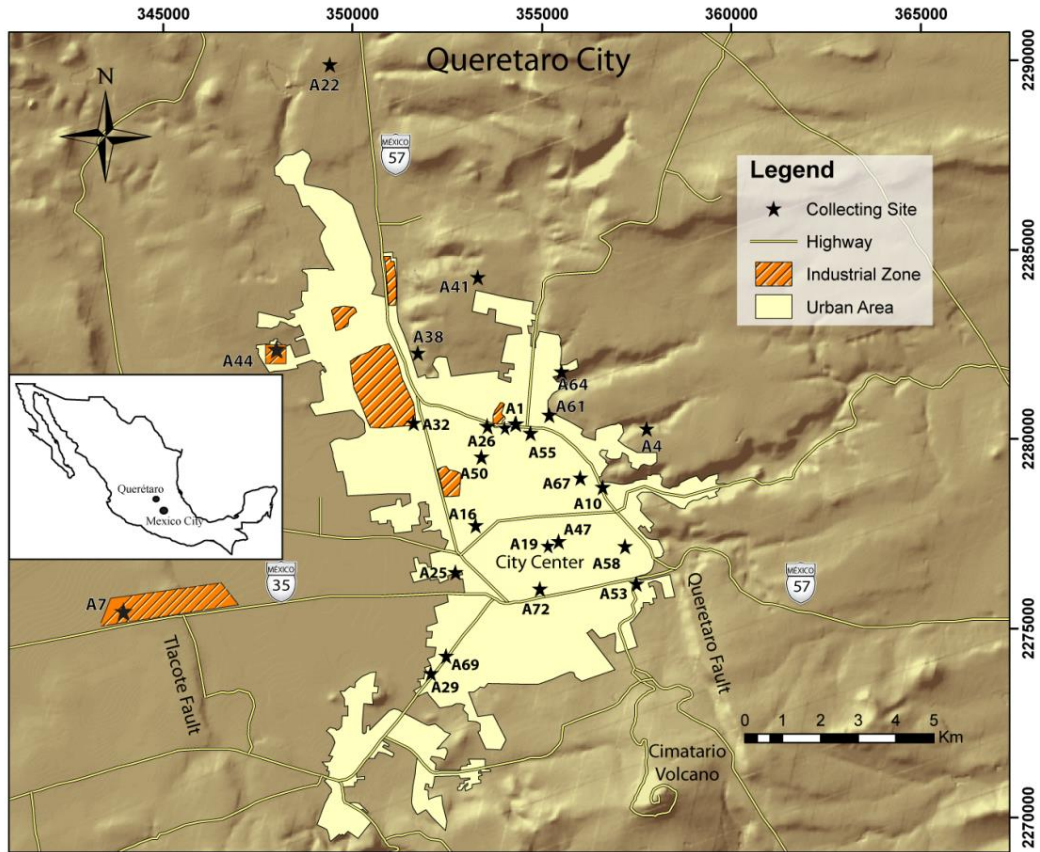


Figura 38. Ubicación de los puntos de muestreo para el monitoreo

En este estudio, se obtuvieron varios individuos de *Tillandsia recurvata* de 25 sitios (para un total de 70 muestras, tres submuestras en los sitios en donde el material era suficiente) de la zona urbana y la periferia, algunos de ellos con altas cargas de contaminantes, así como la influencia de diferentes fuentes de contaminación. Las muestras se recolectaron a una altura > 1.5m para evitar la influencia de las partículas del suelo urbano; también se utilizaron raspadores de plástico y guantes desechables para evitar la posible contaminación con las herramientas y entre los sitios de recolección.

El material (cuando fue posible 20 g) fue colectado en Marzo del 2012 y en cada sitio se obtuvieron submuestras representativas, depositando las muestras en bolsas de papel y se almacenó a temperatura ambiente en el laboratorio para proseguir con diferentes estudios magnéticos y adicionales.

### **5.2.3 Las mediciones magnéticas**

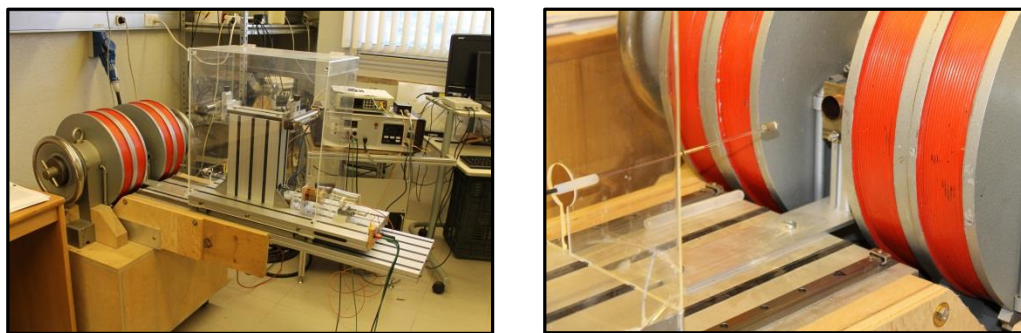
El material biológico se envasó en recipientes de plástico no magnéticos (8 cm<sup>3</sup>) y se pesó (hasta 3.2 g) para las mediciones magnéticas. Las mediciones magnéticas se llevaron a cabo en el Laboratorio de paleomagnetismo y magnetismo de rocas en el Centro de Geociencias (UNAM).

Una pequeña cantidad de la vegetación (< 50 mg) se utilizó para medir ciclos de histéresis magnéticos y mediciones remanentes en campos entre -2 y 2 T a temperatura ambiente usando un sistema de medición de Princeton Corporación Micromag 2900 AGM equipado con un imán 2.2 T. Antes de los experimentos, el material se seca y se pesa para permitir el cálculo de los parámetros de histéresis de masas - corregido. A partir de los parámetros de histéresis y radios de interés, la magnetización de saturación ( $M_s$ ), remanencia de saturación ( $M_{rs}$ ) y fuerza coercitiva ( $H_c$ ) fueron calculados. Además fueron calculadas, la susceptibilidad de alto campo ( $\chi_{hf}$ ) y la relativa contribución de materiales diamagnéticos y paramagnéticos a la  $M_s$  (para/diamag. cont.). A partir de mediciones remanentes, curvas de adquisición de IRM y la saturación de IRM ( $SIRM = IRM_{2T}$ ) se determinaron aplicando un campo directo aumentando en espaciados uniformemente sobre una escala logarítmica. También se calcularon coercitividad remanente ( $H_{cr}$ ), S-ratio (=  $-IRM_{-300mT}/SIRM$ ), ARM/SIRM y fue calculada la relación  $SIRM/\kappa$ .



**Figura 39. Procesamiento y medición de muestras en Micromag. a) Equipo, b) porta muestras, c) molienda y preparación de muestras. d) porta muestra, e) colocación de las muestras, f) muestra en equipo para su medición.**

Muestras seleccionadas (aproximadamente 100-200 mg), se estudiaron en un equipo magnético hecho en el Laboratorio e paleomagnetismo y magnetismo de rocas en el Centro de Geociencias (UNAM) para producir curvas termomagnéticas. El campo de la inducción elegido fue  $\sim 0.5$  T, y tasa rampa durante el calentamiento y el enfriamiento son  $30^\circ \text{C min}^{-1}$ . Las muestras se calentaron y enfriaron al aire desde una temperatura de  $700^\circ\text{C}$  y posteriormente enfriado hasta la temperatura ambiente (TA). Los valores relativos de magnetización inducida ( $M/M_{RT}$ ) son de interés en este estudio; por lo tanto son presentadas las curvas  $M/M_{RT-T}$ .



**Figura 40. Mediciones termomagnéticas**

Las medidas de susceptibilidad magnética, volumétrica ( $\kappa$ ) y masa específica ( $\chi$ ), se llevaron acabo mediante el equipo KLY-3 Kappabridge (AGICO). Asimismo, el  $\kappa_{FD}\%$  porcentaje dependiente de la frecuencia ( $\kappa_{FD}\% = 100 \times [\kappa_{0.47} - \kappa_{4.7}] / \kappa_{0.47}$ ) se calculó usado el

equipo MS2 (Bartington Instruments Ltd.) vinculado al sensor de doble frecuencia MS2B (0.47 y 4.7 KHz).



**Figura 41** Figura 45. Equipo MS2 (Bartington Instruments Ltd.)

La magnetización remanente anhysteretic (ARM) se imparte mediante un dispositivo conectado a un desmagnetizador blindado por AF (campo magnético alterno) de alta tensión Helmholtz. La ARM fue impartida en superposición con un campo de polarización DC a un campo de  $90 \mu\text{T}$  con un AF de  $100 \text{ mT}$ , por lo tanto, la magnetización remanente se midió con un magnetómetro de saturación Spinner (JR-5, AGICO). La susceptibilidad anhysterica ( $\kappa_{\text{ARM}}$ ) se estimó a partir de la ARM adquirida a un DC de  $71.58 \text{ A/m}$ . El radio  $\kappa_{\text{ARM}}/\kappa$  y la gráfica de King's ( $\kappa_{\text{ARM}}$  contra  $\kappa$ , King *et al.* 1982) fueron estudiadas también.



**Figura 42.** Desmagnetizador de campos alternos de alto voltaje, con bobinas Helmholtz, capaz de alcanzar inducciones de hasta 3 Tesla.

La adquisición de magnetización remanente isotérmica de saturación (SIRM) se realizó con un magnetizador de pulsos. Cada muestra se magnetiza mediante su exposición a un campo de corriente continua de 2 T. La magnetización remanente se midió utilizando el magnetómetro JR - 5 anteriormente mencionado.

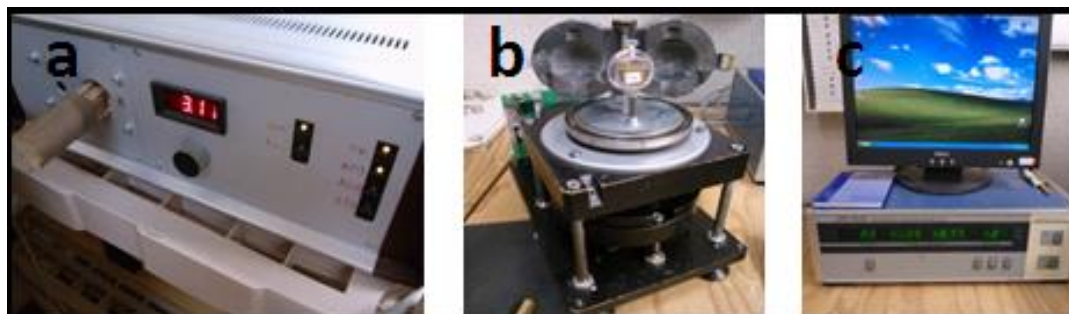


Figura 43. Medición de ARM y SIRM. A) Magnetizador por pulsos, b) magnetómetro de giro, c) PC.

#### 5.2.4 Microscopía y estudios elementales

Varias muestras de *Tillandsias*, sin ninguna extracción magnética, se prepararon y examinaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio de Phillips, modelo XL30 . Antes de la observación SEM, la composición elemental de cada muestra se analizó por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva. El sistema utilizado fue un modelo DX4 EDAX (límite de detección 0.5 %).

Las muestras también se prepararon para el análisis de elementos traza en CGEO en un laboratorio limpio. Los oligoelementos se determinaron en 100 mg de muestra en polvo que se digirió en horno de microondas añadido 1 ml de HF más 4 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado en vasos de precipitados cerrados, después de la digestión de la muestra se transfirió a un vaso de rosca Savillex®, y se colocó por una noche en una placa caliente a 100 °C. Los ácidos se evaporaron a sequedad y se colocaron dos veces 15 gotas de 16N HNO<sub>3</sub> con el fin de romper los fluoruros. Una vez que el ácido se evaporó a sequedad, se agregaron 2 ml de agua desionizada, más 2 ml de 8N HNO<sub>3</sub>, las muestras se dejaron cerradas durante la noche en una placa caliente a 100 °C. Todas las muestras estaban en solución completa después de este paso. Las muestras se diluyeron a continuación hasta

1:2000 para proporcionar concentraciones adecuadas dentro de los límites de detección del instrumento y para producir las señales fuertes necesarias para los datos de alta precisión. Todas las muestras se diluyeron con una solución de patrón interno hecho de Ge(10 ppb), In(5 ppb), Tm(5 ppb) y Bi(5 ppb) para controlar la deriva instrumental. La calibración y la reducción de los datos se basan en la digestión de los cuatro estándares internacionales (AGV-2, BHVO-2, BCR-2, JB-2), y se utilizaron dos blancos de control, que llevaron el mismo procedimiento de las muestras.

### **5.2.5 Los estudios estadísticos multivariados**

El análisis estadísticos multivariados se realizaron utilizando el software libre: R versión 2.15.0 (2012). Veinticinco ( $n = 25$ ) muestras se utilizaron para esta investigación y el conjunto de datos incluyen 11 variables magnéticas y 13 variables químicas. Se calcularon las estadísticas descriptivas y coeficientes de correlación de Pearson para todas las variables como un primer paso. A continuación, se estudió los algoritmos Fuzzy c-Means (FCC). Los datos se representan usando coordenadas principal de análisis (PCoordA), una representación gráfica de D ( $D_{n \times n}$ ), que es una matriz de distancia (distancia entre individuos o casos) y donde  $n$  es el número de unidades de análisis. En este estudio, la distancia a la Gower ( $d_G$ , ver Chaparro *et al.* 2008) se utilizó como una medida de disimilitud para la PCoordA.

## **5.3 Resultados**

### **5.3.1 Propiedades magnéticas**

Los resultados de los parámetros magnéticos dependientes de la concentración se enumeran a continuación en la Tabla 7. Para cada sitio, los resultados magnéticos de  $\chi$ , ARM, SIRM,  $\chi_{ARM}$ ,  $M_s$ ,  $K_{ARM}/K$ , ARM/SIRM, SIRM/ $\chi$ ,  $H_c$ ,  $H_{cr}$ ,  $H_{cr}/H_c$ ,  $M_r/M_s$ , contenido



Par/diamag. y Xfh los cuales fueron calculados para obtener un valor representativo, es decir, el valor medio de 3 submuestras.

La susceptibilidad magnética por masa específica y parámetros magnéticos remanentes se correlacionaron significativamente (por ejemplo:  $R = 0.979$   $p < 0.01$  para  $\chi$  - SIRM,  $r = 0.949$   $p < 0.01$  para  $\chi$ -ARM) que revela que la señal magnética es manejada por materiales ferromagnéticos. Los parámetros dependientes de concentración magnética mostraron amplias variaciones, por ejemplo:  $\chi$  valores variaron desde 1.8 hasta  $171.5 \times 10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ , para el sitio A41-43 y A1-3, respectivamente; que están relacionados principalmente a la influencia de diferentes fuentes de contaminación.

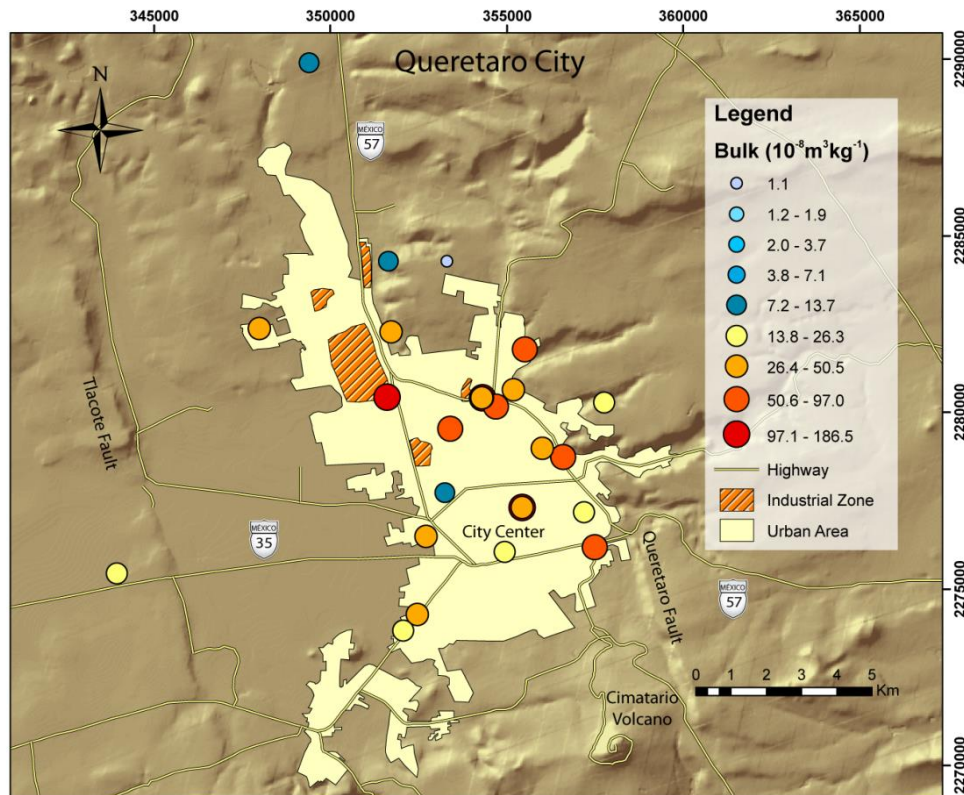
**Tabla 6. Propiedades magnéticas de Tillandsia Recurvata en la zona metropolitana de Querétaro, correspondientes a la media de 3 submuestras por sitio (n=25).**

Sample	F-cluster	X	ARM	SIRM	Xarm	Ms	Karm/K	ARM/SIRM	SIRM/X	Hc	Hcr	Hcr/Hc	Mr/Ms	par/diamag. cont.	Xfh
		$10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$	$10^{-6} \text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$	$10^{-3} \text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$	$10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$	$10^{-3} \text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$	dimensionless	dimensionless	ka/m	mT	mT	dimensionless	dimensionless	%	$10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$
A1-3	1	171.5	355.4	28.8	496.3	301.6	2.89	0.012	16.8	13.45	41.98	3.12	0.146	11.5	8.7
A4-6	2	31.0	95.4	5.9	133.2	91.9	4.25	0.016	19.5	13.55	41.79	3.08	0.145	0.9	0.2
A7-9	2	15.3	46.8	2.8	65.4	125.2	4.30	0.017	18.1	13.24	40.66	3.07	0.147	10.2	3.2
A10-12	2	61.9	151.3	10.9	211.3	158.1	3.43	0.014	17.6	13.89	40.43	2.91	0.142	4.3	1.7
A13-15	2	41.4	133.8	7.1	186.8	206.7	4.47	0.019	17.3	14.09	43.86	3.11	0.144	6.5	3.4
A16-18	2	12.6	41.8	2.4	58.3	134.6	4.68	0.017	19.4	12.70	42.44	3.34	0.115	0.6	0.2
A19-21	2	101.5	253.3	17.6	353.7	141.0	3.50	0.014	17.4	14.02	42.02	3.00	0.144	4.6	1.6
A22-24	3	5.5	30.4	1.4	42.5	34.5	8.73	0.023	27.2	14.29	39.69	2.78	0.167	-24.2	-2.1
A25	3	46.0	137.5	9.5	192.0	201.2	4.17	0.015	20.5	12.19	40.54	3.33	0.128	6.1	3.1
A26-28	2	31.5	90.4	6.0	126.3	39.6	4.74	0.017	19.5	13.23	40.28	3.05	0.148	-12.9	-1.3
A29-31	2	25.9	63.4	3.5	88.5	103.7	3.50	0.018	13.6	11.78	43.75	3.71	0.123	0.7	0.2
A32-34	1	108.8	247.1	16.5	345.0	342.3	3.17	0.015	15.1	12.71	38.62	3.04	0.132	10.4	9.0
A38-40	3	34.9	184.7	6.3	257.9	92.2	7.38	0.029	18.0	12.92	36.11	2.80	0.156	8.5	2.0
A41-43	2	1.8	16.7	0.8	23.3	25.7	13.23	0.022	42.8	14.07	37.23	2.65	0.164	-27.5	-1.8
A44-46	2	33.6	96.0	5.8	134.1	82.6	4.03	0.016	17.5	13.53	40.50	2.99	0.142	-6.0	-1.2
A47-49	2	40.6	110.6	6.8	154.4	99.6	3.80	0.016	16.6	12.94	41.93	3.24	0.132	-0.7	-0.2
A50-52	1	99.2	220.9	14.5	308.4	498.3	3.11	0.015	14.6	11.53	36.64	3.18	0.113	4.3	5.4
A53-54	3	81.0	144.9	7.9	202.3	135.8	2.50	0.018	9.8	11.55	39.08	3.38	0.113	2.0	0.7
A55-57	1	53.1	164.2	9.8	229.3	508.0	4.32	0.017	18.5	12.20	37.15	3.05	0.141	7.1	9.0
A58-60	3	19.8	73.8	3.9	103.1	191.3	5.20	0.019	19.8	11.60	35.30	3.04	0.122	3.2	1.5
A61-63	3	44.1	163.0	8.1	227.6	211.5	5.16	0.020	18.3	11.59	35.76	3.09	0.114	2.0	1.0
A64-66	1	64.5	169.8	11.4	237.1	367.0	3.69	0.015	17.7	12.83	36.28	2.83	0.138	6.9	6.3
A67-68	1	52.3	130.0	9.2	181.4	665.9	3.47	0.014	17.6	12.62	38.17	3.03	0.120	4.0	6.6
A69-71	1	33.2	105.0	6.4	146.6	352.8	4.42	0.016	19.3	12.29	36.84	3.00	0.127	5.7	5.0
A72-73	3	19.3	78.1	3.3	109.0	32.9	5.64	0.024	17.1	11.69	37.83	3.24	0.118	-25.1	-2.1

Tabla 7. Análisis Estadístico bivariable para Tillandsias de Querétaro (n=25). Solo son detallados los coeficientes significativos de Pearson a .05(\*\*) y .01(\*)

	$\chi$	ARM	SIRM	$M_s$	$\kappa_{ARM}/\kappa$	ARM/SIRM	SIRM/ $\chi$	par/diama g. cont.	$\chi_{hf}$
Li						-0.443**			
Be			0.420**	0.447**		-0.458**		0.469**	0.482**
Sc	0.516*	0.518*	0.575*	0.562*		-0.567*		0.522*	0.667*
Ti	0.565*	0.586*	0.630*	0.573*		-0.570*		0.553*	0.677*
V	0.490*	0.466**	0.541*	0.501**		-0.605*		0.438**	0.581*
Cr	0.604*	0.621*	0.617*	0.523*		-0.466**		0.549*	0.710*
Co	0.543*	0.543*	0.597*	0.542*		-0.585*		0.527*	0.674*
Ni	0.508*	0.510*	0.507*			-0.402**			0.478**
Cu						-0.437**		0.427**	0.505*
Zn	0.520*	0.416**	0.490**	0.439**	-0.485**	-0.621*		0.542*	0.603*
Ga	0.482**	0.512*	0.541*	0.557*		-0.512*		0.535*	0.616*
Sr						-0.482**			0.511*
Y	0.483**	0.505*	0.541*	0.603*		-0.533*		0.531*	0.630*
Zr	0.494**	0.522*	0.552*	0.565*		-0.520*		0.565*	0.622*
Nb	0.411**	0.456**	0.476**	0.549*		-0.483**		0.516*	0.574*
Mo	0.653*	0.519*	0.601*	0.489**	-0.610*	-0.676*	-0.447**	0.445**	0.577*
Sn	0.579*	0.569*	0.581*	0.530*	-0.398**	-0.501**		0.516*	0.715*
Sb	0.622*	0.505*	0.624*	0.452**	-0.499**	-0.670*		0.529*	0.670*
Ba	0.509*	0.458**	0.521*	0.430**		-0.486**		0.452**	0.639*
Tl		0.415**						0.456**	
Pb	0.540*	0.516*	0.570*	0.518*	-0.426**	-0.637*		0.480**	0.574*
U				0.400**				0.444**	

A continuación representamos la susceptibilidad magnética por masa específica, de los datos obtenidos (figura 48), donde podemos observar la distribución espacial de las mediciones de susceptibilidad magnética específica, los valores encontrados son relativamente bajos en un rango amplio que va de 1.8 a 171.5  $\times 10^{-8} \text{m}^3 \text{Kg}^{-1}$ . Con el fin de garantizar que estos valores son fiables, se tuvo especial cuidado para asegurar que el portamuestras de acrílico utilizado en las mediciones estuviera limpio y su contribución diamagnética fue compensada.

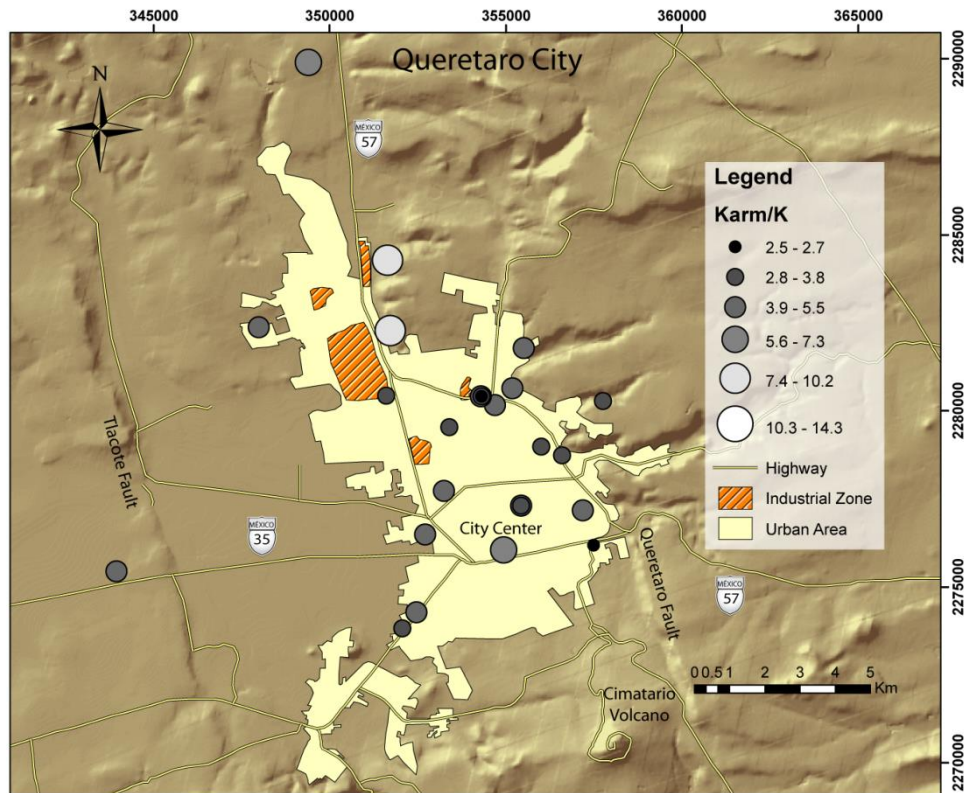


**Figura 44. Distribución espacial de la concentración magnética del mes de marzo en Santiago de Querétaro.**

La reproducibilidad de los resultados se comprobó mediante la repetición de cada medición tres veces y promediar los resultados, a su vez el valor obtenido de las tres muestras de cada sitio fue promediado para tener un valor de concentración final representativo del lugar donde se obtuvo y una variabilidad máxima entre las muestras de cada sitio de  $\pm 10e^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Las mediciones de susceptibilidad menores están representadas por círculos pequeños que van incrementando conforme aumenta la susceptibilidad y tonos que van de azul claro a azul fuerte, de los cuales se puede observar son los sitios menos frecuentes. Mientras que los valores altos están representados por círculos con diámetros mayores, que van de amarillo a rojo conforme incrementa la susceptibilidad magnética específica, los cuales como se observa son más frecuentes.

Los atributos magnéticos utilizados para determinar el tamaño de partícula fueron  $K/K_{arm}$  y la gráfica de King que involucra  $X_{ARM}$  vs  $X$  (faltan unidades y simbología). La distribución espacial del tamaño de grano magnético es mostrada en la figura 49, que está

dato por el cociente  $K_{arm}/K$  cuyos valores varían en un rango de 2 hasta 14; dichos valores son adimensionales. En el mapa las áreas oscuras representan tamaños mayores de partículas y las áreas claras representan tamaños menores.



**Figura 45. Distribución espacial de tamaños de granos magnéticos.**

Como se puede apreciar por los resultados de histéresis, la influencia de diferentes fuentes de contaminación se observan en la señal magnética de tres sitios representativos en las figuras 50 a, b y c.

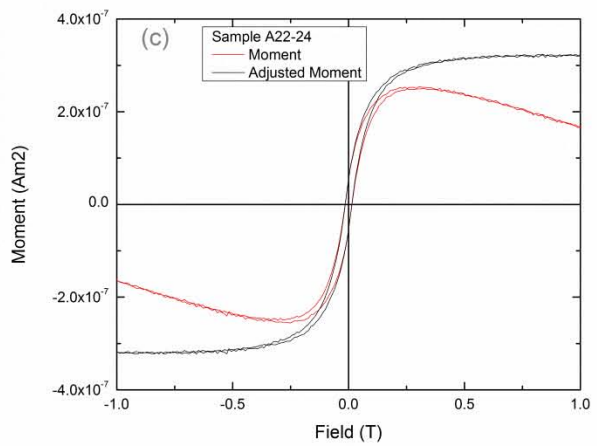
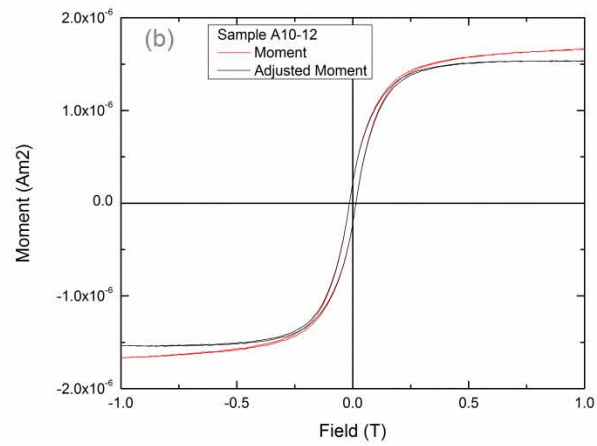
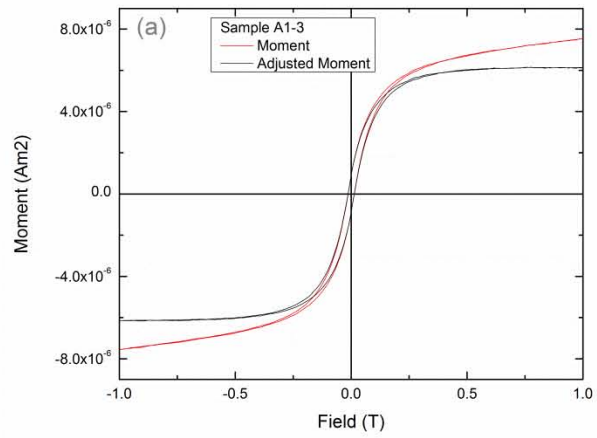


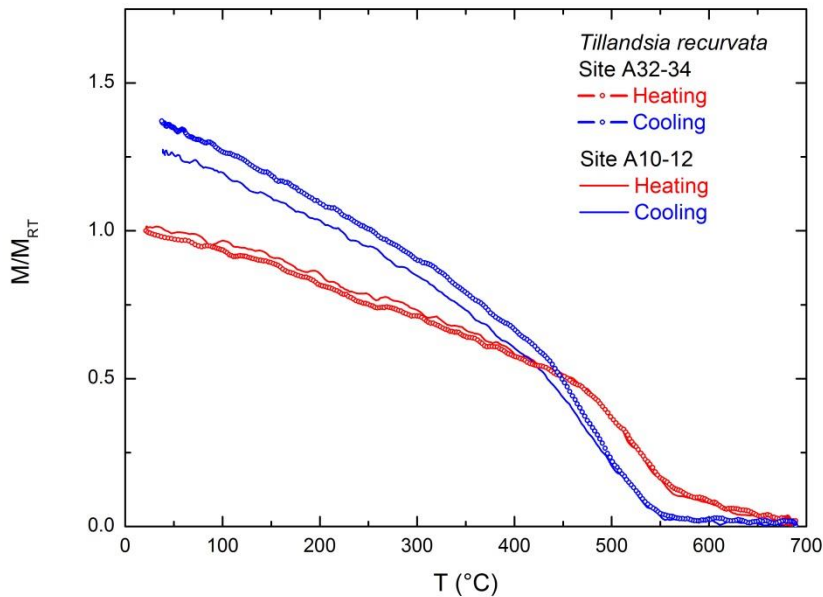
Figura 46. Curvas de histéresis de: a) sitio cerca de una fábrica, b) sitio influenciado por alto tráfico y c) sitio de control lejos de las fábricas y de la zona urbana.

Las figuras 50 a y b, muestran las curvas de histéresis de un sitio cerca de una fábrica y otro influenciado por alto tráfico. Ambos de ellos muestran un componente ferrimagnético predominante ( $H_c = 13.4-13.9$  millones de toneladas) y una contribución paramagnética de 11.05 a 4.3% a 1T. Por otro lado, la figura 50 c corresponde a un sitio de control lejos de las fábricas y la zona urbana, y la evidencia de un momento magnético menor que en otros sitios. Esta muestra (A22-24) las características naturales del material biológico con una importante contribución diamagnética (-24%, a 1T). En este caso, la contribución litogénica es principalmente ferrimagnética ( $H_c = 14.3$  mT) y la matriz diamagnética (correspondiente a la *Tillandsia spp.*), esto se observa claramente en las curvas de histéresis sin corregir.

La susceptibilidad de alto campo es un parámetro relacionado con la fase no ferrimagnética (es decir dia- y / o paramagnéticas), los valores encontrados oscilaron entre  $\chi_{hf} -2,1$  a  $9.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ . Estos valores representan la influencia de los materiales diamagnéticos (minerales y vegetación) de materiales menos contaminados y paramagnéticos a diferencia de materiales (por ejemplo, ricos en Fe) de sitios contaminados.

Según los valores de coercitividad remanentes (35.3 a 43.9 mT), la fase ferrimagnético corresponde a magnetita / minerales maghemita. Aunque este parámetro varía en un rango estrecho, hay un aumento en los sitios con alta concentración magnética, que puede estar relacionado a ligeros cambios en la mineralogía magnética. Es posible la dependencia del portador magnético y / o cambios en la distribución del tamaño de grano magnético.

Ambas posibilidades parecen razonables a partir de estudios y parámetros adicionales. Las curvas termomagnéticas muestran el predominio de minerales de magnetita, como para todas las muestras (figura 50). Sin embargo, las muestras de los sitios influenciados por fábricas evidenciaron una fase de alta coercitividad correspondiente a hematita ( $T_N \sim 675$  °C). Esta fase magnética adicional puede explicar la variación entre los sitios  $H_{cr}$  menor y más influenciados por la contaminación. Por otra parte, esta fase parece ser una fase magnética característica de fuentes industriales que también fue reportado por Chaparro *et al.* (2013) en Argentina utilizando líquenes como bioindicadores.



**Figura 47. Curvas termomagnéticas características para muestras de Tillandsia Recurvata L. de zonas con tráfico vehicular (línea punteada) y zonas con influencia industrial y vehicular, que muestra temperaturas de Curie cercanas a la de la magnetita.**

La distribución del tamaño de grano magnético se puede apreciar en la figura 49 Aunque el grafico de Day (figura 51) muestran la presencia de pseudo- dominio único (PSD) de grano para todas las muestras, es evidente que las muestras muestran diferente concentración de SD (o MD) partículas de la mezcla de curvas SD-MD (Dunlop *et al.* 2002 y 2002b) que oscila entre 70 y 85 % MD granosa. Tres muestras calentadas (ih , iih, iiih), después de las mediciones termomagnéticos están también representados en la figura 37, por lo tanto, es posible observar los cambios magnéticos. Todos los puntos de datos se mueven hacia la parte SD de las curvas de mezcla y por lo tanto indican una disminución relativa a la concentración de granos MD.

La estimación del grafico de King demuestra que los granos magnéticos gruesos parecen estar asociados a valores mayores de  $\chi$  (ver figura 52). Suponiendo que el predominio de minerales como lo es la magnetita, variaron entre <0.1 y 1 micras y comprenden una fracción respirable, que puede conducir a consecuencias adversas para la salud humana.

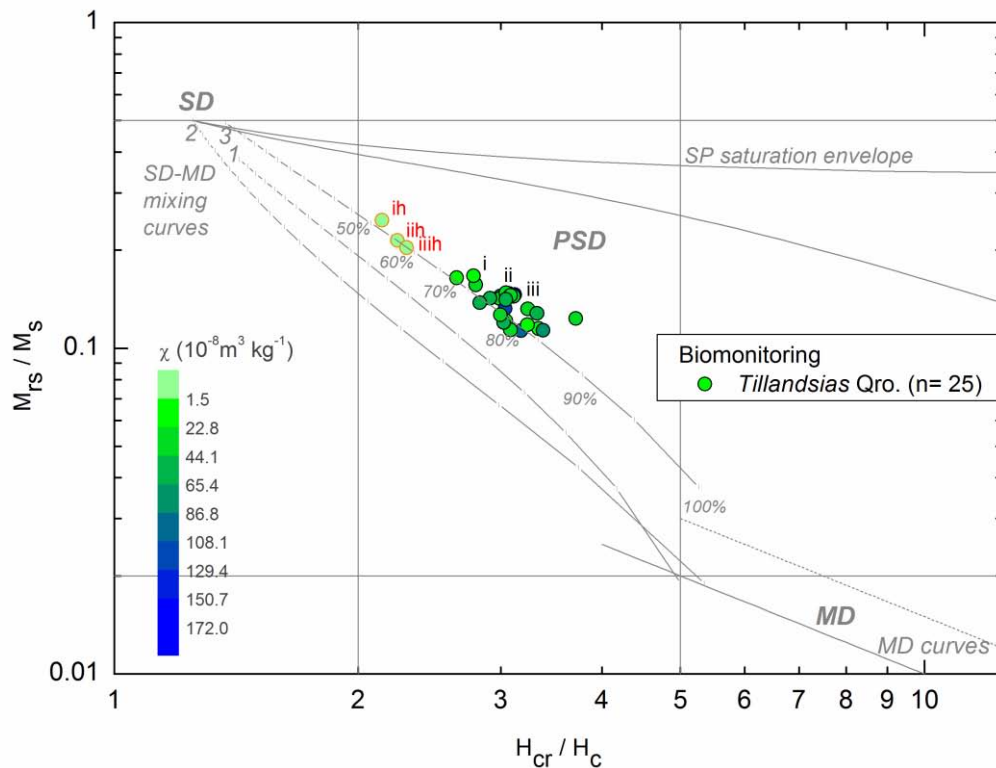


Figura 48. Gráfica Day (Day et al. 1977) modificada después por Dunlop (2002) para mostrar las líneas de mezclado teórico del SD + MD y partículas SD + SP de datos de muestras de *Tillandsia recurvata* L.

Las diferencias en tamaños de grano magnéticos también se observan a partir de los coeficientes de  $\kappa\text{ARM}/\kappa$ ,  $\text{ARM}/\text{SIRM}$ , es posible observar en la Tabla 7 los valores más bajos, por lo tanto, más gruesa granos magnéticos, para los sitios contaminados (véase, por ejemplo A1-3, A10-12, A19-21 y A32-34) que para los sitios de control (por ejemplo: A22-24 y A41-43). Esta tendencia entre la concentración magnética y tamaño de grano también se observa a partir de correlaciones significativas entre los parámetros correspondientes, por ejemplo:  $R = -0.556$   $p < 0.01$  for  $\chi - \kappa\text{ARM}/\kappa$ ;  $R = -0.518$   $p < 0.01$  for  $\chi - \text{ARM}/\text{SIRM}$ .



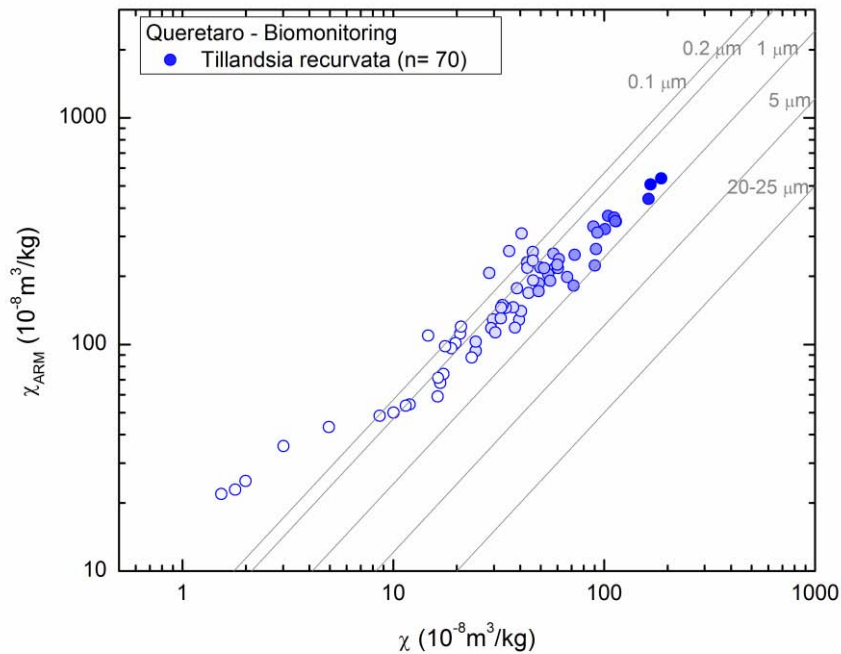
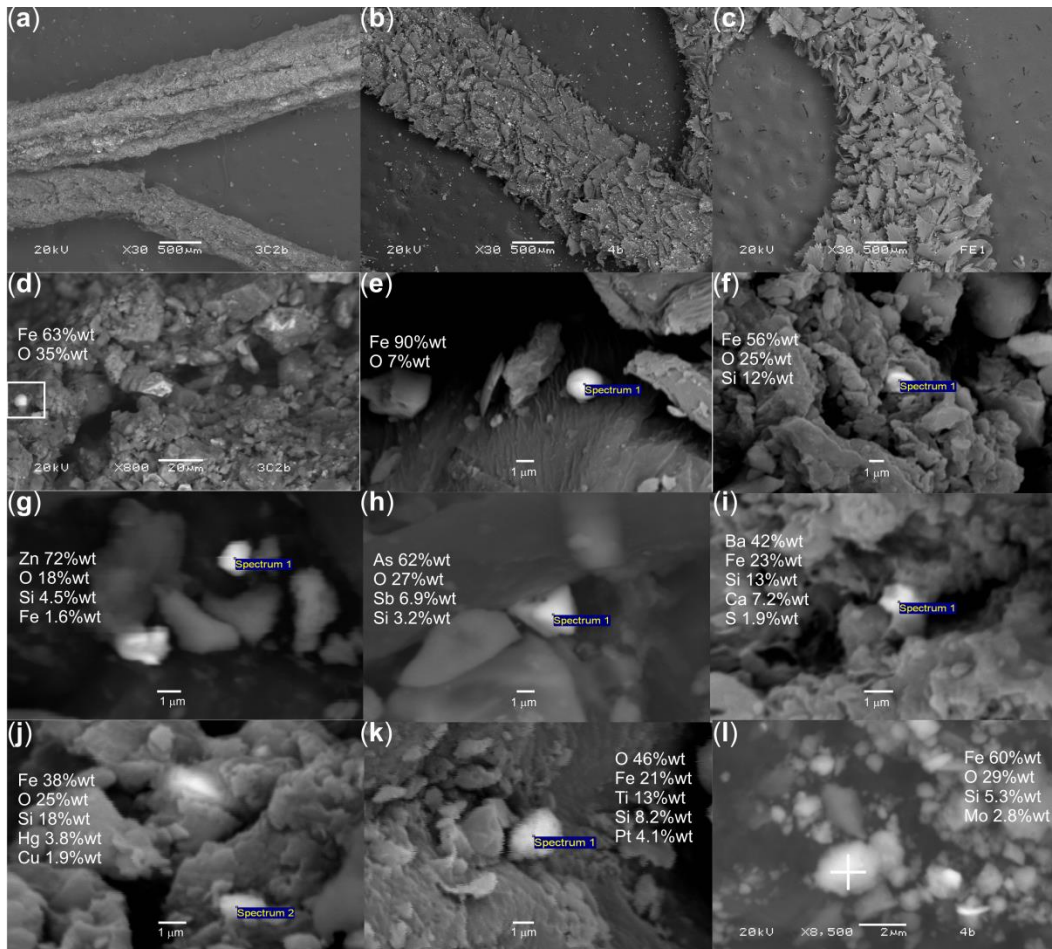


Figura 49. Gráfico King para 70 muestras de *Tillandsia recurvata* L. de la zona metropolitana de Querétaro.

### 4.3.2 Contenido Elemental y Observación SEM

En las muestras seleccionadas de sitios (A1-3, A19-21, A22-24, A38-40, A47-49 y A69-71) se observó por SEM y análisis por EDS, estudiando un total de 82 partículas para investigar sobre su morfología y composición elemental. La *Tillandsias recurvata* L. colectada en sitios con alta, moderada y baja carga de contaminación (figura 53 a, b, y c respectivamente) muestran claras diferencias en su aspecto y la presencia de partículas con diferente morfología, así como el tamaño de partícula que se acumulan en los tricomas.



**Figura 50. SEM y análisis EDS de muestras seleccionadas.**

Algunas esférulas características y las partículas irregulares ricas en Fe de aproximadamente 2 micras se muestran en las figuras 53 d, e y f. Se observaron pequeñas esférulas de aproximadamente 1-2 y 1-3 micras en sitios urbanos e industriales, en particular, A1-3, A47-49 (figura 5d) y A19-21 (figura 39d). Estos sitios también tienen partículas irregulares con una distribución de tamaño de ancho, de 1 a 4 µm, y hasta 20-40 µm para el sitio A19-21.

Partículas ricas en Fe están presentes en todos los sitios, pero su abundancia aumenta en el siguiente orden: A19-21, A1-3, A38-40, A47-49, A69-71 y A22-24. El análisis de la composición con EDS también reveló la presencia de elementos tóxicos: Como As (figura 53 h.), Sb (figura 53 h.), Cr, Mo (figura 53 l.), V, Zn (figura 53g.), Ba (figura 53i. ), Hg (figura 53 j), Pt (figura 53k), Cu (figura 53 j), Au, Ce, Tb y Ta, que son producto de la contaminación urbana / industrial como se informa en la literatura (Kukier *et al.* 2003, Thorpe y Harrison 2008; Chaparro *et al* 2010).

La mayoría de estos elementos fueron encontrados en el sitio A19-21, cerca de una zona industrial. Sitios más afectadas por la contaminación del tráfico (A1-3, A47-49 y A69-71) muestran la presencia de S, Mo, V, Zn, Ba, Hg, Cu (figura 53 j) y Ce.

**Tabla 8 . Contenidos elementales para todos los sitios.**

Sample	F-cluster	Li	Be	Sc	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Sr	Rb	Y	Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Cs	Ba	Tl	Pb	U
A1-3	1	42.7	4.2	27.2	12895.1	174.9	119.0	25.0	45.9	168.3	649.7	38.9	794.8	108.4	99.0	692.6	33.2	9.1	31.1	28.2	7.5	1174.8	0.8	109.1	3.0
A4-6	2	48.3	4.9	17.6	8821.4	118.7	72.3	15.1	27.3	69.5	412.0	34.9	437.3	113.1	107.5	765.2	38.7	5.3	18.7	10.7	7.4	636.0	1.1	91.1	3.6
A7-9	2	29.5	2.4	10.5	4313.8	80.6	57.9	13.1	30.7	157.1	514.6	16.1	611.1	85.8	31.8	229.1	15.0	6.5	14.8	13.0	5.5	586.1	0.5	56.6	1.6
A10-12	2	55.9	5.1	20.6	9971.9	141.6	96.8	18.1	33.8	104.6	545.1	38.4	528.0	132.2	115.3	795.9	41.4	7.2	21.8	15.5	10.7	769.9	1.1	102.4	3.8
A13-15	2	36.5	3.6	21.8	10505.2	135.9	99.1	21.6	38.0	129.1	510.7	31.7	602.9	82.0	69.7	565.5	28.4	5.4	23.0	12.2	7.3	779.9	0.7	80.2	2.5
A16-18	2	49.6	3.2	17.1	7615.1	148.3	80.9	19.1	34.0	119.8	498.6	24.6	947.1	108.3	49.3	321.6	22.9	7.2	14.7	12.7	11.1	692.4	0.6	92.7	4.1
A19-21	2	41.0	4.3	17.4	11407.5	144.0	92.5	20.8	41.3	92.6	435.7	34.1	446.9	102.1	67.7	623.0	33.6	6.2	19.0	9.6	7.8	641.9	0.9	121.1	2.9
A22-24	3	27.2	2.5	10.1	4670.1	81.5	47.0	10.2	24.9	59.2	243.8	15.0	433.0	86.0	25.8	199.5	15.3	3.1	7.8	5.0	6.8	520.1	0.5	40.9	1.5
A25	3	22.4	2.3	11.4	6006.8	80.1	90.4	12.9	32.0	99.3	374.7	17.0	419.4	61.7	34.5	246.1	16.0	5.3	26.2	12.6	3.9	442.8	0.4	57.4	1.4
A26-28	2	40.6	2.6	11.6	4413.8	93.4	54.0	12.5	24.6	93.9	398.2	16.4	676.8	80.9	33.7	230.0	15.3	6.1	13.3	10.4	7.6	524.5	0.5	70.1	2.9
A29-31	2	32.2	2.9	13.2	6619.7	94.2	68.5	14.4	30.2	145.8	694.0	23.2	431.9	76.8	47.4	437.1	22.0	6.8	24.3	23.6	5.3	1003.1	0.7	85.5	2.1
A32-34	1	47.3	4.3	28.9	13754.1	204.7	201.6	29.7	71.9	155.4	787.3	41.3	818.7	61.3	88.6	681.5	36.4	9.3	73.3	25.6	6.5	1526.2	1.0	155.3	2.9
A38-40	3	38.3	3.6	11.9	6105.9	74.0	83.9	12.0	32.8	87.0	293.8	25.7	332.9	177.1	54.9	422.6	26.1	3.3	10.6	3.7	12.6	500.0	1.9	51.5	3.7
A41-43	2	36.0	2.8	12.8	5547.8	104.1	62.2	14.1	34.6	136.7	400.8	21.1	653.7	103.1	37.5	242.5	19.3	4.3	11.1	7.8	9.6	622.2	0.6	61.4	2.0
A44-46	2	35.7	2.8	12.8	5427.7	103.6	63.5	15.6	64.5	113.4	455.0	19.6	376.6	98.1	38.6	249.8	17.9	5.7	17.2	9.1	6.1	534.0	0.5	79.2	2.0
A47-49	2	61.2	5.7	27.5	12779.7	208.7	131.6	24.8	47.4	132.9	628.0	43.5	689.2	184.2	79.3	560.3	40.2	7.6	19.3	12.1	24.6	1042.2	1.0	138.8	3.7
A50-52	1	57.4	4.9	23.8	11609.4	162.7	124.1	22.5	60.1	130.6	669.1	41.4	644.7	118.2	104.3	707.6	40.0	10.2	35.0	16.3	9.8	924.0	1.2	151.3	4.0
A53-54	3	12.4	1.0	3.0	1339.0	36.3	51.6	5.6	23.7	59.0	430.6	6.7	315.5	29.8	14.1	93.8	6.1	7.2	7.2	8.6	2.6	315.5	0.2	26.4	0.7
A55-57	1	43.7	4.4	21.3	10906.8	146.0	91.4	20.7	36.8	97.0	533.2	36.0	708.6	119.4	99.9	668.0	38.7	6.4	26.6	12.9	8.0	856.7	1.0	97.1	3.5
A58-60	3	26.4	2.7	11.2	5499.3	73.2	62.7	10.2	21.8	63.8	258.1	20.0	371.2	75.9	40.3	366.8	19.3	3.8	11.8	6.7	5.2	389.1	0.5	51.6	1.9
A61-63	3	26.9	2.4	11.6	5196.9	80.3	67.0	13.1	36.7	83.0	287.0	18.1	309.5	70.1	37.2	221.1	17.2	4.1	22.0	5.0	4.3	402.4	0.6	52.3	2.0
A64-66	1	45.5	4.3	19.9	9190.8	154.0	144.6	21.2	56.2	214.5	713.2	30.0	902.4	137.3	61.0	454.5	29.0	10.7	26.0	23.2	9.7	889.3	0.8	131.1	3.1
A67-68	1	40.7	4.1	20.5	10024.6	147.1	90.3	19.1	30.0	94.7	442.0	34.7	523.0	104.0	92.6	644.2	34.1	6.4	23.1	14.1	6.8	649.5	0.9	95.6	3.1
A69-71	1	54.7	4.9	24.4	11674.8	145.3	102.1	22.8	38.9	123.8	551.8	42.1	624.7	96.0	98.5	728.3	40.3	5.9	24.0	12.7	8.5	1085.3	1.1	100.3	3.4
A72-73	3	6.0	0.6	0.8	729.8	20.1	41.5	4.1	18.9	23.4	144.7	3.3	156.6	21.9	6.7	45.9	3.2	5.1	2.9	1.9	1.0	164.7	0.1	14.0	0.3

Contenidos elementales para todos los sitios se detallan en la tabla 9 y los estadísticos descriptivos correspondientes se muestran en la figura. 54. La mayoría de los elementos detectados por EDS fueron confirmados y cuantificados por ICP-MS. Algunos elementos de interés, por ejemplo: Pb, Cr, V, Sn, Sb, Ba, Cu, Zn y Mo, muestran contenidos elementales mayores en comparación con estudios anteriores en Tillandsias spp. (Pellegrini *et al.* 2014, Abril *et al.* 2014). Cabe destacar sin embargo que tales diferencias pueden provenir de la variación de las cargas de contaminación, así como de diferentes períodos de acumulación. Este último podría ser el factor principal, porque en el presente estudio se recogieron muestras de crecimiento natural in situ y no expuestas durante un período determinado, por ejemplo, mediante el uso de los individuos transplantados de Tillandsia spp.

Los valores promedio de Cu en la naturaleza son 20 ppm (Mori *et al.* 2007). La muestra A72-73 presenta un valor tal, pero la mayoría de los sitios tienen valores más altos, que oscilan entre 59 y 215 ppm, que se asocian a partículas de ricas en cobre antropogénico. Los valores más altos corresponden a A1-3, A32-34 y A64-66 (observar tabla 9) y parecen ser producidos principalmente por las industrias de la metalurgia (producción de acero). Entre estas partículas más abundantes se encuentran, la covelita (CUS), esferulitas de Cu y Cu asociado a Ni y Zn.

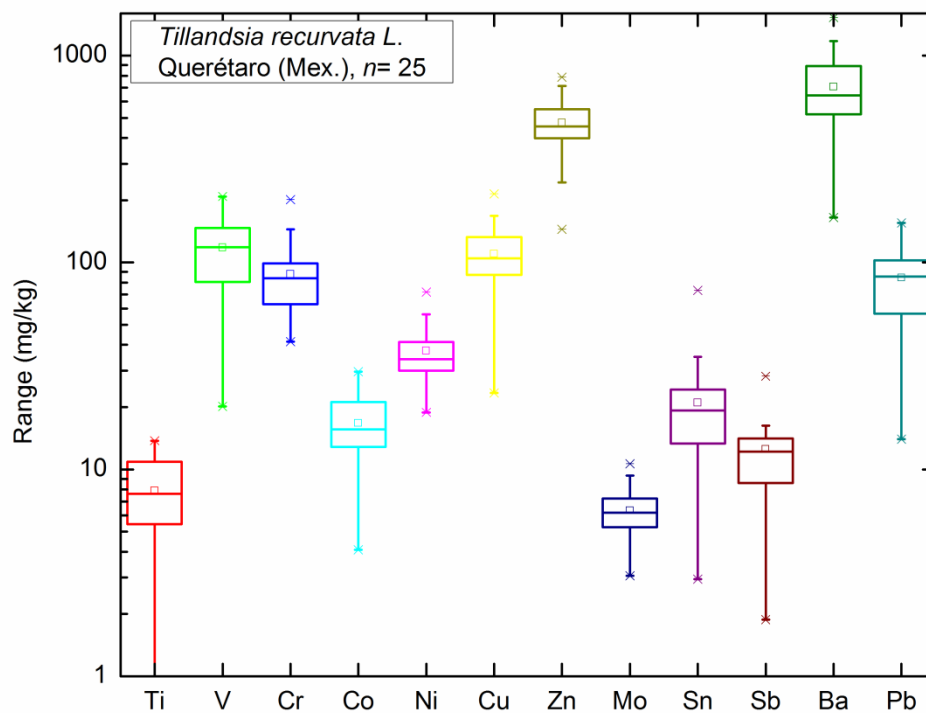


Figura 51. Estadística descriptiva de los contenidos elementales para todos los sitios

El antimonio (Sb) se encuentra en la naturaleza con concentración de 5 ppm (Mori *et al.* 2007). Aunque se observaron valores similares o más bajos para algunos sitios (por ejemplo: A22-24 y A72-73), las concentraciones más altas (hasta 29 ppm) se observaron en los sitios críticos, como A1-3, A29-31, A32-34 y A64-66. Las partículas Sb identificadas fueron antimonio metálico y óxido de antimonio (asociada a Fe) que generalmente no se encuentra en la naturaleza. Por lo tanto, estas partículas parecen ser de origen antropogénico, es decir, de las emisiones del tráfico derivado (Weckwerth 2001) y / o actividades industriales (por ejemplo Arditsoglou y Samara 2005). Según Pellegrini *et al.* (2014) varias partes de los vehículos contienen aleaciones Sb y otros compuestos con Sb.

Aunque Ba se encuentra en la naturaleza (en concentraciones entre 350 y 700 ppm), se ha identificado como un marcador importante para las actividades de vehículos (Monaci *et al.* 2000). Varios sitios superaron la concentración natural, por ejemplo, A1-3, A29-31, A32-34, A47-49 y A69-71 muestran la concentración más alta (1003-1526 ppm). Tanto mineral ( $BaSO_4$ ) y bario antrópico se observaron mediante SEM-EDS. Este último se genera principalmente por el desgaste del sistema de los frenos (Chan y Stachowiak 2004, Mosleh

*et al.* 2004), así como por las industrias relacionadas con el sector de la producción de automóviles y vidrio / pigmento ( $\text{BaCO}_3$ ).

El Zn y Pb están presentes en la naturaleza con concentraciones de 100 ppm y 5 ppm, respectivamente (Mori *et al.* 2007), y como resultado de varias actividades humanas. Todos los sitios muestran valores más altos de Zn y Pb que en la naturaleza. En particular, A1-3, A32-34, A47-49, A50-52 y A64 -66 osciló entre 628 y 787 ppm de Zn y entre 109 y 155 ppm de Pb. La mayor parte de las partículas de Pb-rica identificados tienen forma irregular, que son plomo metálico, óxido de plomo (más abundante), el sulfuro de plomo y algunas partículas están asociados a varios elementos: S, Sn, Sb, Cu y Fe. Partículas de Zn y Pb también pueden provenir de múltiples fuentes: el tráfico de vehículos y las industrias.

Las diferencias entre los sitios son evidentes a partir de datos detallados (véanse los datos suplementarios). Algunos de los elementos de interés, tales como Ba, Cu, Sb y Zn, se han reportado como trazadores de las emisiones del tráfico derivado (Amereih *et al.* 2005, Thorpe y Harrison 2008) o actividades industriales. Según Weckwerth (2001) y Arditoglou y Samara (2005), la relación de concentración de Cu/Sb es indicativo de fuentes derivadas de vehículos ( $\text{Cu/Sb} \sim 5$ ), actividades/industria cementera metalúrgicos ( $\text{Cu/Sb} > 10$ ) o rocas de la corteza típicos ( $\text{Cu/Sb} \sim 125$ ). La mayoría de los sitios contaminados tienen rangos más bajos ( $\text{Cu/Sb}$  sobre 6-11) que los sitios menos afectados.

### 4.3.3 Los estudios estadísticos multivariantes

Las muestras se clasificaron utilizando el análisis de la FCC, pero previamente se realizó un análisis de estadística bivariada (coeficientes de correlación de Pearson). Se muestran correlaciones significativas entre las variables magnéticas y químicas en la Tabla 5 como se puede observar, parámetros magnéticos dependientes de la concentración ( $\chi$ , ARM, Ms y SIRM) son directamente correlacionados ( $r$  entre 0.400 y 0.653) con la mayoría de los elementos, siendo las más significativas (al nivel de los 0,01) correlaciones con Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Zn, Ga, Y, Zr, Mo, Sn, Sb, Ba y Pb.

Correlaciones significativas directas ( $R$  entre 0.427 y 0.715) son también obtenida entre los parámetros para / diamag. cont. y  $\chi_{hf}$  con los elementos: Be, Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Ba y Pb (Tabla 1). Por otra parte, los parámetros dependientes del tamaño de grano magnético ( $k_{ARM}/k_s$ , ARM/SIRM and SIRM/  $\chi$ ) son inversamente

correlacionados ( $r$  entre -0.398 y -0.676) con los elementos. Entre estos parámetros, ARM / SIRM tiene correlación significativa (en el nivel de 0,01) con Sc, Ti, V, Co, Zn, Ga, Y, Zr, Mo, Sb y Pb.

Es interesante observar que las correlaciones significativas con elementos traza tales como V, Cr, Co, Zn, Sb, Mo y Pb ya han sido reportados para estudios de la contaminación derivada de vehículos derivado e industrial. Para los estudios de contaminación derivada de vehículos, se encontraron correlaciones significativas entre  $\chi$  y Sb (Amereih *et al.* 2005), entre SIRM y Pb (Maher *et al.* 2008) y entre parámetros de concentración magnética ( $\chi$  y ARM) y elementos Cr y Co (Marie *et al.* (2010) fueron reportados. Por otro lado, por la contaminación industrial, Zhang *et al.* (2011) mostró correlaciones significativas entre los parámetros magnéticos dependientes de la concentración y V, Cr, Mo, Zn, Pb, Cd y Cu entre otros metales pesados.

Resultados correspondientes a la partición difusa se detallan en la Tabla 10 y se representan en la figura 55. Tres grupos fueron determinados por FCC y cada muestra se clasificó en cuanto a su valor de pertenencia correspondiente (figura 55). En este gráfico, es interesante para reconocer la transición de F-conjunto 1, caracterizado por una mayor concentración magnética y elemental que el F-conjunto 3 caracterizado por bajas concentraciones. Tal discernimiento se puede observar en las Tablas, donde los centroides para cada conjuntos-F y para cada variable son representados.

**Tabla 9. FCC análisis para 25 sitios de Querétaro. Los centroides para cada conjunto son detallados.**

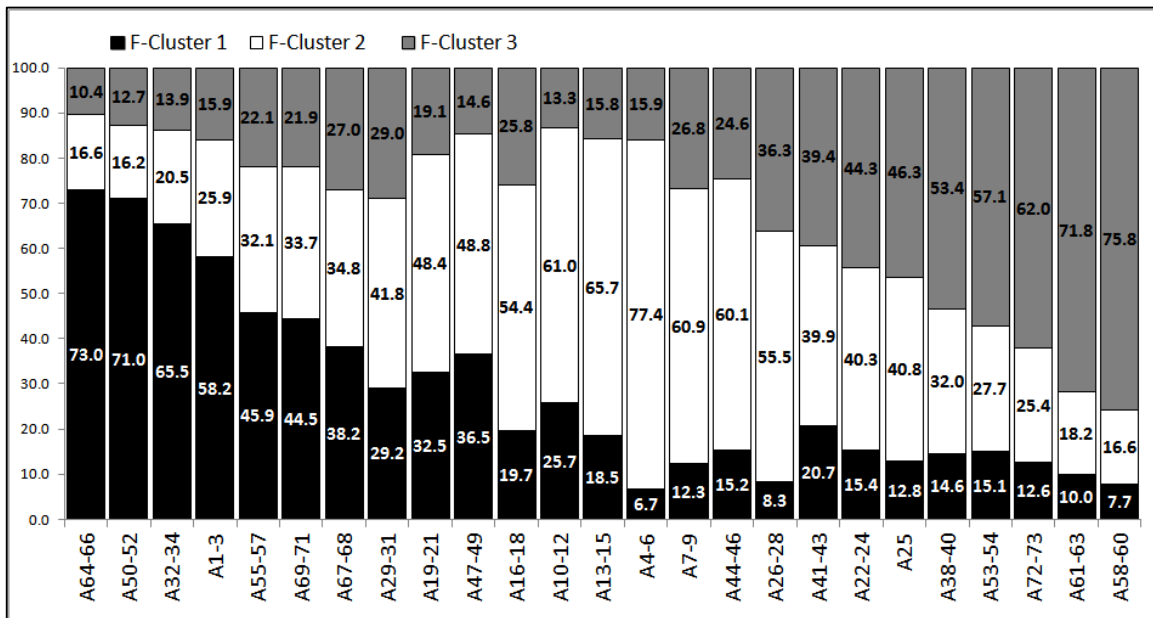
Cluster	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	V	Mo	Sn	Sb	Ba
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
F-Cluster 1	120.0	124.7	23.0	48.5	140.6	620.9	162.1	8.3	34.2	19.0	1015.1
F-Cluster 2	89.0	79.9	17.2	36.9	117.8	499.3	124.8	6.2	17.9	12.4	712.0
F-Cluster 3	42.0	63.4	9.7	27.3	67.8	290.4	63.6	4.6	12.6	6.2	390.7

Cluster	N	$\chi$	ARM	SIRM	$M_s$	$K_{ARM}/K$	ARM/SIRM	SIRM/ $\chi$	Hc	Hcr	Hcr/Hc	Mr/Ms	para/diam ag. cont.	Xfh
		10 <sup>-8</sup> m3 kg <sup>-1</sup>	10 <sup>-6</sup> A m2 kg <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup> A m2 kg <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup> A m2 kg <sup>-1</sup>	dimensionless	dimensionless	kA/m	mT	mT	dimensionless	dimensionless	%	10 <sup>-8</sup> m3/kg
F-Cluster 1	7	83.2	198.9	13.8	433.7	3.58	0.0149	17.09	12.52	37.95	3.036	0.131	7.13	7.14
F-Cluster 2	11	36.1	100.0	6.3	109.9	4.90	0.0169	19.94	13.37	41.35	3.105	0.141	-1.75	0.55
F-Cluster 3	7	35.8	116.1	5.8	128.5	5.54	0.0211	18.67	12.26	37.76	3.094	0.131	-3.93	0.59

El F-conjunto 1 tiene la mayor señal magnética (es decir:  $\chi$ , Ms, ARM y SIRM) y concentraciones elementales que son contrarias a el F-conjunto 3. En general, la mayoría de los sitios muestran una clara diferencia en valores de concentración media, con muestras de F-conjunto 1 que tienen valores centroides alrededor de 2-3 veces (para  $\chi$ , ARM, SIRM, Ms, Pb, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, V, Mo, Sn y Sb Ba) más elevadas que el F-conjunto 3 (sitios con baja carga de la contaminación). Estos resultados muestran bien definidas las diferencias entre agrupaciones cuando las variables de concentración se están tomando en cuenta.

Entre los parámetros magnéticos dependientes de la mineralogía,  $\chi$ ARM/ $\chi$ , ARM/SIRM y SIRM /  $\chi$  muestran diferencias moderadas que indican como granos magnéticos más gruesos se asocian a una mayor concentración. Sin embargo, los parámetros para/diamagnéticos y  $\chi_{hf}$  (calculados a partir de curvas de histéresis) también muestra claras diferencias entre los F-conjuntos, siendo la contribución paramagnética (a la señal ferromagnética) dominante para muestras de alta concentración (F-conjunto 1) y, en la oposición, la contribución diamagnética controla las muestras de baja concentración (F-conjunto 3).

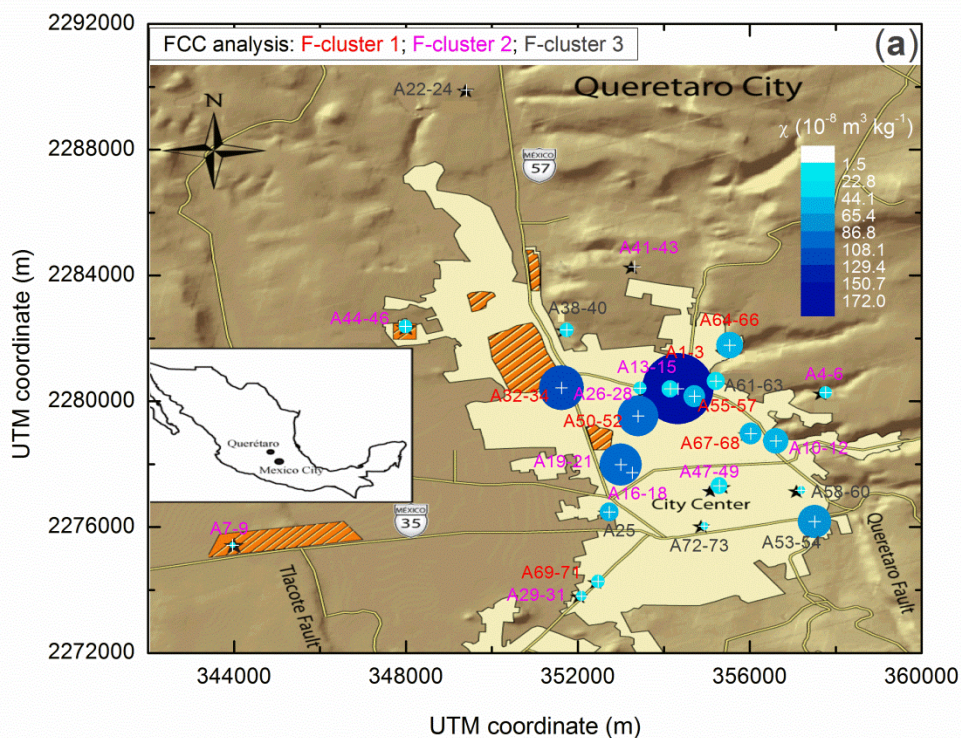


**Figura 52. Valores de pertenencia para todas las muestras de análisis de la FCC. Tres F-conjuntos (utilizando las variables magnéticas y químicas) están representados. El clúster F-1 corresponde a los valores más altos de las variables magnéticas y elementales dependientes de la concentración.**

## 5.4 Monitoreo magnético

Fueron seleccionados tres parámetros a partir de estudios estadísticos multivariados y representados en las figuras 56, 57 y 58 para investigar su distribución espacial:  $\chi$ ,  $\chi_{ARM}$  y  $\chi_{hf}$ .

La susceptibilidad magnética es uno de los parámetros más usados en el monitoreo magnético, las mediciones son fáciles, rápidas y es rentable para llevar a cabo (Petrovský y Ellwood 1999). Como fue demostrado por un gran número de autores, que nos permite evaluar en forma cualitativa la contaminación de áreas en pequeña escala (Kápička *et al.* 1999, Chaparro *et al.* 2007, Zawadzki *et al.* 2012), así como áreas en gran escala (Heller *et al.* 1998, Boyko *et al.* 2004, Blundell *et al.* 2009).



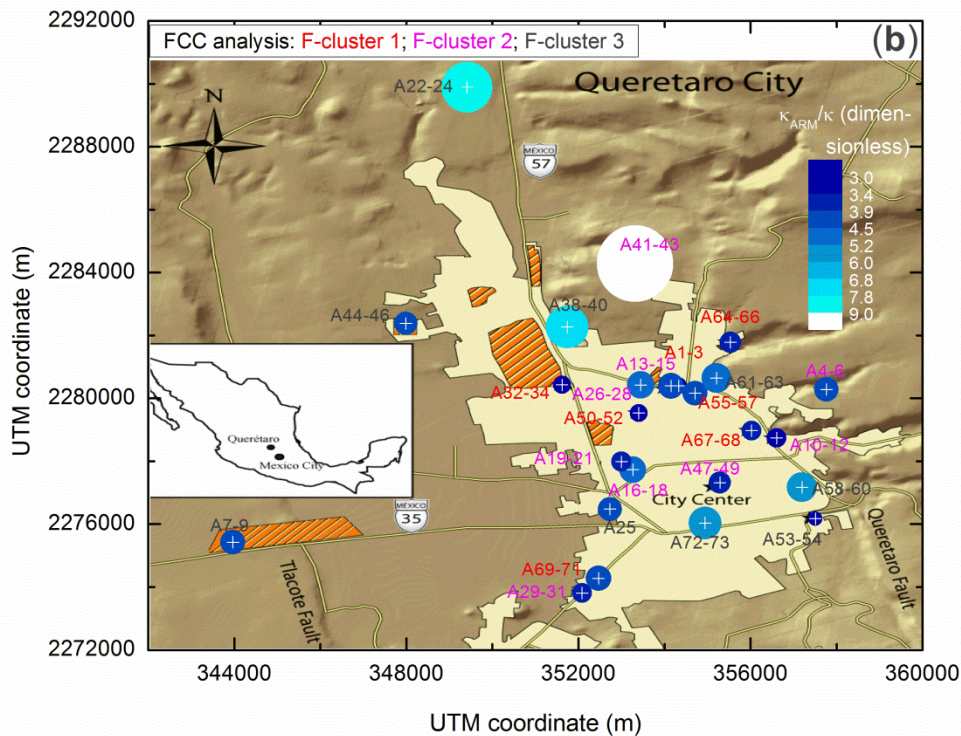
**Figura 53. Distribución espacial del parámetro magnético dependiente de la concentración: la susceptibilidad específica de masas.**

La distribución de la susceptibilidad específica por masa en Querétaro muestra los valores más altos cercanos a los polígonos industriales y vías de circulación principales. Estas muestras corresponden a F-grupo 1 que se caracteriza por las concentraciones más



altas magnéticas y de elementos. De acuerdo con la figura 56a, sitios con altos  $\chi$  están estrechamente agrupadas dentro de un radio de aproximadamente 1 km y la mayoría de los sitios están asociadas a tamaños de grano magnético más grueso,  $\kappa_{ARM}/\kappa$  valores es decir inferiores (figura 57b).

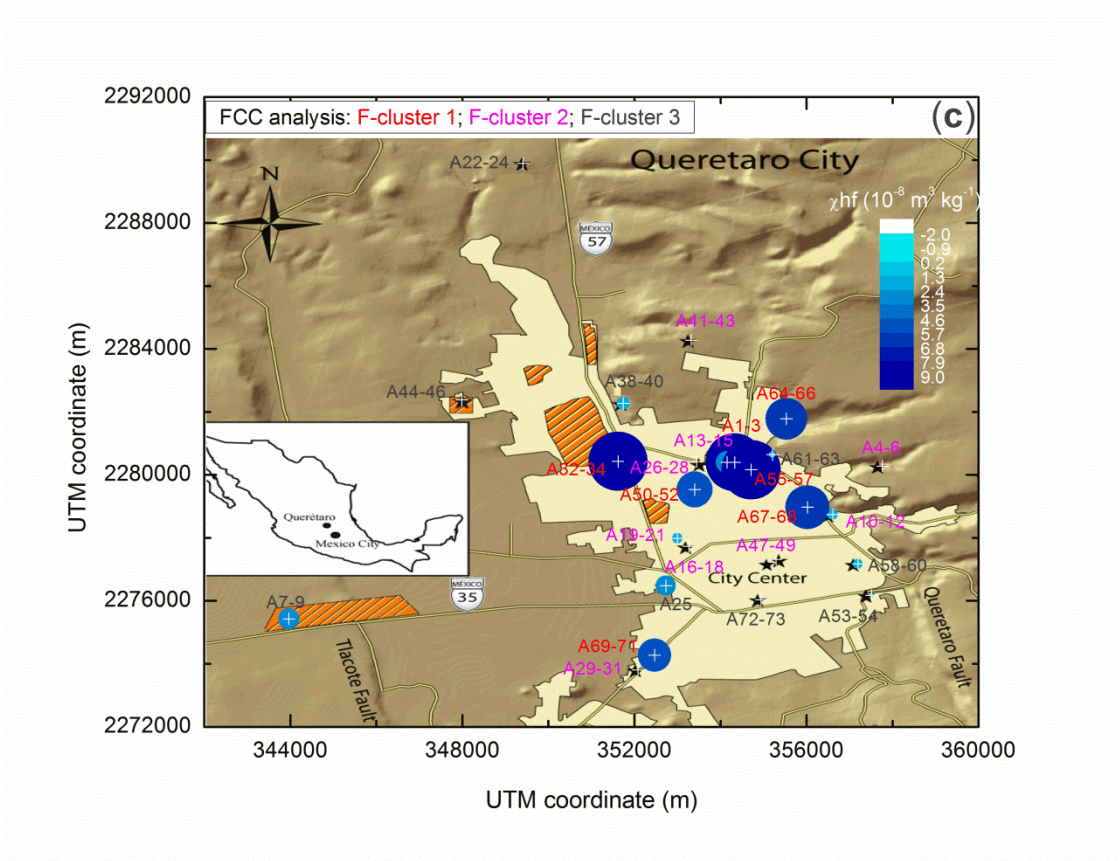
Por el contrario susceptibilidad magnética de campo bajo, la susceptibilidad magnética de campo alto no son un parámetro común usado en el monitoreo magnético. La mayoría de los estudios de monitoreo magnéticos se centraron en la  $\chi$  debido a la contribución ferrimagnética tiene un control amplio sobre la señal magnética; Sin embargo, diferentes estudios han demostrado que los parámetros magnéticos adicionales o alternativos tienen que ser considerados en diferentes casos de estudio (Chaparro *et al.* 2012).



**Figura 54. Distribución espacial del parámetro dependiente del tamaño de grano magnético:  $\kappa_{ARM}/\kappa$ .**

Además, es posible observar la distribución de  $\chi$  y  $\chi_{hf}$  a lo largo de una dirección preferencial W-E /SW-NE; lo cual concuerda con la dirección del viento predominante SW-

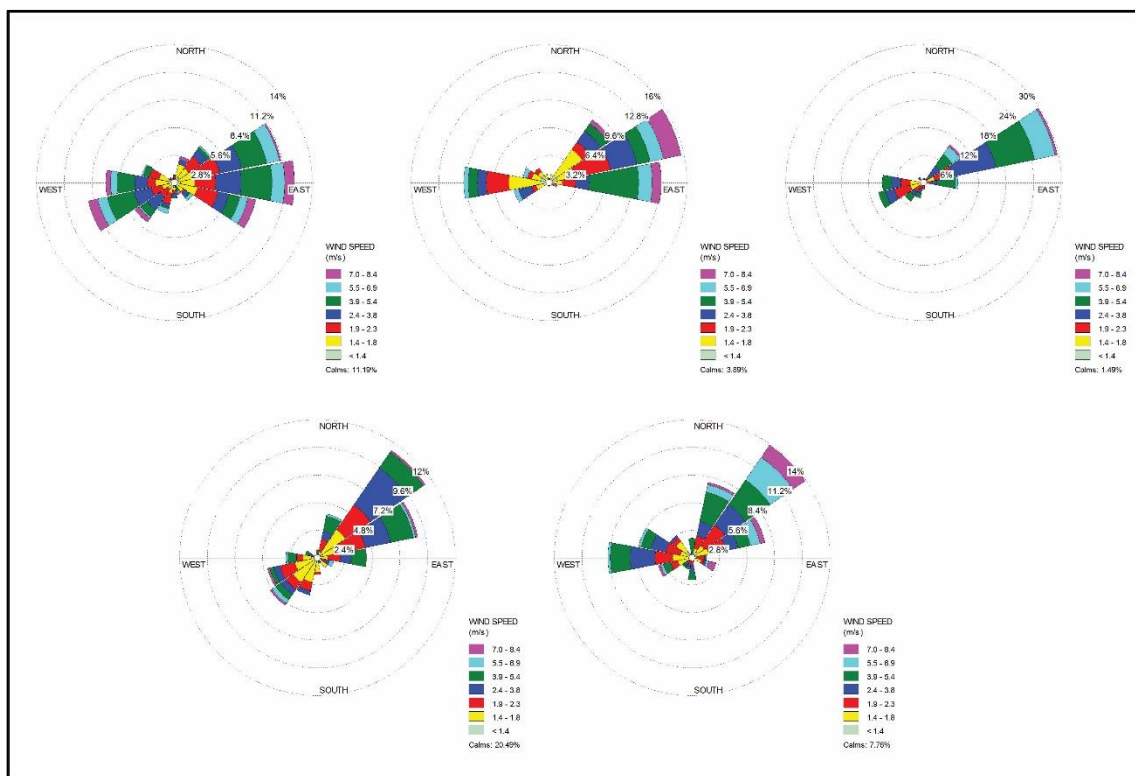
NE para Querétaro durante la temporada de invierno (en marzo). Los datos registrados del viento en 5 estaciones climatológicas automatizadas están representados en la figura. 59, el análisis estadístico revela una dirección predominante SW-NE en el periodo de muestreo. Como se mencionó, las intensidades y direcciones del viento son también fuertemente estacionales, siendo de la E o NE alrededor del 37% del año (INEGI 2012).



**Figura 55. Distribución espacial del parámetro de susceptibilidad magnética de alto campo.**

En general, las muestras del F-conjunto 2 (valores intermedios de concentración y partículas magnéticas más finas) están bien distribuidas en el área urbana, la mayoría de las muestras están en el centro de la ciudad y áreas con alto tráfico vehicular, con valores moderadamente altos de  $\chi_{RM}/\square$  (partículas magnéticas más finas). Probablemente, estos sitios están reflejando las influencias de los contaminantes industriales y vehiculares derivados con diferentes poblaciones de grano magnético. Aunque se discute la

discriminación entre los granos más gruesos / finos magnéticos, es importante tener en cuenta que los tamaños estimados (<1 m, figura 57) son perjudiciales para la salud humana con consecuencias graves y adversas. De acuerdo a las muestras A32-34, A50-52 y A19-21, muestran una alta concentración de partículas magnéticas gruesas que parecen provenir de la zona industrial; sin embargo, estos sitios también tienen un importante flujo vehicular. La influencia vehicular se observa claramente a partir de algunos sitios en (o cerca de) las principales calles y rutas, tales como, sitios A1-3, A10-12, A16-18, A19-21 y A32-34.



**Figura 56. Representación de registros (marzo de 2012) de los datos de viento en 5 estaciones climatológicas automatizadas distribuidas en la zona metropolitana de Querétaro.**

La mayoría de los sitios (que corresponden al F-grupo 1 y 2) muestran una clara diferencia en los valores de concentración que se aprecian en la figura. 56, donde se

muestra que son relativamente más altos los valores que están asociados a zonas con una importante y constante carga de la contaminación (productos finales emitidos por fuentes industriales y de tráfico). La influencia de las dos fuentes de contaminación tiene que ser considerada, pero la mayoría de los sitios impactados parece verse afectados principalmente por los contaminantes derivadas del tráfico. Este hecho se apoya de datos revisados por Thorpe y Harrison (2008) que destacan Cu y Sb como trazadores confiables de partículas provenientes de tráfico vehicular lento. En general, los sitios menos afectados (F-conjunto 3) muestran los valores más altos de Cu / Sb sobre 6.8-23.4 (media =12.6 y sd =5.7.), mientras que los sitios contaminados tienden a tener relaciones Cu / Sb indicativo de fuentes derivadas de vehículos, es decir: 6.0 -9.7 (media = 7.6 y sd. = 1.5. F-conjunto 1) y 6.2 a 17.6 (media = 10.1 y sd. = 3.3, F- conjunto 2). Sin embargo, la influencia de las actividades industriales puede verse reflejado en los valores más altos de Cu / Sb superior a 5.

## 5.5 Conclusiones

- 1) El análisis de diferentes parámetros magnéticos revela el predominio de magnetita PSD o una mezcla correspondiente de partículas SD y MD. Las estimaciones del tamaño de granos magnéticos muestran amplia presencia de partículas finas y ultrafinas ( $<0.1-1\mu\text{m}$ ) que son transpirables y perjudicial para la salud.
- 2) Se observan correlaciones significativas ( $R$  hasta 0.653) entre los parámetros magnéticos dependientes de la masa ( $\chi$ , ARM, Ms y SIRM) y elementos traza de partículas derivadas de los vehículos e industrias (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, Sb, Ba y Pb). Además, el parámetro  $\chi_{hf}$  también se correlaciona significativamente ( $R$  hasta 0.715) con la mayoría de elementos de interés.
- 3) El análisis de la FCC permitió la clasificación de sitios en tres F-conjuntos con diferente grado de contaminación, el F-conjunto 1 son muestras agrupadas con valores centroides (por  $\chi$ , ARM, SIRM, Ms, Pb, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, V, Mo, Sn y Sb Ba) 2-3 veces superiores a las muestras con baja carga de contaminación (F-conjunto 3). Por otra parte, también se observa que la contribución paramagnética a la señal ferromagnética es dominante para muestras de alta concentración (F-conjunto 1) y la contribución diamagnéticos controla las muestras de baja concentración (F-conjunto 3). Las muestras que pertenecen a la categoría F-conjunto 2 (valores magnéticos intermedios de concentración y de partícula más fina) están bien distribuidos en el área urbana, probablemente; estas muestras están reflejando las influencias de los contaminantes derivados de industrias y vehículos con diferentes poblaciones de grano magnético.
- 4) Las áreas con mayor densidad de población y tráfico vehicular presentan los valores más altos de concentración magnética y tamaños de granos magnético más gruesos.
- 5) Desde el parámetro  $\chi$ , es posible detectar áreas críticas afectadas por la contaminación.
- 6) Los estudios magnéticos y no magnéticos muestran que la *Tillandsia recurvata* es capaz de interceptar y recoger polvos atmosféricos en su matriz diamagnética. Este hecho y su presencia en la ciudad de Querétaro permiten su utilización rápida y económica para el futuro de biomonitorio espacial y temporal.

# Conclusiones Generales

- 1) Antes de 1960, los daños a los bienes, acaparaban el interés principal acerca de los efectos de la contaminación del aire. Desde 1960 se han concentrado los esfuerzos principalmente en los efectos de la contaminación del aire en la salud humana. Sin embargo los métodos tradicionales de monitoreo de la calidad del aire no son indicadores reales de la salud en el sitio que se monitorea ya que la altura que exige la norma actual para monitoreo del aire NOM-156-SEMARNAT-2012 menciona que los equipos deben de colocarse a una altura superior a los 2.5m, la cual no representa la altura de la nariz de los niños siendo ellos los más vulnerables, debido a esto y a una serie de puntos que mencionaré es más difícil cuantificar los efectos de la contaminación atmosférica de la situación real sobre la salud. Siendo los bioindicadores una alternativa factible debido a que la altura de los árboles es más cercana a lo que inhalamos en el punto de monitoreo.
- 2) Los problemas básicos en el monitoreo del ambiente y las pruebas de las fuentes son la captación de una muestra representativa y el análisis correcto de la misma. En general, la captación de una muestra representativa es la parte más difícil. Ya que los equipos de monitoreo tradicional son costoso (adquisición y mantenimiento) y por lo regular se cuenta con pocos equipos aunado a que el tiempo de análisis de las partícula requiere mucho tiempo. Siendo los métodos tradicionales la solución a este problema, en el capítulo 3 hemos demostrado una fuerte correlación del método tradicional con el alternativo, en el capítulo 4 realizamos un monitoreo mensual utilizando *Ficus Benjamina* como colector, en dónde colectamos muestras de 250 puntos por mes demostrando los alcances de lo rápido que puede ser el monitoreo magnético de la calidad del aire en un lugar, sin embargo es necesario mencionar que fue excesivo el número de puntos tomados, considero se debe analizar la zona, sus fuentes y la información que se quiere obtener, ya que la preparación de las muestras para monitoreo magnético también requiere ciertos cuidados dependiendo de la especie elegida, en el caso del *Ficus benjamina* su capacidad de acumulación es limitada, la cantidad necesaria de materia para poder obtener una señal no es práctica, la planta tiene que ser secada durante 24hrs ya que el agua contenida en la planta hace ruido en la señal debido a lo baja que es esta, la molienda de las hojas no es tarea fácil a diferencia de la *Tillandsia Recurvata*, especie que abarcamos en el capítulo 5, está epífita es muy fácil de manipular, con poco material colectado en la zona metropolitana podemos observar diferencias entre las zonas muestreadas. Además de que está epífita es posible plantarla en las zonas que requerimos de manera práctica sin tener que estar esperanzados a que ya exista un árbol en la zona que elegimos. Por lo que concluimos es necesario complementar el monitoreo tradicional con el magnético para poder determinar cuáles son los sitios representativos de la ciudad en el monitoreo de la calidad del aire en un sitio y así poder tener un panorama más

cercano a la realidad de lo que respira la población y por ende un mejor enfoque de estos valores respecto a la salud de manera rápida.

- 3) Los dos parámetros meteorológicos de máximo interés para los ingenieros especialistas en la contaminación del aire son la estabilidad atmosférica y la velocidad del viento. En general, las atmosferas estables y las velocidades bajas de viento conducen a las concentraciones más elevadas de contaminantes a alturas casi al nivel del suelo (hablando de fuentes a nivel del suelo o bajo nivel). Las atmosferas inestables y las velocidades altas del viento conducen a las concentraciones más bajas de contaminantes a alturas bajas casi a nivel del suelo. Como comentamos en el capítulo 4 *Ficus Benjamina* es un mal colector de partículas que a pesar de que su gran abundancia y frecuencia en la zona metropolitana de Querétaro y en varios estados de la república Mexicana, es factible utilizarlo únicamente cuando se tienen concentraciones elevadas ( es decir estabilidad atmosférica y velocidades bajas de viento) a diferencia de la *Tillandsia Recurvata* que es factible utilizar en atmosferas inestables y velocidades de viento altas. Además en el uso de biomonitores para monitoreo magnético se le suma un tercer parámetro meteorológico que en mi punto de vista es el más importante, este es la precipitación pluvial, la mayoría de los biomonitores son lavados y pierden la señal magnético cuando hay eventos de lluvia como lo mencionamos en el capítulo 4 en dónde las plantas de *Ficus* con lluvias superiores a 3mm perdían por completo la señal magnética, sin embargo la *Tillandsia Recurvata* resulto tener la capacidad de conservar las partículas acumuladas en tiempo de lluvia sin importar los milímetros precipitados. Los estudios magnéticos y no magnéticos muestran que la *Tillandsia recurvata* es capaz de interceptar y coleccionar polvos atmosféricos en su matriz diamagnética. Este hecho y su ocurrencia en la ciudad de Querétaro, permiten su utilización para futuros biomonitoreos espaciales y temporales en forma rápida y a bajo costo.
- 4) Las partículas de interés para la contaminación del aire se encuentran en su mayor parte en el rango del tamaño de 0.01 a 10 $\mu$ . Las partículas de tamaños menores a más o menos 2  $\mu$  rara vez se producen por medios mecánicos; son producidas principalmente por la condensación o reacción química de gases o vapores. Estas partículas pequeñas se comportan de manera bastante diferente a las partículas con las que está familiarizada la gente como la arena y la grava, su gran área superficial por unidad de masa hace que se adhieran entre sí. Las estimaciones de tamaño de grano magnético muestran la presencia de partículas ultrafinas y finas (<0.1-1 $\mu$ m) respirables y muy perjudiciales para la salud, sin embargo como mencionamos estas mediciones solo son del grano magnético y no de todo el aglomerado que se compone de varias partículas unidas con diferente composición.
- 5) En nuestra área de estudio consideramos que el principal aporte de partículas contaminantes es de fuente móviles. En monitoreo de calidad del aire, siempre se habla de la contaminación que aportan los vehículos debido a la combustión, sin

embargo nunca se habla de una parte muy importante y en mi opinión de gran riesgo a la salud, lo que produce el desgaste de los frenos de las fuentes móviles, las ciudades grandes han aumentado considerablemente en el número de vehículos, el tráfico vehicular es algo que ya es común en estas ciudades industrializadas, lo que provoca que un vehículo frene con mucha frecuencia y emita a la atmosfera miles de diminutas pequeñas espinas metálicas que serán inhaladas por nosotros. Pudimos observar en los mapas de monitoreo magnético que los sitios más densamente poblados y con mayor tráfico vehicular presentan altos valores de concentración magnética. Los sitios más densamente poblados y con mayor tráfico vehicular presentan altos valores de concentración magnética y tamaños de grano magnético mayores. A partir del parámetro  $\chi$  es posible detectar zonas críticamente afectadas por la contaminación.

- 6) El análisis de distintos parámetros magnéticos en el método tradicional revela la predominancia de magnetita PSD en el aire.
- 7) Se observa en el análisis de componentes de la IRM, curvas termomagnéticas y espectrometría RAMAN de filtros la predominancia de magnetita y una fase minoritaria de alta coercitividad (hematita).
- 8) Los análisis de SEM muestran la presencia de partículas de distinta morfología y tamaño en los tricomas. Se detectó la presencia de óxidos de hierro a partir del análisis composicional (EDS), así como, elementos tóxicos (As, Sb, S, Cr, Mo, V, Zn, Ba, Pt, Cu) derivados de la contaminación urbana.
- 9) A partir del parámetro  $\chi$  es posible detectar zonas críticamente afectadas por la contaminación. Creemos que lo que hay que hacer es una partición general de la serie de datos en lugar de una partición particular para cada variable.



# Referencias

- Abril G.A., Wannaz E.D., Mateos A.C., Pignata M.L., 2014. Biomonitoring of airborne particulate matter emitted from a cement plant and comparison with dispersion modelling results. *Atmospheric Environment*, 82: 154-163.
- Aguilar Reyes, B., Bautista F., Goguitchaichvili A., Morales Contreras, J.J., Quintana Owen, P., Carvallo C., Battu, J., 2013, Rock-magnetic properties of topsoils and urban dust from Morelia (> 800,000 inhabitants), Mexico: Implications for anthropogenic pollution monitoring in Mexico's medium size cities. *Geofísica Internacional*, 52, 121-133.
- Amereih S, Meisel T, Scholger R, Wegscheider W (2005) Antimony speciation in soil samples along two Austrian motorways by HPLC-ID-ICP-MS, *J. Environ. Monit*, 7, 1200-1206.
- American Meteorological Society. (2000). "Glossary of Meteorology". 2nd edition. pp. 855.
- Aragón, A., Torres, G., Monroy, M., Luszczewski, A., Leyva, R., 2000. Scanning electron microscopy and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico. *Atmospheric Environment* 34, 4103-4112.
- Aragón, A., Torres, G., Jacinto, P., Fernández, M., 2002. Scanning and transmission electron microscope of suspended lead-rich particles in the air of San Luis Potosi, Mexico. *Atmospheric Environment* 36, 5235–5243.
- Arditsoglou A, Samara C, 2005. Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: a source identification and apportionment study. *Chemosphere* 59: 669–78.

- Bakkali, K., Martos, N. R., Souhail, B., & Ballesteros, E. (2009). Characterization of trace metals in vegetables by graphite furnace atomic absorption spectrometry after closed vessel microwave digestion. *Food chemistry*, 116(2), 590-594.
- Benzing, David H. "The vegetative basis of vascular epiphytism." *Selbyana* (1986): 23-43.
- Benzing, D. H., and A. Renfrow. "The mineral nutrition of Bromeliaceae." *Botanical Gazette* (1974): 281-288.
- Benzing, D. H., and A. Renfrow. "The nutritional dynamics of *Tillandsia circinnata* in southern Florida and the origin of the "air plant" strategy." *Botanical Gazette* (1980): 165-172.
- Bermudez, G.M.A., Rodriguez, J.H., Pignata, M.L., 2009. Comparison of the air pollution biomonitoring ability of three *Tillandsia* species and the lichen *Ramalina celastri* in Argentina. *Environmental Research* 109, 6-14.
- Bidegain J.C., Chaparro M.A.E., Marié D.C., Jurado S., 2011. Air pollution caused by manufacturing coal from petroleum coke in Argentina. *Environmental Earth Sciences*, 62(4):847–855.
- Blahu U, Sapkota B, Appel E, Stanjek H, Rösler W., 2008. Micro-scale grain-size analysis and magnetic properties of coal-fired power plant fly ash and its relevance for environmental magnetic pollution studies. *Atmos Environ* 42, 8359–70.
- Blundell, A., Hannam, J.A., Dearing, J.A., Boyle, J.F., 2009. Detecting atmospheric pollution in surface soils using magnetic measurements: A reappraisal using an England and Wales database. *Environmental Pollution* 157: 2878–2890.
- Böhm, P., Wolterbeek, H., Verburg, T., Mulisek L., 1998, The use of tree bark for environmental pollution monitoring in the Czech Republic. *Environmental Pollution*, 102: 243–250.
- Boyko, Tetyana, et al. "Topsoil magnetic susceptibility mapping as a tool for pollution monitoring: repeatability of in situ measurements." *Journal of Applied Geophysics* 55.3 (2004): 249-259.

- Businger, J.A., 1986. Evaluation of the accuracy with which dry deposition can be measured with current micrometeorological techniques. *Journal of Applied Meteorology* 25, 1100–1124
- Butler, R. F. (1992) "Origins of Natural Remanent Magnetism." *Paleomagnetism: Magnetic.*
- Caffrey, P. F., Ondov, J. M., Zufall, M. J., & Davidson, C. I. (1998). Determination of size-dependent dry particle deposition velocities with multiple intrinsic elemental tracers. *Environmental science & technology*, 32(11), 1615-1622.
- Cámara Nacional de la Industria del Vestido. CANAIVE. (2012). *Mexcostura No. 60*. México. Consultado el 12 de abril de 2013. Disponible en: ([www.mexcostura.mx](http://www.mexcostura.mx)).
- Castañeda Miranda A. G., Bonhel N. H., Molina Garza R. S., Chaparro A.E. M., (2014). Magnetic evaluation of TSP-filters for air quality monitoring. *Atmospheric Environment* 96,163-174.
- Castro Hernández, J. C., et al. "The influence of humidity, nutrients and light on the establishment of the epiphytic bromeliad *Tillandsia guatemalensis* in the highlands of Chiapas, Mexico." *Revista de Biología Tropical* 47.4 (1999): 763-773.
- Chan, D., & Stachowiak, G. W. (2004). Review of automotive brake friction materials. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, 218(9), 953-966.
- Chaparro M.A.E., Gogorza C.S., Lavat A., Pazos S., Sinito A.M. (2002). Preliminary Results of Magnetic Characterisation of Different Soils in Tandil Region (Argentina) Affected by the Pollution of Metallurgical Factory. *European J. Environmental and Engineering. Geophys.*, 7:35-58.
- Chaparro M.A.E, Gogorza C.S.G., Chaparro M.A.E., Irurzun M.A., Sinito A.M. (2006) Review of magnetism and pollution studies of various environments in Argentina. *Earth Planets Space* 58(10):1411–1422.

- Chaparro, Marcos AE, et al. "Magnetic screening and heavy metal pollution studies in soils from Marambio station, Antarctica." *Antarctic Science* 19.03 (2007): 379-393.
- Chaparro MAE, Chaparro MAE, Marinelli C, Sinito AM (2008) Multivariate techniques as alternative statistical tools applied to magnetic proxies for pollution: cases of study from Argentina and Antarctica. *Environ Geol.*, 54:365–371.
- Chaparro M.A.E., Marié D.C., Gogorza C.S.G., Navas A., Sinito A.M. (2010) Magnetic studies and scanning electron microscopy—X-ray energy dispersive spectroscopy analyses of road sediments, soils, and vehicle-derived emissions, *Stud Geophys Geodaet* 54(4):633–650.
- Chaparro M.A.E., Chaparro M.A.E., Sinito A.M. (2011) An interval fuzzy model for magnetic monitoring: estimation of a pollution index. *Environ. Earth Sci.*, DOI: 10.1007/s12665-011-1387-z.
- Chaparro, M.A.E., Lavornia, J.M., Chaparro, M.A.E., Sinito, A.M., 2013, Biomonitors of urban air pollution: Magnetic studies and SEM observations of corticolous foliose and microfoliose lichens and their suitability for magnetic monitoring. *Environmental Pollution*: 172, 61-69.
- Chlupáčová M., Hanák J., Müller P. (2010) Magnetic susceptibility of cambisol profiles in the vicinity of the Vír dam, Czech Republic. *Studia Geophysica et Geodaetica*, 54(1): 153-184.
- Collinson, D. W. (1983). *Methods in rock magnetism and palaeomagnetism: techniques and instrumentation*. Chapman & Hall.
- Correll, D. S., & Johnston, M. C. (1970). *Manual of the vascular plants of Texas*. Contributions from Texas Research Foundation. A series of botanical studies, 6.
- Dankers, P., 1981, Relationship between median destructive and remanent coercive forces for dispersed natural magnetite, titanomagnetite and hematite, *Geophysical Journal International*, 64, 447-461.

- Day, R., Fuller, M., and Schmidt, V.A., 1977. Hysteresis properties of titanomagnetites: grain size and compositional dependence. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 13: 260–267.
- De Boer, P. K., and R. A. De Groot. "Electronic structure of magnetic Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>." *Physical Review B* 59.15 (1999): 9894.
- Dearing, J. A., et al. "Magnetic susceptibility of soil: an evaluation of conflicting theories using a national data set." *Geophysical Journal International* 127.3 (1996): 728-734.
- Desenfant, F., Petrovský, E., & Rochette, P. (2004). Magnetic signature of industrial pollution of stream sediments and correlation with heavy metals: case study from South France. *Water, Air, and Soil Pollution*, 152(1-4), 297-312.
- Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, Speizer, F.E. (1993): An association between air pollution and mortality in six U.S. cities, *N. Engl. J. Med.* 329, 1753—1759.
- Donaldson, K., & MacNee, W. (2001). Potential mechanisms of adverse pulmonary and cardiovascular effects of particulate air pollution (PM 10). *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 203(5), 411-415.
- Dunlop, D. J. (2002a). Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms versus Hcr/Hc) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* (1978–2012), 107(B3), EPM-4.
- Dunlop, D.J. (2002b). Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms versus Hcr/Hc). 2. Application to data for rocks, sediments, and soils. *Journal of Geophysical Research*, 107, B3, 2057, doi: 10.1029/2001JB000487.
- EPA, 2007. SW-846 On-line. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Chapter 12th LAND TREATMENT MONITORING.
- EPA. 2008. Technology Transfer Network (TTN), Air Quality System (AQS) . U.S. Environmental Protection Agency. Available: <http://www.epa.gov/ttnairs1/airsaqs>

- Evans, M. E., and F. Heller, 2003, *Environmental Magnetism: Principles and Applications of Enviromagnetics*. International Geophysics Series, v. 86, Academic Press.
- Fabian, K., Reimann, C., McEnroe, S.A., Willemoes-Wissing, B., 2011. Magnetic properties of terrestrial moss (*Hylocomium splendens*) along a north–south profile crossing the city of Oslo, Norway. *Science of the Total Environment* 409:2252–2260.
- Flanders, P.J. (1994) Collection, measurement, and analysis of airborne magnetic particulates from pollution in the environment. *J Appl Phys* 75(10), 5931–5936.
- Fubini B. and Otero Areán C., 1999, Chemical aspects of the toxicity of inhaled mineral dusts. *Chemical Society Reviews*, 28, 373-381.
- Gargiulo, J.D., Chaparro, M.A.E., Bertuccelli G., Marinelli, C. (2011) Study of PM emission from a coke factory using environmental magnetism and complementary methods. *Latinmag Letters*, Volume 1, number 2, D20, 1-6.
- Gasca, M.2007. *Caracterización por SEMEDS de aeropartículas antrópicas de la fracción respirable en la Ciudad de Querétaro y su relación con fuentes contaminantes*. Tesis Universidad Autónoma de Querétaro. 152 p.
- Gonzalez-Huesca, I. S. (1992). *La variacion secular en Mexico central durante los ultimos 30,000 anos por medio del estudio magnetico de lavas* (Doctoral dissertation, Ph. D. thesis, Univ. Mexico).
- Górka-Kostrubiec, Beata, Elżbieta Król, and Maria Jeleńska. "Dependence of air pollution on meteorological conditions based on magnetic susceptibility measurements: a case study from Warsaw." *Studia Geophysica et Geodaetica* 56.3 (2012): 861-877.
- Goix, Sylvaine, et al. "Transplantation of epiphytic bioaccumulators (*Tillandsia capillaris*) for high spatial resolution biomonitoring of trace elements and point sources deconvolution in a complex mining/smelting urban context." *Atmospheric Environment* 80 (2013): 330-341.

- Grantz, D.A., Garner, J.H.B., Johnson, D.W., 2003. Ecological effects of particle matter. *Environmental International* 29, 213-239.
- Guderian R (ed) (1985) Air pollution by photochemical oxidants. Formation, transport, control and effects on plants. In: *Ecological studies*, vol 52. Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo
- Gupta, M. K., & Kaushik, S. C. (2009). Performance evaluation of solar air heater having expanded metal mesh as artificial roughness on absorber plate. *International Journal of Thermal Sciences*, 48(5), 1007-1016.
- Halsall, Crispin J., et al. "A novel approach to investigating indoor/outdoor pollution links: Combined magnetic and PAH measurements." *Atmospheric Environment* 42.39 (2008): 8902-8909.
- Harrabi, I., Rondeau, V., Dartigues, J.F., Tessier, J.F., Filleul, L., 2006. Effects of particulate air pollution on systolic blood pressure: A population-based approach. *Environmental Research* 101 (1), 89-93.
- Harrison, R.M., Yin, J., 2000. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?. *The Science of the Total Environment* 249, 58-101.
- Heller F., Strzyszcz Z., Magiera T, 1998. Magnetic record of industrial pollution in soils of Upper Silesia, Poland, *J. Geophys. Res.*, 103(B8), 17767–17774.
- Hrouda, F. (2011). Models of frequency-dependent susceptibility of rocks and soils revisited and broadened. *Geophysical Journal International*, 187(3), 1259-1269.
- Inche J.L. (2004) *Gestión de la calidad del aire: causas, efectos y soluciones*. Instituto de Investigación e Ingeniería Industrial-UNMSM. Lima. República del Perú.
- Instituto Mexicano para la Competitividad( IMCO) (2013). La contaminación del aire: un problema que daña la salud y la economía,. [http://imco.org.mx/medio\\_ambiente/la-contaminacion-del-aire-un-problema-que-dana-la-salud-y-la-economia/](http://imco.org.mx/medio_ambiente/la-contaminacion-del-aire-un-problema-que-dana-la-salud-y-la-economia/)

- INE (Instituto Nacional de Ecología), 2004. Sistema Nacional de Información de la Calidad del Aire. Disponible en: <http://sinaica.ine.gob.mx>
- Instituto Nacional de Ecología. (2011) Cuarto almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en 20 ciudades mexicanas 2000-2009. México ,410 p.
- Instituto Nacional de Ecología (2010). Manual 1. Principios de Medición de la Calidad del Aire. México, 43 p.
- Instituto Nacional de Estadística Geográfica e informática INEGI.2003. Anuario Estadístico Querétaro de Arteaga. México, 676 p.
- Instituto Nacional de Estadística Geográfica e informática INEGI.2006.Comunicado Núm 108/06. México, 201p.
- Instituto Nacional de Estadística Geográfica e informática INEGI.2010. Censo Nacional de población y Vivienda. Censos y Conteos. México.
- Instituto Nacional de Estadística Geográfica e informática INEGI.2012. Perspectiva Estadística Querétaro. Anuario Estadístico. México, 715 p.
- IPCC. (2007). Climate change 2007: The physical science basis. contribution of working group I to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Fourth Assessment Report. Summary for Policymaker.
- IPCC. (2001a) Climate Change 2001: Impacts adaptation and vulnerability. J.J. McCarthy et al. Cambridge, UK and New York, USA, Cambridge University Press.
- Isley, P. T. (1987). Tillandsia. The world's most unusual air plants (pp. 206-39). Gardena, California.: Botanical Press.
- Jordanova, N: V., Jordanova, D. V., Veneva, L., Yorova., Petrovský, E., 2003. Magnetic response of soil and vegetation to heavy metal pollution – Acase study, Environmental Science and Technology, 37, 4417- 4424.



- Jordanova, D., Petrov, P., Hoffmann, V., Gocht, T., Panaiotu, C., Tsacheva, T., Jordanova, N. (2010) Magnetic signature of different vegetation species in polluted environment. *Studia Geophysica et Geodetica* 54:417–442.
- Karue, J., Kinyua, A.M., El-Busaydi, A.H.S., 1992. Measured components in total suspended particulate matter in Kenyan urban area. *Atmospheric Environment* 26B (4), 505-511.
- Kapicka, A., Petrovský E., Ustjak S., Machackova K., 1999. Proxy mapping of fly-ash pollution of soils around a coal-burning power plant: a case study in Czech Republic, *J. Geochem. Explor.*, 66, 291–297.
- King J., Banerjee S.K., Marvin J., Özdemir Ö. (1982) A comparison of different magnetic methods for determining the relative grain size of magnetite in natural materials: Some results from lake sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 59: 404-419.
- Krueger, B., Grassian, V., Ledema, M., Cowin, J., Laskin, A., 2003. Probing heterogeneous chemistry of individual atmospheric particles using scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray analysis. *Analytical Chemistry* 75, 5170-5179.
- Kruiver, P.P., Dekkers, M.J., Heslop, D., 2001. Quantification of magnetic coercivity components by the analysis of acquisition curves of isothermal remanent magnetisation, *Earth and Planetary Science Letters*, 179, 205-217.
- Lehndorff, E., Urbat, M., Schwark, L. (2006) Accumulation histories of magnetic particles on pine needles as function of air quality. *Atmospheric Environment* 40:7082–7096.
- Lim M.C.H., Ayodo G.A., Morawska L., Ristovski Z.D. and Jayaratne E.R. (2007) The effects of fuel characteristics and engine operating conditions on the elemental composition of emissions from duty diesel buses. *Fuel*, 86, 1831–1839.
- Madison M. (1977) Vascular epiphytes: their systematic occurrence and salient features. *Selbyana* 2: 1–13.

- Maher, B. A., Alekseev, A., & Alekseeva, T. (2002). Variation of soil magnetism across the Russian steppe: its significance for use of soil magnetism as a palaeorainfall proxy. *Quaternary Science Reviews*, 21(14), 1571-1576.
- Maher B.A., Moore C., Matzka J. (2008) Spatial variation in vehicle-derived metal pollution identified by magnetic and elemental analysis of roadside tree leaves. *Atmospheric Environment* 42:364–373.
- Marié D.C., Chaparro M.A.E., Gogorza C.S.G., Navas A., Sinito A.M. (2010) Vehicle-derived emissions and pollution on the road Autovia 2 investigated by rock-magnetic parameters: a case of study from Argentina. *Studia Geophysica et Geodaetica*,54(1): 135-152.
- Mitchell R., Maher B.A., Kinnersley R., 2010. Rates of particulate pollution deposition onto leaf surfaces: Temporal and inter-species magnetic analyses. *Environmental Pollution* 158:1472–1478.
- Molina, M. J., & Molina, L. T. (2004). Megacities and atmospheric pollution. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 54(6), 644-680.
- Moreno, E., Sagnotti, L., Dinarès-Turell, J., Winkler, A., Cascella, C., 2003, Biomonitoring of traffic air pollution in Rome using magnetic properties of tree leaves. *Atmospheric Environment*, 45: 2967–2977
- Mori, L., Gómez-Tuena, A., Cai, Y., y Goldstein, S.L., 2007. Effects of prolonged flat subduction on the Miocene magmatic record of the central Trans-Mexican Volcanic Belt. *Chemical Geology*, 244: 452-473
- Mori L., Gomez-Tuena A., Schaaf P., Goldstein S.L., Perez-Arvizu O., Solis-Pichardo G., 2009. Lithospheric Removal as a Trigger for Flood Basalt Magmatism in the Trans-Mexican Volcanic Belt. *J. Petrology*, 50 (11): 2157-2186.
- Mosleh M, Blau PJ, Dumitrescu D (2004) Characteristics and morphology of wear particles from laboratory testing of disk brake materials. *Wear*, 256:1128-1134.

- Muxworthy, A. Matzka, J., Petersen, N., 2001, Comparison of magnetic parameters of urban atmospheric particulate matter with pollution and meteorological data, *Atmospheric Environment*, 35: 4379–4386.
- Noll, K., Yuen, P., Fang, Y., 1990. Atmospheric coarse particulate concentrations and dry deposition fluxes for ten metals in two urban environments. *Atmospheric Environments* 24A, 903-908
- Nylander, W. (1866) Les lichens du Jardin du Luxembourg. *Bulletin Societe Botanique de France* 13:364-372.
- O'reilly, W. (1984). *Rock and mineral magnetism*. Springer.
- O'Reilly, W., 2004. *Rock and mineral magnetism*, Chapman and Hall, New York, 220 p.
- Papadimitriou C, Samaras P, Sakellaropoulos G (2009) An investigation on the physical, chemical and ecotoxicological characteristics of particulate matter emitted from light-duty vehicles. *Environ Poll.*, 157:2320-2327.
- Pérez Vázquez, Ramón G. 2011. Efecto de los metales pesados en el medio ambiente y la salud humana. Departamento de Geología. Universidad de Pinar del Río "Hermanos Saíz Montes de Oca". Pinar del Río. Cuba
- Peters C., Dekkers M. (2003) Selected room temperature magnetic parameters as a function of mineralogy, concentration and grain size. *Phys Chem Earth* 28:659–667
- Petrovský, E., Elwood, B. (1999) Magnetic monitoring of air, land and water pollution. In: *Quaternary Climates, Environment and Magnetism* (Eds. BA Maher, R Thompson), Cambridge University Press, 279-322.
- Pignata M.L., González C.M., Wannaz E.D., Carreras H.A., Gudiño G.L., Martinez M.S. (2004) Biomonitoring of air quality employing in situ *Ramalina celastri* in Argentina. *Int J. Environ. Pollut.* 22:409–29.
- PNUMA, CONCYTEQ, SEDESU. 2008. *Perspectivas del Medio Ambiente Urbano: GEO Zona Metropolitana Queretaro*. 58-65.

- R version 2.15.0 (2012-03-30) (2012) The R Foundation for Statistical Computing (<http://www.r-project.org/>). ISBN 3-835900051-07-0
- Rzedowski, J. 1981. Vegetación de México ["Vegetation in México"]. Editorial Limusa. México D. F. México. 430 p.
- Raga, G., Baumgardner, D., Castroa, T., Navarro-González, R., 2001, Mexico City air quality: a qualitative review of gas and aerosol measurements (1960–2000). *Atmospheric Environment*, 35, 4041–4058.
- Reyes, B. A., Ruiz, R. C., Martínez-Cruz, J., Bautista, F., Goguitchaichvili, A., Carvalho, C., & Morales, J. (2012). Ficus benjamina leaves as indicator of atmospheric pollution: a reconnaissance study. *Studia Geophysica et Geodaetica*, 56(3), 879-887.
- Rubio, M. A., Lissie, E., Riveros, V., & Paez, M. A. (2001). Remoción de contaminantes por lluvias y rocíos en la región metropolitana. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 46(3), 353-361.
- Secretaria de Desarrollo Sustentable, SEDESU. 2011. Anuario Económico del estado de Querétaro. <http://www.queretaro.gob.mx/sedesu>.
- Shu, J., Dearing, J.A., Morse, A.P., Yu, L., Yuan, N., 2001, Determining the sources of atmospheric particles in Shanghai, China, from magnetic and geochemical properties. *Atmospheric Environment*, 35, 2615-2625.
- Stockhausen H. (1998). Some new aspects for the modeling of isothermal remanent magnetization acquisition curves by cumulative log Gaussian function. *Geophys. Res. Lett.*, 25(12): 2217-2220.
- Thompson, R. and Oldfield, F. (1986) *Environmental magnetism*. Allen & Unwin (Publishers) Ltd. 225 pp.
- Voutsas, D., Samara, C., 2002, Labile and bioaccessible fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial areas. *Atmospheric Environment* 36, 3583-3590.

- Vouitsis E, Ntziachristos L, Pistikopoulos P, Samaras Z, Chrysikou L, Samara C, Wannaz E.D., Carreras H.A., Pérez C.A., Pignata M.L. (2006) Assessment of heavy metal accumulation in two species of *Tillandsia* in relation to atmospheric emission sources in Argentina. *Science of the Total Environment* 361:267–278.
- Worm H.U., 1999. Time-dependent IRM: A new technique for magnetic granulometry. *Geophysical Res. Letters*. 1999GL008360, 26 (16): 2557.
- Xie, S., Dearing, J.A., Boyle, J.F., Bloemendal, J., Morse, A.P., 2001, Association between magnetic properties and element concentrations of Liverpool street dust and its implications. *Journal of Applied Geophysics*, 48: 83–92.
- Yutsis, V.V., Arzate Flores, J.J., Martínez-Reyes, J., Mitre-Salazar, L.M., Pacheco, J., Tamez, A., 2006, Tectonics of Querétaro and San Juan del Río valleys (Central Mexico): gravity data analysis. *Geophysical Research Abstracts*, 8, 00754.
- Zambrano García, A., et al. "Distribution and sources of bioaccumulative air pollutants at Mezquital Valley, Mexico, as reflected by the atmospheric plant *Tillandsia recurvata* L." *Atmospheric Chemistry and Physics* 9.17 (2009): 6479-6494.
- Zhang, C.X., Huang, B.C., Piper, J.D.A., Luo, R.S. (2008) Biomonitoring of atmospheric particulate matter using magnetic properties of *Salix matsudana* tree ring cores. *Science of the Total Environment* 393, 177–190.

# Apéndices

## Apéndice 1. Matrices de correlaciones para los filtros

a) Matriz de correlaciones para todas las muestras de filtros

Todas las muestras													
		K	Ms	Mr	Hc	Hcr	P0	p1	pt	%Hum. Rel.	VMV	Ppt Total	PM10
K	Pearson C	1											
	Sig.	--											
Ms	Pearson C	0.57156*	1										
	Sig.	0	--										
Mr	Pearson C	-0,2143	-0,174	1									
	Sig.	0,1352	0,228	--									
Hc	Pearson C	0.28153*	0,269	-0,068	1								
	Sig.	0,0476	0,059	0,64	--								
Hcr	Pearson C	0,0186	0,054	0,081	0,15	1							
	Sig.	0,8979	0,708	0,576	0,298	--							
P0	Pearson C	0,1458	-0,031	-0,189	0,244	-0,085	1						
	Sig.	0,3124	0,829	0,188	0,088	0,557	--						
p1	Pearson C	0.68705*	0.64775*	-0.31633*	0.36984*	0,017	0.3301*	1					
	Sig.	0	0	0,025	0,008	0,909	0,019	--					
pt	Pearson C	0.66865*	0.69784*	-0,259	0.2939*	0,052	-0,05	0.32609*	1				
	Sig.	0	0	0,069	0,038	0,722	0,728	0	--				
%Hum. Rel	Pearson C	-0,1996	-0,055	-0,018	0,184	0,181	0,086	-0,225	-0,272	1			
	Sig.	0,1647	0,706	0,902	0,2	0,21	0,555	0,116	0,056	--			
VMV	Pearson C	-0,2666	-0,193	0,263	-0,275	-0,141	-0.51806*	-0,228	-0,035	-0.37257*	1		
	Sig.	0,0613	0,179	0,065	0,053	0,329	0	0,11	0,811	0,008	--		
Ppt Total	Pearson C	-0,1346	0,021	0,062	0.30766*	0.53417*	0,132	0,013	-0,039	0.31588*	-0,234	1	
	Sig.	0,3514	0,886	0,669	0,03	0	0,359	0,928	0,788	0,025	0,101	--	
TSP	Pearson C	0.92847*	0.59488*	-0,259	0,278	0,01	0,08	0.7996*	0.81415*	-0.32462*	-0,14	-0,133	1
	Sig.	0	0	0,07	0,05	0,945	0,582	0	0,021	0,331	0,359	--	
	N	Mean	SD	Sum	Min	Max							
K	50	4,14314	2,73937	207,157	0,8276	16,39347							
Ms	50	6,79296	3,90932	339,648	2,715	27,12							
Mr	50	572,7145	528,2075	28635,72	1,045	3617							
Hc	50	9,29401	1,24891	464,7004	5,87	11,72							
Hcr	50	39,1898	42,61511	1959,49	26,36	333,1							
P0	50	2,78953	0,02981	139,4763	2,7322	2,8579							
p1	50	2,91525	0,07891	145,7623	2,7958	3,1291							
pt	50	0,12572	0,07458	6,28602	0,0352	0,3515							
%Hum. Rel	50	68,96	10,31535	3448	45	87							
VMV	50	8,124	6,11984	406,2	0	20,7							
Ppt Total	50	1,8852	4,84394	94,26	0	19,8							
TSP	50	66,8152	36,77767	3340,76	17,55	199,13							

b) Matriz de correlaciones para los filtros muestreados en días sin lluvia

sin lluvia, n=33														
		K	Ms	Mr	Hc	Hcr	P0	p1	pt	%Hum. Rel.	VMV	Ppt Total	PM10	
K	Pearson C	1												
	Sig.	--												
Ms	Pearson C	0.53935*	1											
	Sig.	0,0012	--											
Mr	Pearson C	-0,32596	-0,25877	1										
	Sig.	0,06413	0,14592	--										
Hc	Pearson C	0,38645*	0,29078	-0,11071	1									
	Sig.	0,02632	0,10065	0,53966	--									
Hcr	Pearson C	0,4645*	0,26415	-0,07743	0,49605*	1								
	Sig.	0,00646	0,13742	0,66843	0,00333	--								
P0	Pearson C	0,24923	-0,02196	-0,05801	0,21515	0,34875*	1							
	Sig.	0,1619	0,90344	0,74846	0,2292	0,04669	--							
p1	Pearson C	0,68116*	0,65411*	-0,27724	0,41823*	0,47728*	0,27894	1						
	Sig.	1,28E-05	3,65E-05	0,11828	0,01543	0,00498	0,11596	--						
pt	Pearson C	0,61974*	0,68753*	-0,2676	0,35855*	0,37268*	-0,06373	0,94058*	1					
	Sig.	1,20E-04	9,86E-06	0,13217	0,04046	0,03268	0,72459	4,44E-16	--					
%Hum. Rel	Pearson C	-0,07191	0,00289	-0,27797	0,0265	0,18836	0,21114	-0,11914	-0,19847	1				
	Sig.	0,69085	0,98728	0,11728	0,88361	0,29383	0,23821	0,50902	0,2682	--				
VMV	Pearson C	-0,45087*	-0,26041	0,11852	-0,21447	-0,54729*	-0,57589*	-0,27636	-0,08357	-0,30421	1			
	Sig.	0,00846	0,14329	0,51122	0,2307	9,80E-04	4,53E-04	0,1195	0,64383	0,0852	--			
Ppt Total	Pearson C	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1		
	Sig.	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
TSP	Pearson C	0,92657*	0,57252*	-0,38134*	0,42293*	0,46551*	0,14308	0,81318*	0,79448*	-0,13284	-0,30391	--	1	
	Sig.	1,04E-14	4,98E-04	0,02855	0,0142	0,00633	0,42699	8,89E-09	3,39E-08	0,46114	0,08553	--	--	
	N	Mean	SD	Sum	Min	Max								
K	33	4,86947	3,06795	160,6925	1,50276	16,39347								
Ms	33	7,307	4,64382	241,131	2,715	27,12								
Mr	33	490,7221	309,2709	16193,83	1,055	1226								
Hc	33	9,14361	1,3498	301,739	5,87	11,72								
Hcr	33	33,59273	4,48614	1108,56	26,36	44,67								
P0	33	2,78724	0,02914	91,97888	2,7322	2,8467								
p1	33	2,93105	0,08564	96,7245	2,8329	3,1291								
pt	33	0,14381	0,08241	4,74562	0,0482	0,3515								
%Hum. Rel	33	65,24242	9,01052	2153	45	83								
VMV	33	9,10303	6,40847	300,4	0	20,7								
Ppt Total	33	0	0	0	0	0								
TSP	33	78,2197	39,80036	2581,25	32,24	199,13								

c) Matriz de correlaciones para los filtros muestreados con velocidades de viento altas.

Con viento, n=17														
		K	Ms	Mr	Hc	Hcr	P0	p1	pt	%Hum. Rel.	VMV	Ppt Total	PM10	
K	Pearson C	1												
	Sig.	--												
Ms	Pearson C	0,77796*	1											
	Sig.	2,36E-04	--											
Mr	Pearson C	-0,23105	0,01141	1										
	Sig.	0,37226	0,96532	--										
Hc	Pearson C	-0,04535	0,11186	0,19912	1									
	Sig.	0,86277	0,66906	0,44358	--									
Hcr	Pearson C	0,2667	-0,02548	-0,26846	0,36589	1								
	Sig.	0,30076	0,92266	0,29748	0,14864	--								
P0	Pearson C	-0,00962	-0,18956	-0,16077	-0,04214	-0,13853	1							
	Sig.	0,97076	0,46619	0,53763	0,87243	0,59596	--							
p1	Pearson C	0,79569*	0,48235*	-0,38393	-0,05171	0,26005	0,30849	1						
	Sig.	1,34E-04	0,04989	0,12815	0,84374	0,31344	0,22831	--						
pt	Pearson C	0,83965*	0,5697*	-0,35049	-0,04044	0,31915	-0,00607	0,94934*	1					
	Sig.	2,49E-05	0,01697	0,16781	0,87752	0,21181	0,98154	6,11E-09	--					
%Hum. Rel	Pearson C	-0,28495	-0,34039	0,27519	0,45709	0,38357	-0,19414	-0,15772	-0,10167	1				
	Sig.	0,26762	0,18126	0,28505	0,06509	0,12854	0,45528	0,54546	0,69782	--				
VMV	Pearson C	0,1219	0,13345	0,23606	0,2574	-0,28254	-0,15807	0,11896	0,17729	0,0976	1			
	Sig.	0,64117	0,60964	0,36168	0,31856	0,27185	0,54455	0,64928	0,49605	0,7094	--			
Ppt Total	Pearson C	-0,27733	-0,07522	0,68262*	0,0956	-0,34386	-0,29902	-0,41717	-0,33977	0,46093	0,43412	1		
	Sig.	0,28118	0,77416	0,00253	0,71513	0,17655	0,24366	0,09571	0,18211	0,06259	0,08166	--		
TSP	Pearson C	0,86139*	0,53088*	-0,36079	-0,05811	0,38215	0,10661	0,91865*	0,93052*	-0,13149	0,15753	-0,40067	1	
	Sig.	8,32E-06	0,02833	0,15482	0,82469	0,13008	0,68383	1,95E-07	6,18E-08	0,61494	0,54596	0,11098	--	

d) Matriz de correlaciones para los filtros muestreados en días con lluvia

lluvia, n=17																
		K	Ms	Mr	Hc	Hcr	P0	p1	pt	%Hum. Rel.	VMV	Ppt Total	PM10			
K	Pearson C	1														
	Sig.	--														
Ms	Pearson C	0.79022*	1													
	Sig.	1,60E-04	--													
Mr	Pearson C	0.03942	-0,08705	1												
	Sig.	0,88059	0,73973	--												
He	Pearson C	0.42189	0.59084*	-0,15138	1											
	Sig.	0,09164	0,01251	0,56193	--											
Hcr	Pearson C	0.25948	0.32534	0,0524	0,18355	1										
	Sig.	0,31454	0,20258	0,84169	0,48069	--										
P0	Pearson C	0.06409	0.04241	-0,37149	0,27928	-0,21727	1									
	Sig.	0,80694	0,8716	0,14205	0,27767	0,40222	--									
p1	Pearson C	0.51915*	0.54859*	-0,42075	0.54741*	0,0869	0.71228*	1								
	Sig.	0,03272	0,02259	0,09261	0,02294	0,74015	0,00134	--								
pt	Pearson C	0.67529*	0.73439*	-0,2847	0.53809*	0,30041	0,17698	0.81688*	1							
	Sig.	0,00293	7,88E-04	0,26805	0,02587	0,24137	0,4968	6,28E-05	--							
%Hum. Rel	Pearson C	0.35338	0,35745	-0,08513	0,36319	0,15591	-0,29131	-0,04308	0,17898	1						
	Sig.	0,16409	0,15895	0,7453	0,15189	0,55014	0,25661	0,86959	0,49187	--						
VMV	Pearson C	-0.05385	-0,22768	0.6426*	-0,35647	-0,12668	-0,3732	-0,46212	-0,34131	-0,32101	1					
	Sig.	0,83736	0,37946	0,0054	0,16018	0,62805	0,14009	0,06182	0,18001	0,209	--					
Ppt Total	Pearson C	0.40894	0.69416*	-0,08091	0.56239*	0.5285*	0,14504	0.51457*	0.60234*	0,09199	-0,27469	1				
	Sig.	0,10313	0,00199	0,75754	0,01877	0,02918	0,57862	0,03457	0,0105	0,72548	0,28596	--				
TSP	Pearson C	0.74704*	0.75259*	-0,03156	0.30224	0,27084	0,21928	0.64294*	0.72135*	-0,20328	-0,13345	0.60206*	1			
	Sig.	5,69E-04	4,90E-04	0,90428	0,23837	0,29305	0,39778	0,00537	0,00108	0,4339	0,60962	0,01055	--			
	N	Mean	SD	Sum	Min	Max										
K	17	2,73321	0,97808	46,46458	0,8276	3,89671										
Ms	17	5,79512	1,43886	98,517	3,132	8,235										
Mr	17	731,8762	788,9035	12441,9	1,045	3617										
He	17	9,58596	0,99784	162,9614	7,607	11,15										
Hcr	17	50,05471	73,01615	850,93	26,81	333,1										
P0	17	2,79396	0,03149	47,4974	2,7365	2,8579										
p1	17	2,88458	0,05373	49,0378	2,7958	2,9839										
pt	17	0,09061	0,03831	1,5404	0,0352	0,1827										
%Hum. Rel	17	76,17647	8,92493	1295	63	87										
VMV	17	6,22353	5,17174	105,8	2	19,1										
Ppt Total	17	5,54471	7,09216	94,26	0,3	19,8										
TSP	17	44,67706	13,60913	759,51	17,55	64,97										

e) Matriz de correlaciones para los filtros muestreados en con velocidades de viento bajas.

Sin viento, n=33																
		K	Ms	Mr	Hc	Hcr	P0	p1	pt	%Hum. Rel.	VMV	Ppt Total	PM10			
K	Pearson C	1														
	Sig.	--														
Ms	Pearson C	0.53856*	1													
	Sig.	0,00122	--													
Mr	Pearson C	-0.26502	-0,26329	1												
	Sig.	0,13608	0,13876	--												
Hc	Pearson C	0.29432	0,23197	-0,19113	1											
	Sig.	0,09639	0,19395	0,28666	--											
Hcr	Pearson C	-0.01239	0,02139	0,24352	0,11728	1										
	Sig.	0,94544	0,90593	0,17205	0,51568	--										
P0	Pearson C	0.06853	-0,19933	-0,03906	0,11097	-0,22557	1									
	Sig.	0,70473	0,26608	0,82915	0,53867	0,20688	--									
p1	Pearson C	0.70549*	0.70408*	-0,21173	0.47561*	-0,03191	0,2118	1								
	Sig.	4,53E-06	4,83E-06	0,23685	0,00515	0,86007	0,23671	--								
pt	Pearson C	0.692*	0.78312*	-0,2013	0.44414*	0,04556	-0,13064	0.94127*	1							
	Sig.	8,17E-06	7,17E-08	0,2613	0,00962	0,80121	0,46866	4,44E-16	--							
%Hum. Rel	Pearson C	-0.29281	-0,12086	-0,14446	-0,0717	0,15739	-0,06699	-0.40485*	-0,38755*	1						
	Sig.	0,09819	0,50288	0,42249	0,69174	0,38173	0,71106	0,01944	0,02586	--						
VMV	Pearson C	-0.3479*	0,05351	0,08539	0,11325	-0,01206	-0,08348	-0,06917	-0,04133	-0.37395*	1					
	Sig.	0,04726	0,7674	0,63659	0,53033	0,9469	0,64417	0,7021	0,81938	0,03205	--					
Ppt Total	Pearson C	-0.20258	-0,04746	0,22731	0,27708	0.5199*	-0,01175	-0,06606	-0,06295	0,28505	0,0492	1				
	Sig.	0,25821	0,79313	0,2033	0,1185	0,00193	0,94825	0,71494	0,72782	0,10785	0,78569	--				
TSP	Pearson C	0.94888*	0.60395*	-0,26161	0.35211*	-0,01179	0,00778	0.79351*	0.80229*	-0.44584*	-0,21206	-0,17961	1			
	Sig.	0	1,98E-04	0,14139	0,04447	0,94809	0,96571	3,62E-08	1,97E-08	0,00931	0,23612	0,31723	--			