



---

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

“CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS  
EN CIUDAD UNIVERSITARIA, UTILIZANDO TÉCNICAS  
ANALÍTICAS DIFERENTES (CROMATOGRAFÍA DE  
INTERCAMBIO IÓNICO Y ESPECTROMETRÍA DE  
MASAS)”

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA

**PRESENTA**

CRISTAL HIDALGO REYES



**CIUDAD DE MÉXICO.**

**AÑO 2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE:** María Rafaela Gutiérrez Lara.  
**VOCAL:** Águeda Elena Ceniceros Gómez.  
**SECRETARIO:** Oscar Augusto Peralta Rosales.  
**1<sup>ER</sup> SUPLENTE:** Carolina Flores Ávila.  
**2<sup>DO</sup> SUPLENTE:** Alejandra Mendoza Campos.

## **SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA**

**CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

Dr. Oscar Augusto Peralta Rosales.

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

Dr. Harry Alvarez Ospina.

**SUSTENTANTE:**

---

Cristal Hidalgo Reyes.

**INDICE**

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>13</b>
3.1	CLASIFICACIÓN DE LOS CONTAMINANTES.....	16
3.1.1	FUENTES DE EMISIÓN.....	16
3.1.2	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS.....	17
3.2	CLASIFICACIÓN DE LAS PARTÍCULAS EN FUNCIÓN A SU TAMAÑO.....	18
3.3	TIEMPO DE RESIDENCIA.....	21
3.4	COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS AEROSOLES.....	23
3.5	IONES PRESENTES EN MATERIAL PARTICULADO.....	24
3.5.1	MECANISMOS DE FORMACIÓN.....	24
3.6	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	29
3.6.1	CROMATOGRAFÍA.....	29
3.6.2	PARÁMETROS EN CROMATOGRAFÍA.....	32
3.6.3	CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS.....	35
3.6.4	CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO.....	38
3.6.5	ESPECTROMETRÍA DE MASAS.....	41
<b>4</b>	<b>DISEÑO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>44</b>
4.1	SITIO DE MUESTREO.....	44
4.2	DISEÑO DE CAMPAÑA.....	45
4.3	EQUIPOS DE MUESTREO.....	45
4.3.1	IMPACTADOR MiniVol.....	46
4.3.2	MONITOR DE ESPECIACIÓN QUÍMICA.....	48
4.4	METODOLOGÍA.....	49
4.4.1	ANÁLISIS GRAVIMETRICO.....	49
4.4.2	EXTRACCIÓN DE LAS MUESTRAS.....	50
4.5	ANÁLISIS QUÍMICO.....	51
4.6	PREPARACIÓN DE FASES MÓVILES.....	51
4.7	LINEALIDAD DEL SISTEMA.....	52
4.8	PRECISIÓN.....	53
4.9	LÍMITES DE DETECCIÓN (LD) Y DE CUANTIFICACIÓN (LC).....	54

4.10	CUANTIFICACIÓN DE IONES INORGÁNICOS.....	54
<b>5</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....</b>	<b>56</b>
5.1	ANÁLISIS DE PARTÍCULAS.....	56
5.2	ANÁLISIS DE IONES.....	57
5.2.1	LINEALIDAD DEL SISTEMA.....	58
5.2.2	PRECISIÓN.....	61
5.2.3	LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN.....	62
5.2.4	CUANTIFICACIÓN DE LOS IONES MAYORITARIOS.....	63
5.3	MiniVol y ACSM (PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>1</sub> ).....	69
5.4	BALANCE IÓNICO.....	74
5.4.1	BALANCE IÓNICO CROMATOGRAFÍA DE IONES.....	75
5.4.2	BALANCE IÓNICO ACSM.....	78
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>80</b>
<b>7</b>	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>83</b>

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b>	<i>Clasificación de material particulado (Seinfeld y Pandis, 1998).....</i>	<i>15</i>
<b>Tabla 2.</b>	<i>Componentes mayoritarios y minoritarios de partículas suspendidas (orgánicas e inorgánicas).....</i>	<i>18</i>
<b>Tabla 3.</b>	<i>Principales características de las partículas ultrafinas, finas y gruesas (EPA, 2009).....</i>	<i>21</i>
<b>Tabla 4.</b>	<i>Composición de aerosoles de origen mineral, marino, azufrados y nitrogenados.....</i>	<i>23</i>
<b>Tabla 5.</b>	<i>Equipos utilizados en la campaña.....</i>	<i>45</i>
<b>Tabla 6.</b>	<i>Condiciones cromatográficas.....</i>	<i>51</i>
<b>Tabla 7.</b>	<i>Resumen del análisis de la regresión lineal simple para la evaluación de la linealidad del sistema para cationes.....</i>	<i>60</i>
<b>Tabla 8.</b>	<i>Resumen del análisis de la regresión lineal simple para la evaluación de la linealidad del sistema para aniones.....</i>	<i>60</i>
<b>Tabla 9.</b>	<i>Datos experimentales para la evaluación de la precisión.....</i>	<i>62</i>
<b>Tabla 10.</b>	<i>LD y LC para el sistema de aniones.....</i>	<i>62</i>

<b>Tabla 11.</b> LD y LC para el sistema de cationes.....	62
<b>Tabla 12.</b> Límites de exposición a PM <sub>2.5</sub> (NORMA OFICIAL MEXICANA).....	80

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Distribución del número de partícula en función a su tamaño (modificado de EPA, 1996).....	19
<b>Figura 2.</b> Vida media (alcance espacial y temporal) de algunos contaminantes atmosféricos (Seinfeld y Pandis, 1998). ....	22
<b>Figura 3.</b> Proceso cromatográfico (Fuente: Técnicas analíticas de contaminantes químicos: aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias. Pág. 119). .....	31
<b>Figura 4.</b> Representación de un cromatograma: tiempo de retención ( $t_R$ ), tiempo muerto ( $t_m$ ) y tiempo de retención corregido ( $t'_R$ ). (Albella, J.M, 1993). ....	32
<b>Figura 5.</b> Representación esquemática de los estados de equilibrio de reparto que el analito establece con la fase estacionaria en cada plato teórico. ....	34
<b>Figura 6.</b> Cromatógrafo de intercambio iónico.....	37
<b>Figura 7.</b> Ilustración esquemática de cromatografía de iones con supresión (Harris, 2001). ....	40
<b>Figura 8.</b> Lentes aerodinámicos (proceso). ....	42
<b>Figura 9.</b> Esquema del proceso de vaporización e ionización. ....	42
<b>Figura 10.</b> Analizador de iones cuadrupolo. ....	43
<b>Figura 11.</b> Centro de Ciencias de la Atmósfera (UNAM).....	44
<b>Figura 12.</b> MiniVol y cabezal PM <sub>2.5</sub> . ....	46
<b>Figura 13.</b> Diagrama esquemático de la impactación de las partículas (Marple et al., 1991).....	47
<b>Figura 14.</b> Sistema de calibración. ....	47
<b>Figura 15.</b> Diagrama de ACSM.....	48
<b>Figura 16.</b> Sustrato de teflón en caja Petri.....	49
<b>Figura 17.</b> Frascos de HDPE con 10 mL de muestra extraída. ....	50
<b>Figura 18.</b> Sistema de filtración para eluyentes.....	52

## INDICE DE GRÁFICAS

<b>Gráfica 1.</b> Serie de tiempo de las partículas $PM_{2.5}$ durante toda la campaña .....	57
<b>Gráfica 2.</b> Evaluación de la linealidad del sistema cationes. ....	58
<b>Gráfica 3.</b> Evaluación de la linealidad del sistema aniones. ....	59
<b>Gráfica 4.</b> Concentración promedio de los diferentes cationes durante toda la campaña.....	64
<b>Gráfica 5.</b> Concentración promedio de los diferentes aniones durante toda la campaña.....	65
<b>Gráfica 6.</b> Porcentajes de los diferentes iones con respecto a la concentración total de partículas para toda la campaña.....	66
<b>Gráfica 7.</b> Porcentajes de los diferentes iones con respecto a la concentración total de partículas (lunes a viernes).....	67
<b>Gráfica 8.</b> Porcentajes de los diferentes iones con respecto a la concentración total de partículas (sábado y domingo).....	67
<b>Gráfica 9.</b> Concentración total de cationes durante toda la campaña de muestreo. ....	68
<b>Gráfica 10.</b> Concentración total de aniones durante toda la campaña de muestreo. ....	69
<b>Gráfica 11.</b> Concentración total de iones durante toda la campaña de muestreo (ACSM).....	70
<b>Gráfica 12.</b> Líneas de tiempo sulfatos ACSM y Cromatógrafo de iones (CI).....	71
<b>Gráfica 13.</b> Líneas de tiempo nitratos ACSM y Cromatógrafo de iones (CI).....	71
<b>Gráfica 14.</b> Líneas de tiempo amonio ACSM y Cromatógrafo de iones (CI).....	72
<b>Gráfica 15.</b> Líneas de tiempo cloruro ACSM y Cromatógrafo de iones (CI). ....	73
<b>Gráfica 16.</b> Razón molar de los iones $NH_4^+$ y $SO_4^{2-}$ durante la campaña.....	76
<b>Gráfica 17.</b> Balance iónico entre $NH_4^+$ y la suma de los aniones $SO_4^{2-}$ y $NO_3^-$ . ....	77
<b>Gráfica 18.</b> Balance iónico entre cationes y aniones analizados durante la campaña.....	78
<b>Gráfica 19.</b> Razón molar de los iones $NH_4^+$ y $SO_4^{2-}$ durante la campaña.....	79
<b>Gráfica 20.</b> Balance iónico entre $NH_4^+$ y la suma de los aniones $SO_4^{2-}$ y $NO_3^-$ . ....	79

## 1 INTRODUCCIÓN

Durante los últimos 20 años se ha estudiado la contaminación en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), con la finalidad de abatir los niveles de concentración de ciertos contaminantes (monóxido de carbono, CO; dióxido de azufre, SO<sub>2</sub>; dióxido de nitrógeno, NO<sub>x</sub>). Sin embargo, no se han controlado a otros como el ozono (O<sub>3</sub>) y las partículas suspendidas, debido a la complejidad de su formación, diversidad de sus fuentes y composición química. La ZMVM se encuentra rodeada por montañas que forman una barrera natural que impide la circulación de los vientos y la dispersión de los contaminantes, favoreciendo la acumulación de estos en la atmósfera (Moya *et al.*, 2003; Carvalho *et al.*, 2005; Jialiang Feng *et al.*, 2006). Adicionalmente el continuo desarrollo demográfico e industrial ha obligado a la metrópoli a extender sus fronteras hasta los límites de las áreas ecológicas protegidas, lo que incrementa el deterioro de la calidad del aire y en general provoca un desequilibrio ecológico.

En la ZMVM se han realizado múltiples estudios sobre el material particulado presente en la atmósfera, destacándose los enfocados a determinar los cationes (K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) y aniones (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) debido a que se encuentran presentes en concentraciones lo suficientemente altas, representando entre un 25 a 50 % de la masa total del aerosol, por consiguiente se consideran componentes mayoritarios en los estudios de calidad del aire (John *et al.*, 1990; Chow *et al.*, 2002; Moya *et al.*, 2003; Moya *et al.*, 2004). Uno de los principales estudios fue realizado por Chow y colaboradores en el invierno de 1997 (del 24 de febrero al 22 de marzo de 1997), como parte del proyecto IMADA-AVER (Investigación sobre Materia Particulada y Deterioro Atmosférico – Aerosol and Visibility Evaluation Research), en donde se monitoreo el material particulado (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>)<sup>1</sup>, gases precursores, variables meteorológicas en 6 diferentes sitios (La Merced, Pedregal, Xalostoc, Tlanepantla, Nezahualcóyotl y El Cerro de la Estrella), dichos sitios de

---

<sup>1</sup> PM<sub>10</sub> : Partículas con diámetro aerodinámico de 10 µm.

PM<sub>2.5</sub> : Partículas con diámetro aerodinámico de 2.5 µm.



muestreos se escogieron con la finalidad de representar diferentes zonas urbanas y sub-urbanas de la ciudad. Las mediciones de la composición química en las  $PM_{2.5}$ , demostraron la presencia de  $NH_4NO_3$  y  $(NH_4)_2SO_4$  en concentraciones altas, debido a la abundancia de  $NH_3$  en todos los sitios de estudio. Las concentraciones del  $SO_4^{2-}$  se distribuyeron más homogéneamente que otros iones estudiados, con concentraciones promedio de  $5 - 6 \mu g m^{-3}$ , disminuyendo de norte al sur, por lo que se consideró que la mayor parte de este ion fue transportado desde regiones vecinas de la zona de estudio en lugar de ser formado dentro de las inmediaciones de la ZMVM. Con referencia a los cationes, las concentraciones promedio de  $Na^+$  encontradas en Nezahualcóyotl ( $0.62 \mu g m^{-3}$ ) y Xolostoc ( $0.71 \mu g m^{-3}$ ) fueron de 2 a 3 veces mayores que en los otros sitios y que el promedio espacial-temporal ( $0.42 \mu g m^{-3}$ ), estimándose que su fuente de emisión es el polvo suspendido proveniente del lago Texcoco, cercano a los dos sitios de estudio, el cual contiene una alta concentración de  $Na^+$ ,  $Cl^-$  y  $Ca^{2+}$  que otras fuentes de polvo en la Ciudad de México. Los picos de concentraciones de  $SO_4^{2-}$  y  $NO_3^-$  en modo grueso, estuvieron asociados con  $Na^+$  y  $Ca^{2+}$ . Sin embargo, el  $NO_3^-$  se asocia en mayor proporción con  $Ca^{2+}$  debido a un proceso de acidificación del suelo, que se produce cuando el ácido nítrico se disuelve con partículas provenientes del suelo que contienen  $CaCO_3$  y  $H_2O$  (Chow *et al.*, 2002).

Otro de los estudios enfocados a la determinación de la composición química de los aerosoles, fue realizado entre diciembre del 2000 a octubre del 2001, en Ciudad Universitaria (UNAM). Dicho estudio fue enfocado a cuantificar la composición inorgánica en diferentes tamaños de partículas (0.18, 0.32, 0.56, 1.0, 1.78, 3.16, 5.62 y 10  $\mu m$ ), encontrándose que el  $SO_4^{2-}$  y  $NH_4^+$  fueron las especies dominantes. Las conclusiones más importantes sugieren que, aunque no se encontró presencia importante de partículas gruesas en el sitio, se observaron picos de concentración pequeños de  $SO_4^{2-}$  y  $NH_4^+$  en el intervalo de 1.78 – 5.62  $\mu m$ , donde coexisten también las partículas  $PM_{2.5}$ . El diámetro aerodinámico predominante fue de 0.32  $\mu m$  en toda la campaña, el cual comprende el modo de condensación (reacciones secundarias en fase gaseosa). También se determinó que en la temporada de lluvias (abril y junio), las concentraciones más altas

corresponden a las de diámetro aerodinámico de  $0.56 \mu\text{m}$  y su origen se atribuye a las reacciones en fase acuosa (Moya *et al.*, 2003).

Posteriormente durante los meses de enero y febrero del 2003, se estudiaron las concentraciones de algunas especies inorgánicas ( $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ ) en 4 diferentes periodos: 06:00 – 09:00 h, 09:00 – 12:00 h, 12:00 – 15:00 h y 15:00 – 18:00 h, en Ciudad Universitaria. En las partículas  $\text{PM}_{2.5}$  se encontró que las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  fueron más altas en las horas de la tarde, debido a la producción fotoquímica de  $\text{HNO}_3$  en la atmósfera, el cual está asociado a las altas concentraciones de ozono entre las 14:00 y 16:00 h. Como es conocido, el  $\text{NH}_3$  neutraliza  $\text{HNO}_3$ , razón por la cual su concentración disminuye en los períodos finales de la mañana y mantiene su punto más bajo en la tarde, este proceso de neutralización es favorecido por bajas temperaturas y alta humedad. Las concentraciones de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , al igual que las otras sales asociadas al  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  tienden a ser bajas durante los periodos nocturnos y altas durante el periodo de la mañana (Moya *et al.*, 2004).

La mayoría de los estudios de composición química de partículas en México, se han realizado utilizando filtros con una resolución en tiempo de 6 horas o más. Sin embargo, a la fecha, sólo se han realizado dos campañas de medición (MCMA-2003 y MILAGRO en el 2006) en las cuales se han hecho mediciones en tiempo real y con una alta resolución en tiempo utilizando la Espectroscopia de Masas de Aerosoles (AMS por sus siglas en inglés) (Salcedo *et al.*, 2006; Aiken *et al.*, 2009; Baumgardner *et al.*, 2009). Con estos equipos es factible determinar la concentración de los componentes principales de las partículas menores a  $1 \mu\text{m}$  (compuestos volátiles y semivolátiles, inorgánicos y orgánicos) en intervalos de tiempo pequeños (hasta 5 minutos), lo cual permite estudiar procesos que se dan a escalas de tiempo más cortas que cuando se usan filtros.

Por ejemplo, durante las campañas de medición MCMA-2003 y MILAGRO se colocaron AMSs en las instalaciones de CENICA y en el IMP, respectivamente (Salcedo *et al.*, 2006; Aiken *et al.*, 2009). Los resultados más sobresalientes de estos estudios indican que la fracción orgánica de las partículas  $\text{PM}_{2.5}$  en la

Ciudad de México es del 54.6 %, mientras que la fracción inorgánica es de 27.5 %, esta última consta principalmente de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  y sales de  $\text{SO}_4^{2-}$ , finalmente el carbón negro representa cerca del 11 % y el resto de porcentaje corresponde a los emitidos por el suelo. Cabe destacar que con el AMS se pudo observar un modo de acumulación principal de compuestos orgánicos oxigenados y compuestos inorgánicos secundarios. La distribución de tamaño en la fracción orgánica indicó que estas son partículas frescas provenientes principalmente del tránsito vehicular. En cuanto a la fracción orgánica determinada, se realizó una factorización en la cual se encontraron cuatro componentes mayoritarios; hidrocarburos provenientes de emisiones primarias y compuestos oxigenados de origen secundario, compuestos nitrogenados y finalmente una fracción proveniente de la quema de biomasa (incendios forestales y quema de basura).

Durante la campaña MILAGRO también se realizó otro estudio en el cual se instaló un AMS en el sitio de altura Alzomoni (localizado en el norte del paso de Cortés entre los volcanes Popocatepetl e Iztaccihuatl) con el objetivo de estudiar las propiedades de los gases y partículas en el sitio relacionándolas con las observaciones hechas en la Ciudad de México (Baumgardner et al., 2009; Ochoa et al., 2012). Esta campaña tuvo una duración de 14 días en marzo del 2006 y también se utilizó un clasificador de partículas en función de su movilidad eléctrica, el cual determina distribuciones de tamaño de las partículas independientemente de su composición química. La comparación entre los datos obtenidos con este instrumento y las mediciones realizadas con el AMS, muestran una buena correlación, confirmando la fiabilidad de los dos equipos. En este estudio se encontró que la concentración de  $\text{PM}_{10}$  no refractario, fue de  $24.64 \mu\text{g m}^{-3}$ , la cual fue menor a la registrada en CENICA ( $40 \mu\text{g m}^{-3}$ ) indicando que durante el transporte de las partículas desde la Ciudad de México hasta Alzomoni ocurre una sedimentación o dilución de casi el 50%. En general, las distribuciones de tamaño mostraron modos acumulativos, lo que indicaba que la mayoría de las partículas fueron procesadas (reacciones, condensación, coagulación) durante el transporte. Se determinó que los aerosoles provenientes del Noroeste (de la Ciudad de México) tenían un diámetro mayor fuera de la capa de mezcla regional

que dentro de esta, lo que sugiere que posiblemente las partículas fuera de la región sufrieron transformaciones mayores que provocaron un aumento de tamaño. En general, la fracción inorgánica de las partículas se encontró neutra, lo cual es un signo de que, en su mayoría, las partículas han sido transportadas desde otras fuentes y sometidas a procesos secundarios en presencia de  $\text{NH}_3$ .

A pesar de que se han tomado medidas, basadas en los estudios anteriormente mencionados, todavía se requieren más estudios y más medidas de control con respecto a la calidad del aire ya que la composición de la atmósfera cambia constantemente por la gran variedad de contaminantes que día a día se emiten al ambiente de la ZMVM.

## 2 OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

Evaluar la concentración de los principales iones en el material particulado respirable PM<sub>2.5</sub> en Ciudad Universitaria.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar las concentraciones de *amonio*, *sulfato*, *nitrate*, *cloruro*, *sodio*, *potasio* y *calcio*, tanto por cromatografía de intercambio iónico como por el monitor de especiación química (ACSM).

Identificar el contaminante que se encuentre en mayor proporción y establecer su posible fuente de emisión.

Confrontar los resultados obtenidos por las dos técnicas analíticas propuestas.

Comparar los resultados obtenidos con los estudios previos.

### 3 MARCO TEÓRICO

Desde la revolución industrial, las emisiones de gases que se derivan de las actividades humanas han provocado y provocan cambios capaces de alterar los equilibrios que mantienen las propiedades y funciones de la atmósfera actual, ya sea modificando la proporción de sus componentes o mediante la introducción de elementos extraños a ésta, que conocemos en su conjunto como contaminación atmosférica.

Aquellos procesos que modifiquen la composición de la atmósfera pueden ser considerados como una fuente de emisión de contaminantes atmosféricos, dependiendo tanto cualitativamente como cuantitativamente de los mismos. De forma general, los contaminantes susceptibles a ser emitidos a la atmósfera se pueden clasificar en material particulado y gases, cuyo origen puede ser natural o antropogénico.

En la atmósfera terrestre la masa total de gases está compuesta principalmente por nitrógeno ( $N_2$ ) y oxígeno ( $O_2$ ) aunque también se pueden encontrar trazas de otros compuestos, a éstos, se les llama gases fijos por estar presentes en el aire en concentraciones prácticamente constantes en tiempo y espacio. En cambio, gases como dióxido de carbono ( $CO_2$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ), metano ( $CH_4$ ), ozono ( $O_3$ ), dióxido de azufre ( $SO_2$ ) y óxidos de nitrógeno ( $NO_x = NO+NO_2$ ) son transportados por la atmósfera, generando que sus concentraciones sean variables tanto en tiempo y espacio ocasionando problemas de contaminación en el aire.

En términos de calidad del aire se definen también cuatro parámetros fundamentales atendiendo el tamaño de corte de los sistemas de captación: PST,  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$ . El término PST se refiere a partículas en suspensión totales; que varían en su tamaño desde 0.001 hasta 40  $\mu m$ , aunque la mayor parte de su masa se concentra entre los 0.1 y 10  $\mu m$  y son las que más afectan al ambiente y a la salud humana (Wark y Wamer., 1990). Mientras que se denominan  $PM_{10}$ ,

PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> a las partículas suspendidas en el aire cuyo diámetro es menor a 10 µm, 2.5 µm y 1 µm respectivamente. La mezcla de partículas suspendidas en un gas se llama “aerosol”. Sin embargo, el término se extiende con frecuencia a las propias partículas, que también se denominan como “material particulado (PM)”.

A los gases CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, y a las PST, PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> se les ha denominado como “contaminantes criterio”, porque fueron objeto de estudios de evaluación publicados en documentos de calidad del aire. Además, se han identificado como perjudiciales para la salud y el bienestar de los seres humanos. Estos contaminantes se presentan en mayor concentración en las áreas urbanas, y son una referencia para establecer una forma estandarizada de medición de los niveles de contaminación atmosférica en cualquier lugar y para hacer comparaciones entre el grado de contaminación de varios sitios a la vez, con fuentes de emisión antropogénicas similares.

Una consideración muy importante en los contaminantes es su tiempo de residencia, el cual varía dependiendo de la capacidad de la atmósfera para dispersarlos; la *precipitación húmeda* que se efectúa por la lluvia, la nieve y las nubes; la *precipitación seca* de compuestos insolubles y la reactividad química de los propios contaminantes.

Los aerosoles tienen un tamaño suficientemente pequeño (de 10 nanómetros hasta 100 micrones de diámetro), lo que les permite no caer rápidamente a la superficie de la tierra por influencia de la gravedad; algunos aerosoles pueden llegar a permanecer a la deriva por algunas horas, mientras que otros permanecen años (Turco., 2002).

Se clasifican en primarios y secundarios (**Tabla 1**) de acuerdo al mecanismo de incorporación a la atmósfera. Los emitidos directamente en estado líquido o sólido desde una fuente de emisión se denominan aerosoles primarios y los generados a partir de estos precursores por procesos de coagulación y condensación se denominan aerosoles secundarios. Con respecto a su tamaño, se clasifican en: partículas ultrafinas, finas y gruesas.

Tabla 1. Clasificación de material particulado (Seinfeld y Pandis, 1998).

FUENTES	PRIMARIO	SECUNDARIO
NATURAL	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sal marina</li> <li>• Polvo mineral</li> <li>• Aerosoles orgánicos</li> <li>• Origen biológico</li> <li>• Cenizas volcánicas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sulfatos de gases biogénicos</li> <li>• Sulfatos de SO<sub>2</sub> volcánicos</li> <li>• Nitratos de NO<sub>x</sub></li> <li>• Orgánico de COV biogénico</li> </ul>
ANTROPOGÉNICO	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polvo industrial</li> <li>• Quema de biomasa</li> <li>• Hollín</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sulfatos de SO<sub>2</sub></li> <li>• Nitratos de NO<sub>x</sub></li> <li>• Amonio de NH<sub>3</sub></li> <li>• Orgánicos de COV</li> </ul>

Dependiendo de sus características físicas y químicas, estos aerosoles participan en procesos fisicoquímicos atmosféricos y meteorológicos a escala global, regional, local y urbana. Algunos de los procesos que involucran a los aerosoles son: la formación de nubes, proveyendo de núcleos que facilitan la condensación del vapor de agua; modificación en la radiación solar alterando el balance radiativo de la tierra (Morales.,2006)

Las distintas fuentes, así como los mecanismos atmosféricos de transporte y sedimentación, hacen que la distribución espacial y temporal de los aerosoles sea muy variable. Como resultado de esta variabilidad de fuentes y transformaciones, el material particulado atmosférico consiste en una mezcla compleja de compuestos de naturaleza orgánica e inorgánica con diferentes distribuciones granulométricas y composición química, ambas condiciones por la composición de los gases que las rodean. Es por ello que pueden ver afectadas sus propiedades de solubilidad e hidrofobicidad, dependiendo de la naturaleza de los compuestos químicos que los contengan. Se suele expresar su concentración en masa o



número de partículas por unidad de volumen de aire ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), volumen ( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-2}$ ) o número de partículas por unidad de volumen ( $n \text{cm}^{-3}$ ).

### 3.1 CLASIFICACIÓN DE LOS CONTAMINANTES

Los contaminantes atmosféricos han sido clasificados de diferentes maneras. Entre estas clasificaciones se encuentran las que se basan en: fuentes de producción o emisión, las características físicas o químicas y la reactividad química.

#### 3.1.1 FUENTES DE EMISIÓN

La fuente de un contaminante es el lugar donde ocurre el proceso de producción del mismo. Dependiendo de su origen, las fuentes de contaminación del aire se pueden clasificar en: *naturales* y *antropogénicas* (**Tabla 1**).

Las emisiones *naturales* se generan por procesos que ocurren dentro de la misma naturaleza (biósfera, atmósfera e hidrósfera). Por ejemplo, las erupciones volcánicas son fuente de compuestos sulfurados ( $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ), así como de cenizas volcánicas y metales; mientras que los incendios forestales emiten altas concentraciones de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ; el mar genera emisiones de partículas salinas ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ). Por último, el polvo es generado principalmente de las tormentas sobre los desiertos y otras regiones áridas, el cual con acción del viento es transportado hacia la atmósfera.

Este tipo de emisiones suele determinar los niveles de fondo natural que se registran en la atmósfera, es decir, aquella concentración registrada que no es directamente influida por algún foco de contaminación.

Las emisiones *antropogénicas* son generadas por las actividades humanas. Estas incluyen emisiones fugitivas de polvo (polvo de calles pavimentadas, de

construcción y demolición de edificios, así como de vehículos), quema de biomasa y combustibles fósiles del sector industrial. El transporte público genera dos tipos de aerosoles: los que provienen de motores en donde se emiten haluros de plomo, sulfatos y hollín que son partículas menores de 1  $\mu\text{m}$  y los que se generan por el desgaste de neumáticos que son partículas menores de 10  $\mu\text{m}$ .

### 3.1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS

El tamaño es una de las principales características físicas que define a una partícula. Aunque generalmente éstas no son esféricas, se definen por su diámetro, pero también se pueden describir usando otras propiedades físicas. Para las partículas que se consideran de forma esférica, el diámetro es un índice específico y para aquellas cuya forma sea diferente, se adoptan índices convencionales, como por ejemplo el volumen o masa de la misma en términos de esfera.

El tamaño de una partícula depende del proceso de formación y posteriores procesos químicos o físicos que sufra en la atmósfera. Medir e interpretar las distribuciones de tamaño de las partículas es importante porque permite obtener información valiosa sobre su origen, composición química y sobre los procesos de transporte y remoción en la atmósfera (Baron, 2001).

Según su tamaño se puede hacer una primera clasificación, dependiendo de su facilidad en permanecer en el aire: partículas en suspensión cuyo diámetro aerodinámico es inferior a 100 nm y partículas sedimentables donde el diámetro es superior a 100  $\mu\text{m}$ .

La solubilidad, es una propiedad física de los aerosoles atmosféricos que afectan la salud, pues al entrar en los pulmones causan irritación en las membranas internas. Muchos gases son solubles en la capa acuosa que recubre las mucosas del tracto respiratorio. Los muy solubles quedan por completo retenidos en estas superficies antes de llegar a los pulmones, pero las partículas

muy pequeñas son transportadas a zonas pulmonares profundas, donde pueden ceder los gases absorbidos (Spedding, 1981).

Las partículas de aerosol contienen una gran variedad de sustancias peligrosas (orgánicas e inorgánicas), por ejemplo, los sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y carbono orgánico se encuentran en mayor proporción a diferencia de compuestos como plomo (Pb) o los hidrocarburos aromáticos (**Tabla 2**), que causan daños a la salud de los seres vivos. Se ha demostrado en estudios que el mayor impacto sobre la salud es originado por partículas con carbono elemental, nitratos, sulfatos y compuestos orgánicos específicamente hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) y algunos metales como cadmio, níquel y arsénico.

**Tabla 2. Componentes mayoritarios y minoritarios de partículas suspendidas (orgánicas e inorgánicas).** (Fuente: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/695/queson.pdf>)

<b>Compuestos mayoritarios</b>	<b>Compuestos minoritarios</b>
Sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	Plomo (Pb)
Nitratos ( $\text{NO}_3^-$ )	Cadmio (Cd)
Amonio ( $\text{NH}_4^+$ )	Mercurio (Hg)
Sodio y cloro ( $\text{Na}^+$ y $\text{Cl}^-$ )	Níquel (Ni)
Carbón elemental	Cromo (Cr)
Carbón orgánico	Zinc (Zn)
Componentes minerales o $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Ca, Si y Al	Compuestos orgánicos: hidrocarburos aromáticos, HAP, alifáticos, aldehídos.
Agua	Magnesio (Mg)

### 3.2 CLASIFICACIÓN DE LAS PARTÍCULAS EN FUNCIÓN A SU TAMAÑO

El diámetro de las partículas atmosféricas en suspensión varía desde nanómetros (nm) hasta decenas de micras ( $\mu\text{m}$ ). Generalmente se identifican diferentes intervalos de tamaños de partícula denominados “modos”, que están relacionados en su mayoría con el mecanismo de formación de las partículas: nucleación, Aitken, acumulación y modo grueso.

En la **Figura 1** se puede observar que las partículas  $PM_{10}$  tienen un intervalo de tamaño de  $0.01 - 10 \mu m$ , a su vez estas constituyen parte de las partículas  $PM_{2.5}$  ( $0.01 - 2.5 \mu m$ ) y finalmente se tienen a las partículas  $PM_{10}$  que es un conjunto de las anteriores, cuyo tamaño superior son  $10 \mu m$  (Warneck, 1988; EPA, 1996; Seinfeld y Pandis, 1988; Horvath, 2000). En general, la granulometría y la composición química del material particulado suelen ser características del foco emisor.

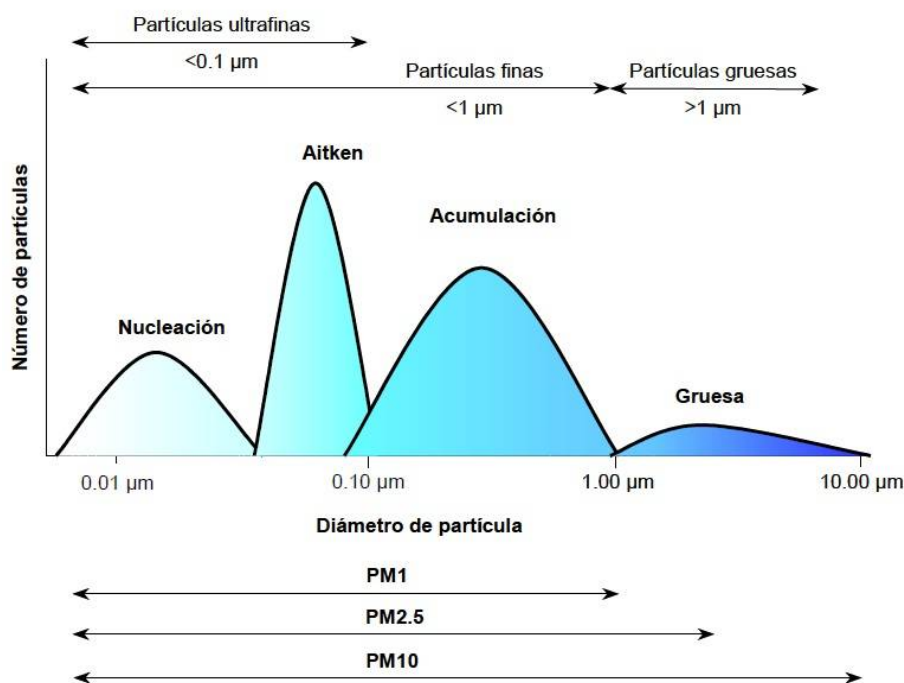


Figura 1. Distribución del número de partícula en función a su tamaño (modificado de EPA, 1996).

**Modo de nucleación ( $>0.02 \mu m$ ,  $1 \mu m = 1000 \text{ nm}$ ):** Consiste principalmente de partículas que provienen de la condensación de vapores, y su formación depende de las condiciones de presión, temperatura y humedad relativa, así como la concentración del vapor. El mayor número de partículas se encuentra entre  $5$  y  $15 \text{ nm}$ . Los únicos gases precursores con capacidad para formar partículas por nucleación homogénea en aire ambiente son  $H_2SO_4$  y  $NH_3$ . La vida media de

estas partículas en la atmósfera es del orden de horas ya que coagulan rápidamente en otras partículas o incrementan de tamaño por condensación.

**Modo Aitken (0.02-0.1  $\mu\text{m}$ ):** Estas partículas pueden tener un origen primario (natural o antropogénico) o secundario (a partir de partículas del modo de nucleación), las cuales se forman por procesos de coagulación, por condensación y/o por reacciones en fase líquida (con compuestos inorgánicos). Al condensarse en partículas de mayor tamaño permiten sufrir una coalescencia en cadenas de agregados, siendo eliminados fácilmente por precipitación con agua de lluvia, es decir, estas partículas actúan como núcleos de condensación, permitiendo la formación de nubes (Vergaz, 2001).

**Modo de acumulación (0.1-1  $\mu\text{m}$ ):** Son consecuencia del crecimiento de partículas del modo Aiken, principalmente por reacciones en fase líquida que ocurren en las nubes. Aproximadamente el 90% del sulfato que se forma en la atmósfera es originado por la oxidación en fase líquida del dióxido de azufre en las nubes (Langner y Rodhe, 1992). Su tiempo de residencia en la atmósfera es grande (días), ya que los mecanismos de remoción son menos eficientes en este intervalo de tamaños.

**Modo grueso (>1  $\mu\text{m}$ ):** La mayor parte de las partículas de este modo se forman por procesos mecánicos tales como la erosión de la superficie terrestre (material mineral) o de otros materiales, o por la explosión de burbujas en la superficie de mares y océanos (aerosol marino). El modo grueso se caracteriza por presentar un reducido número de partículas, pero una elevada masa.

En la **Tabla 3** se resumen los principales procesos de formación de las partículas ultrafinas, finas y gruesas, que en algunos casos tienen relación con el origen de sus emisiones a la atmósfera.

Tabla 3. Principales características de las partículas ultrafinas, finas y gruesas (EPA, 2009).

Clasificación de las partículas.			
	Ultrafinas (PM <sub>0.1</sub> )	Finas (PM <sub>2.5</sub> )	Gruesas (PM <sub>2.5</sub> -PM <sub>10</sub> )
Proceso de formación	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nucleación de gases atmosféricos, incluidos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y algunos compuestos orgánicos.</li> <li>• Condensación de gases.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Condensación de gases.</li> <li>• Coagulación de partículas pequeñas.</li> <li>• Reacción de gases en o sobre las partículas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Procesos mecánicos.</li> <li>• Evaporación de aerosoles.</li> <li>• Suspensión de polvos.</li> <li>• Reacción de gases en o sobre partículas.</li> </ul>

### 3.3 TIEMPO DE RESIDENCIA.

El tiempo de residencia atmosférica posee una relación inversa con el tamaño de partícula (diámetro aproximadamente de >50 nm). La vida media de las partículas del modo de nucleación (<0.02 µm) es muy reducida (horas), debido a su rápida transformación a modo Aiken. El tiempo de residencia en suspensión de las partículas de modo grueso, incrementa al disminuir el diámetro: varias horas para las partículas de diámetro >20 µm, y de 2 a 4 días para las partículas de 2-3 µm. Las partículas en los modos de acumulación y en el límite superior del modo Aiken (0.1-1 µm) presentan el mayor tiempo de residencia en la atmósfera (Mészáros, 1999). Además, las partículas en este intervalo de tamaño actúan como núcleos de condensación para la formación de gotas de lluvia en las nubes, por lo que su tiempo de residencia es muy similar al del agua, que es de 10 días.

Las partículas carbonosas y orgánicas debido a su polaridad no tienen afinidad por el agua, por lo que antes de ser removidas por precipitación, deben pasar por un periodo de oxidación superficial, lo que resulta en tiempos de residencia mayores cuando se comparan con las partículas inorgánicas, como los sulfatos.

Otros factores que afectan el tiempo de residencia de las partículas ambientales son sus propiedades termodinámicas, que se refieren a la distribución

de la masa entre la fase gaseosa y el aerosol, lo cual depende de la temperatura y de la humedad. Así, se espera que, si hay cambios en estas dos variables, también haya cambios en las concentraciones de las partículas como sulfato de amonio o algunos aerosoles orgánicos.

La **Figura 2** muestra una representación del alcance espacial y temporal de algunos contaminantes atmosféricos. Los compuestos con menor tiempo de residencia en la atmósfera son aquellos de mayor reactividad química (por ejemplo,  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{NO}_3^\cdot$  y  $\text{HO}_2^\cdot$ ). El alcance espacial de estos compuestos se limita a la micro-escala (<100 m). La vida media de las partículas en la atmósfera depende de su tamaño por lo cual varía y su transporte puede abarcar desde la escala local (1-10 km) hasta la meso-escala (máximo de 1000 km). Finalmente, los compuestos con mayor tiempo de residencia en suspensión (CFCs,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ , entre otros) se caracterizan por su gran estabilidad química, lo cual favorece su transporte a mayores altitudes y a lo largo de miles de kilómetros (Seinfeld y Pandis, 1998).

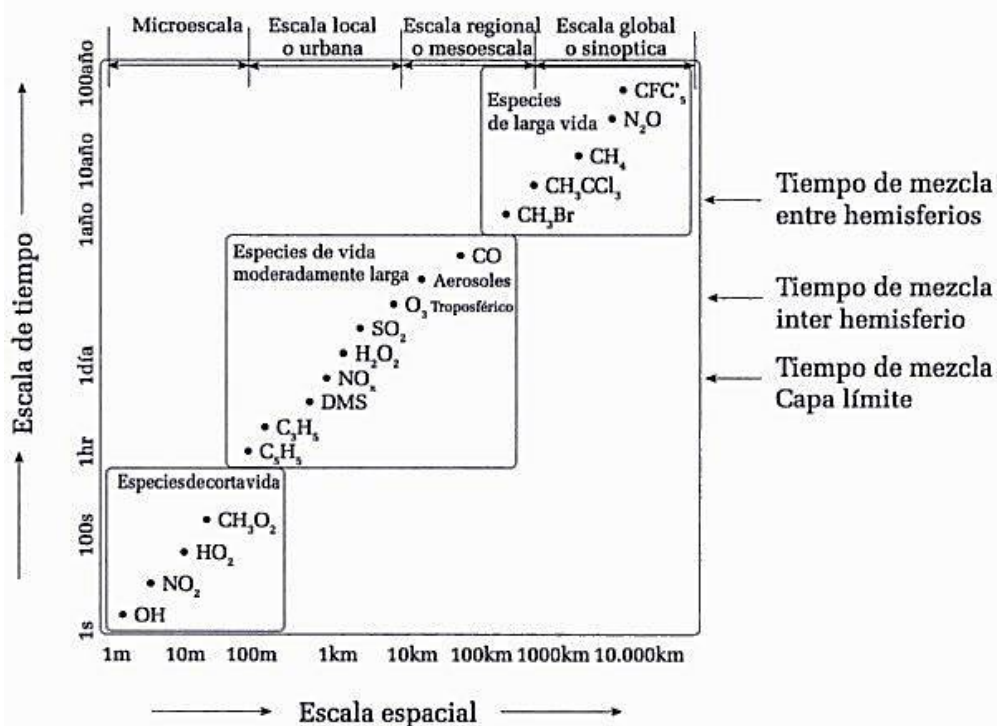


Figura 2. Vida media (alcance espacial y temporal) de algunos contaminantes atmosféricos (Seinfeld y Pandis, 1998).

### 3.4 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS AEROSOLES

Un aerosol atmosférico puede tener una composición química muy variable dependiendo particularmente de su origen siendo de características orgánicas o inorgánicas (**Tabla 4**), existen muchas partículas que poseen una mezcla de sustancias, lo cual hace que su estudio sea complejo. Generalmente no se distribuyen homogéneamente en todos los tamaños, sino que tienden a ser encontrados en intervalos específicos de diámetro de acuerdo a su fuente (Chow y Watson, 1998; Pueschel, 1995).

Básicamente, las PM<sub>10</sub> se componen en mayor medida de partículas primarias emitidas directamente a la atmósfera, por ejemplo, de origen mineral se tiene a la calcita (CaCO<sub>3</sub>) que surge de actividades antropogénicas como la construcción. Las partículas PM<sub>2.5</sub>, por el contrario tienden a componerse más de partículas secundarias formadas a través de reacciones fotoquímicas. Químicamente están compuestas por azufre o nitrógeno.

Tabla 4. Composición de aerosoles de origen mineral, marino, azufrados y nitrogenados.

ORIGEN	CARACTERÍSTICAS	COMPOSICIÓN
Mineral	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Generada por acción de los vientos sobre la superficie terrestre.</li> <li>• Actividades antropogénicas como la construcción, minería o fabricación de cerámicas.</li> </ul>	CaCO <sub>3</sub> (Calcita) SiO <sub>2</sub> (Cuarzo) CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Dolomita) Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> (Caolinita) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Óxidos de hierro) CaSO <sub>2</sub> (Sulfato de calcio)
Marino	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Material particulado principalmente de origen natural.</li> <li>• Dada por ruptura de burbujas de aire que alcanzan la superficie de los océanos o agitación de la superficie de los mares y océanos por acción del viento.</li> </ul>	NaCl (Cloruro de sodio) MgCl <sub>2</sub> (Cloruro de magnesio) MgSO <sub>4</sub> (Sulfato de magnesio)



ORIGEN	CARACTERÍSTICAS	COMPOSICIÓN
Compuestos azufrados	<ul style="list-style-type: none"> <li>• De origen secundario, resultado de la oxidación de precursores gaseosos (<math>\text{SO}_2</math>).</li> <li>• Fuentes naturales y antropogénicas.</li> </ul>	$\text{NH}_4\text{HSO}_4$ (Hidrogen sulfato de amonio) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Sulfato de amonio) $\text{CaSO}_4$ (Sulfato de calcio) $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (Sulfato de sodio)
Compuestos nitrogenados	<ul style="list-style-type: none"> <li>• De origen secundario, resultado de la oxidación de precursores gaseosos.</li> </ul>	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (Nitrato de amonio) $\text{NaNO}_3$ (Nitrato de sodio) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Nitrato de calcio)

En la fracción gruesa (diámetro de partícula  $>2.5 \mu\text{m}$ ) normalmente se encuentran compuestos cristalinos (sílice, magnesio, calcio, aluminio), cloruro de sodio (del spray marino), elementos biológicos primarios (polen, esporas, larvas de insectos, etc.), e incluso cenizas de carbón.

En la fracción fina (diámetro  $<2.5 \mu\text{m}$ ) las partículas normalmente están compuestas por aerosoles secundarios (producidos por una conversión de gas a partícula) como el sulfato, el nitrato, los compuestos orgánicos y los metales (plomo, hierro, cobre, níquel, etc.) y carbono elemental (Sainfeld y Pandis, 1998).

### 3.5 IONES PRESENTES EN MATERIAL PARTICULADO

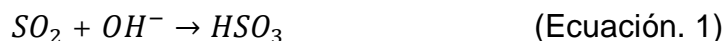
#### 3.5.1 MECANISMOS DE FORMACIÓN

##### 3.5.1.1 SULFATOS

Los sulfatos presentes en la atmósfera son generalmente partículas de origen secundario, ya que no son directamente emitidos a la atmósfera, sino que se generan mayoritariamente como resultado de la oxidación de precursores gaseosos.

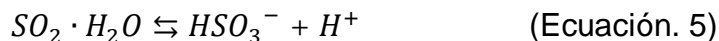
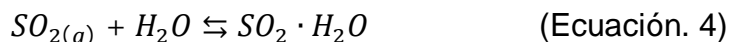
Existen muchos mecanismos de reacción por los cuales el dióxido de azufre puede oxidarse a sulfato en la atmósfera. Los mecanismos involucran reacciones homogéneas ocurridas en fase gaseosa y reacciones heterogéneas en nubes, niebla de agua o gotas de aerosol que implican una transferencia de dióxido de azufre y especies oxidantes a la fase de gotas con una posterior oxidación en fase líquida.

La reacción en fase gaseosa más importante conducente a la oxidación de  $SO_2$  es la adición del radical  $OH^\cdot$  (hidroxilo), formando un radical libre reactivo el cual, se convierte, finalmente en una especie de sulfato (**Ecuación 1 a 3**).

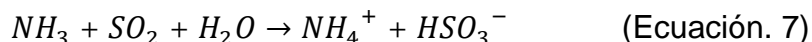


La velocidad de oxidación del dióxido de azufre es dependiente de la concentración del radical hidroxilo (**Ecuación. 1**), el cual se forma predominantemente por reacciones fotoquímicas.

El dióxido de azufre es un gas altamente soluble en agua y por lo tanto en presencia de está tiende a participar en la fase de la solución. De este modo, se establecen los siguientes equilibrios químicos (**Ecuación 4 a 6**).



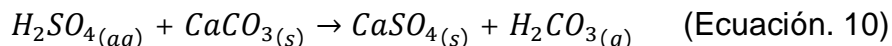
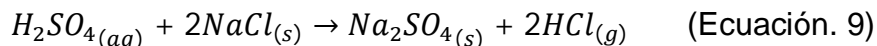
El sulfato generado por la oxidación del  $SO_2$  es un iniciador para la formación del ácido sulfúrico, sin embargo, dicha oxidación es más rápida en presencia de amoníaco (**Ecuación. 7**), el cual es un componente ubicuo del aire troposférico lo que genera que la neutralización por el mismo sea un proceso inevitable.



La presión de vapor del ácido sulfúrico es muy reducida, por lo que este compuesto no se encuentra en fase gaseosa en la tropósfera. Así, el ácido sulfúrico condensa rápidamente para formar diminutas gotas. Bajo condiciones atmosféricas normales estas partículas ácidas acuosas son parcial o totalmente neutralizadas por el amonio ( $NH_4^+$ ), dando lugar a la formación de sulfato de amonio  $[(NH_4)_2SO_4]$  (**Ecuación. 8**).



En ambientes con concentraciones bajas de amonio y elevadas de  $Na^+$  y/o  $Ca^{2+}$ , es posible obtener la neutralización del sulfato según las reacciones (**Ecuación 9 y 10**) (Querol et al. 1996 y 1998):



### 3.5.1.2 NITRATOS

Los compuestos nitrogenados pueden clasificarse en compuestos oxidados (óxidos de nitrógeno) o compuestos reducidos, de los cuales el más representativo es el amoníaco. Los óxidos de nitrógeno son un conjunto de gases de los cuales los más típicos son el óxido nitroso ( $N_2O$ ) y los  $NO_x$ . Estos últimos los conforman fundamentalmente el dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ) y el monóxido de nitrógeno ( $NO$ ).

Generalmente, el nitrato atmosférico surge de la oxidación del dióxido de nitrógeno a ácido nítrico, el cual forma partículas como resultado de la reacción con amonio o con cloruro de sodio.

Análogamente al  $SO_2$ , la vía principal para la formación del ácido nítrico en el día es la reacción del  $NO_2$  con el radical hidroxilo ( $OH^{\cdot}$ ) (**Ecuación. 11**).



Probablemente la reacción más importante implica al ozono ( $O_3$ ) con  $NO_2$  para formar el radical  $NO_3^-$  que es inestable durante el día debido a la fotólisis (**Ecuación. 12**).



También existe la posibilidad de que el ozono sea consumido en el proceso de oxidación del monóxido de nitrógeno (NO) a  $NO_2$ :



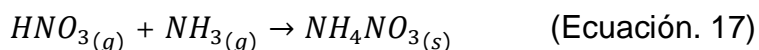
La conversión subsecuente del radical nitrato a ácido nítrico puede ocurrir por diversos mecanismos químicos. La tendencia del  $NO_2$  a fotodisociarse (**Ecuación. 14**) se muestra claramente por el hecho de que, bajo la luz directa del sol, la vida media del  $NO_2$  es mucho más corta que la de cualquier otra especie atmosférica común. Un mecanismo importante implica la reacción adicional con  $NO_2$  para formar pentóxido de dinitrógeno ( $N_2O_5$ ), que se convierte en ácido nítrico, generalmente es un proceso en presencia de agua (**Ecuación. 15**).



Otras reacciones con  $NO_3^-$  que contribuyen a la formación de ácido nítrico, se dan particularmente por la abstracción del átomo de hidrógeno de los componentes orgánicos volátiles (COV). Las reacciones con aldehídos son particularmente favorables en este tipo de mecanismos (**Ecuación. 16**).

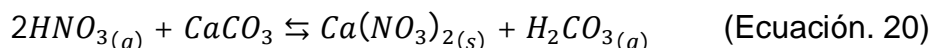
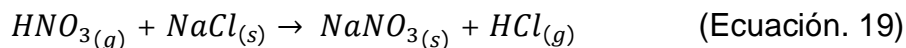
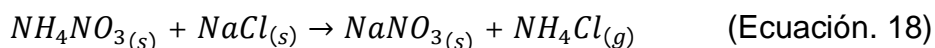


En condiciones normales, el ácido nítrico gaseoso disuelto en micro-partículas líquidas reacciona con el amonio presente en la atmósfera (originado a partir de fuentes naturales y antropogénicas) para dar lugar a la formación de nitrato de amonio particulado (**Ecuación. 17**) (EPA,1996).



Sin embargo, este producto presenta una considerable estabilidad termodinámica debido a la alta presión de vapor de  $\text{NH}_3$  y  $\text{HNO}_3$  (Warneck, 1988; EPA, 1996; Adams et al., 1999), y a temperaturas elevadas ( $>20\text{-}25^\circ\text{C}$ ) se volatiliza para dar lugar de nuevo a ácido nítrico gaseoso. Una consecuencia importante de la elevada presión de vapor del nitrato de amonio es el hecho de que en medio ácido (por ejemplo, sulfatos ácidos no neutralizados por amonio), se produce la disociación del nitrato amónico y la consecuente formación de sulfato de amonio (Gebhart et al., 1994).

El nitrato no siempre se encuentra en forma de nitrato de amonio, en ambientes con elevadas concentraciones de sodio y calcio es posible encontrar especies como  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , formados a partir de las siguientes reacciones químicas (Harrison y Pio, 1983; Warneck, 1988; Harrison y Kito, 1990; Wakamatsu et al., 1996; Pio y Lopes, 1998; Querol et al., 1998) (**Ecuación 18 a 20**):



La velocidad de reacción es dependiente de la superficie de la partícula disponible, así como del tamaño de distribución de las partículas.

### 3.5.1.3 CLORUROS

Se puede encontrar concentraciones bajas de ácido clorhídrico ( $\text{HCl}_{(ac)}$ ) en la atmósfera, el cual es formado principalmente por la disociación en agua del cloruro de hidrógeno. Este ácido proviene, principalmente de los residuos de procesos industriales, la quema de carbón, erupciones volcánicas, o, puede provenir de aerosoles marinos, como consecuencia de reacciones con ácidos presentes en la atmósfera.

En una atmósfera con una concentración abundante de amonio y cloruro de hidrógeno ( $HCl_{(g)}$ ), es probable la formación del aerosol secundario cloruro de amonio. Sus propiedades termodinámicas son muy similares a las del nitrato de amonio (**Ecuación. 21**).



### 3.6 MÉTODOS ANALÍTICOS

En la literatura existen diversos métodos de análisis químico para determinar la especiación individual de los compuestos de origen secundario que se encuentran en la atmósfera (*sulfatos, nitratos, cloruros, etc.*). Las técnicas difieren en selectividad, sensibilidad, simplicidad y la instrumentación necesaria. En este trabajo se utilizó como método analítico la cromatografía de intercambio iónico.

#### 3.6.1 CROMATOGRAFÍA

La cromatografía se define como el conjunto de técnicas que permiten la separación de los componentes de una mezcla sobre la base de su diferente movilidad en un medio poroso (fase estacionaria) cuando son arrastrados por un fluido (fase móvil o eluyente). La fase móvil puede ser un líquido o un gas; la fase estacionaria puede ser un líquido o un sólido. Las cuatro combinaciones posibles dan lugar a cuatro grandes tipos de cromatografía: *líquido-sólido, líquido-líquido, gas-sólido y gas-líquido* (Sogorb y Vilanova., 2006).

Esta se divide en varias categorías en función del mecanismo de interacción del soluto con la fase estacionaria, con bases moleculares muy claramente diferenciadas.

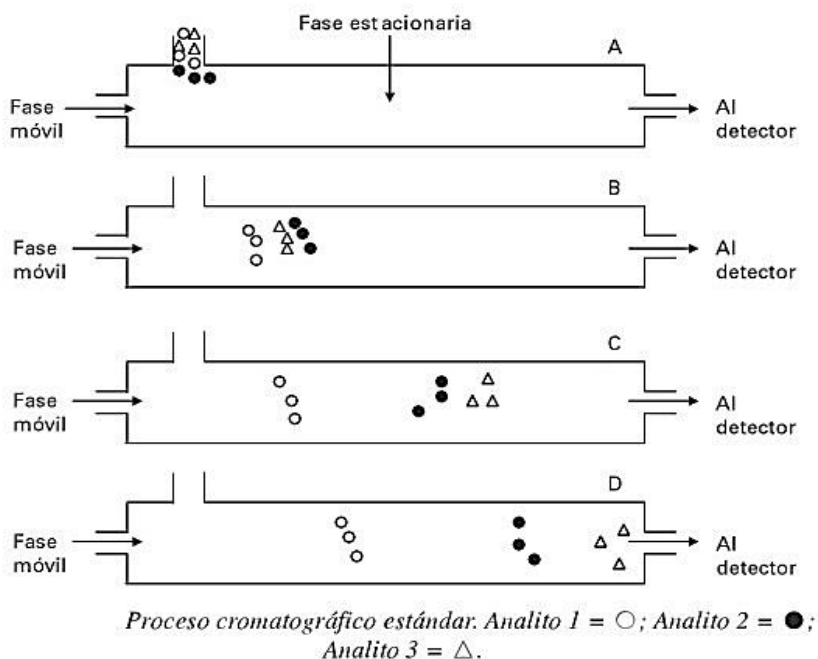
Los diferentes tipos de cromatografía líquida se pueden clasificar de diferentes maneras, pero la forma más habitual de clasificación es la realizada en base a la

naturaleza de la fase estacionaria, ya que es ésta la que impone fundamentalmente el mecanismo de separación: de este modo, se pueden enumerar cuatro tipos de técnicas:

- Cromatografía de adsorción (líquido-sólido).  
La fase estacionaria es un adsorbente y la separación se basa en repetidas etapas de adsorción-desorción.
  
- Cromatografía de reparto/adsorción (fases ligadas químicamente).  
La separación en este caso, se basa en un reparto del soluto entre la fase móvil y la fase estacionaria.
  
- Cromatografía de intercambio iónico.  
Este tipo de cromatografía se da cuando la fase estacionaria presenta en su superficie grupos ionizados capaces de retener selectivamente a iones de signo contrario que circulan en la fase móvil.
  
- Cromatografía de exclusión molecular.  
La fase estacionaria, en este caso, es un material poroso de tamaño de poro controlado, que permite la entrada de ciertas moléculas de manera selectiva, dejando fuera otras de mayor tamaño.

En la **Figura 3** se puede apreciar la separación de diversos compuestos a través del uso de la cromatografía. El sistema consta de un soporte tubular (normalmente denominado columna) de un diámetro y longitud determinada, la fase estacionaria se halla presente en forma de un largo lecho disperso en un sólido de una gran área superficial que constituye el relleno de la columna. Cuando se introduce una muestra en la columna, los componentes de esta se distribuyen entre la fase móvil y la estacionaria; la primera percola a lo largo de la columna, cada soluto desciende por ella, formando una banda o zona, a una velocidad menor que la de la fase móvil. Al final de la columna normalmente se acopla un detector, capaz de medir una propiedad físico-química de los

componentes de la muestra que se desea separar. Esta velocidad depende de la razón de partición del soluto.



**Figura 3. Proceso cromatográfico (Fuente: Técnicas analíticas de contaminantes químicos: aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias. Pág. 119).**

Como se puede observar en el ejemplo de la **Figura 3**, la muestra contiene 3 analitos (1, 2 y 3). Al entrar en la columna la muestra es arrastrada por la fase móvil a través de la fase estacionaria (Figura 3B). El analito 1 es el que interacciona más con la fase estacionaria a comparación del 3 que es débil (Figura 3C). Al final del proceso los tres analitos llegan separados al detector (el cual registra continuamente la propiedad físico-química característica de los analitos) (Figura 3D). Esta diferente movilidad ha sido la base de la separación cromatográfica, de los tres componentes de la muestra.



### 3.6.2 PARÁMETROS EN CROMATOGRAFÍA

La presencia de distintos solutos se puede registrar en un cromatograma, gráfico que representa la respuesta del detector en función del tiempo de elución (o volumen de eluyente añadido). La línea base del cromatograma corresponde a la señal del detector en ausencia de los compuestos eluidos, la aparición de un pico representa la elución de un componente de la muestra.

La posición de los picos a lo largo del eje x, que normalmente representa el tiempo, sirve para identificar los distintos componentes de la muestra (cualitativo) y las áreas bajo los picos nos proporciona información sobre la cantidad de cada especie (cuantitativo).

Un constituyente se caracteriza por su tiempo de retención ( $t_R$ ), que representa el tiempo transcurrido entre el instante de la introducción de la muestra en la columna y el momento en que dicho constituyente alcanza el máximo de señal en el detector. Así el tiempo muerto ( $t_m$ ), es aquel que se necesita para llevar un analito que no interacciona con la fase estacionaria desde el principio hasta el final. También se emplea el llamado tiempo de retención reducido o ajustado ( $t'_R$ ), que es la diferencia entre el tiempo de retención de un constituyente y el tiempo muerto. En la banda cromatográfica se define a  $w_h$  como ancho del pico a mitad de altura y  $w_b$  ancho de pico en la base (**Figura 4**).

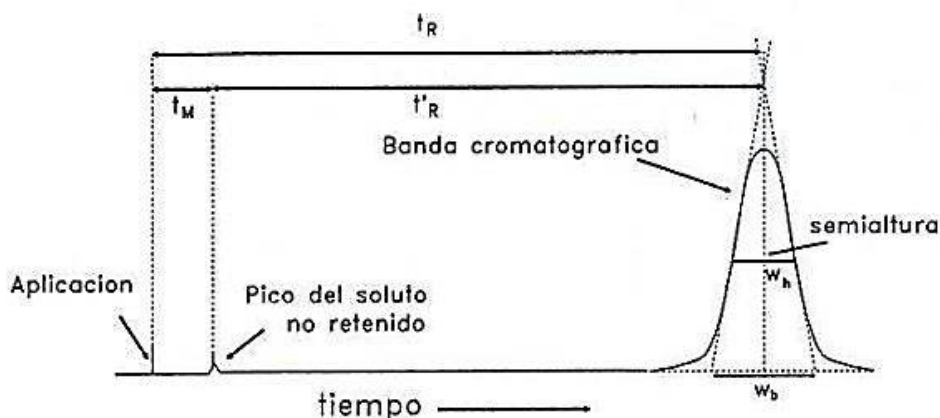


Figura 4. Representación de un cromatograma: tiempo de retención ( $t_R$ ), tiempo muerto ( $t_m$ ) y tiempo de retención corregido ( $t'_R$ ). (Albella, J.M, 1993).

Asimismo, si separamos dos compuestos, la relación entre sus tiempos de retención es lo que se denomina retención relativa  $\alpha$ , como se puede observar en la **ecuación 22**:

$$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} \quad (\text{Ecuación. 22})$$

Cuanto mayor sea la retención relativa mayor será la separación. Este factor es dependiente de la naturaleza de la fase estacionaria, de la fase móvil y de la temperatura de operación.

Se habla en cromatografía del factor de retención ( $k$ ) de un componente que se define como:

$$k = \frac{t_R - t_m}{t_m} \quad (\text{Ecuación. 23})$$

Cuanto mayor sea el tiempo que un componente es retenido en la columna mayor es su factor de retención. Este factor nos proporciona información acerca de los equilibrios de distribución de los analitos en la columna debidos a las propiedades termodinámicas de ésta y de la temperatura.

Mientras que la razón de partición ( $K$ ) se define como la razón de la cantidad total del soluto en la fase estacionaria a la de la fase móvil, en el equilibrio. Así,

$$K = \frac{C_s}{C_m} \quad (\text{Ecuación. 24})$$

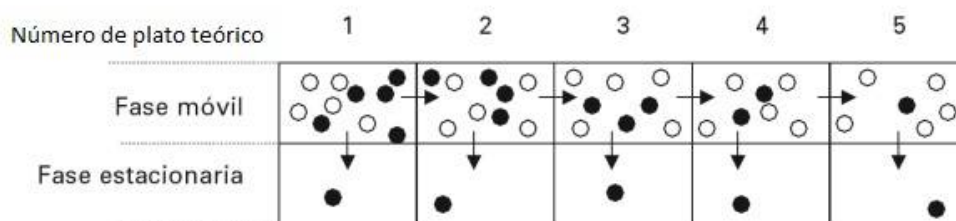
Donde  $C_s$  y  $C_m$  son las concentraciones del componente considerado en la fase estacionaria y móvil, respectivamente. La razón de partición se denomina también razón de distribución de masa y también ha sido designada factor de capacidad. Coeficientes de distribución grandes favorecen una buena separación entre distintos componentes, pero incrementa el tiempo necesario para la elución, lo que provoca un ensanchamiento de la banda del componente.

Los factores que contribuyen en la obtención de una buena separación son la diferencia en los tiempos de elución de los compuestos. Así, a mayor diferencia,

mayor separación. La anchura de los picos también contribuye a una buena separación, a mayor anchura menor separación.

Una de las teorías que explica el modelo cromatográfico, es la teoría de platos. Consiste en considerar la separación cromatográfica como una serie de equilibrios sucesivos de distribución entre la fase móvil y estacionaria a medida que el soluto avanza por la columna. Estos equilibrios sucesivos se basan en el concepto de plato teórico, según el cual se puede imaginar la columna de longitud  $L$  dividida en  $N$  segmentos en cada uno de los cuales se establece un equilibrio. Así aunque la cromatografía es un proceso continuo este modelo es un enfoque estático, que reproduce la migración del soluto en la columna mediante el encadenamiento de una serie de etapas estáticas. En la **Figura 5** en el plato teórico 5 se ha conseguido que la pureza del analito (bolas blancas) sea de un 83%, cuando inicialmente era de un 50% (5 bolas blancas de 10 totales que había en la muestra).

La eficacia cromatográfica de un pico está determinada por factores como la construcción y empaquetado de la columna, así como de la velocidad de la fase móvil. Este concepto pretende cuantificar la capacidad del sistema para aprovechar las interacciones entre el analito y la fase estacionaria, consiguiendo que se forme el equilibrio entre ambas fases el mayor número posible de veces.



**Figura 5.** Representación esquemática de los estados de equilibrio de reparto que el analito establece con la fase estacionaria en cada plato teórico (Fuente: Técnicas analíticas de contaminantes químicos: aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias. Pág. 130).

### 3.6.3 CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS

La cromatografía líquida es importante porque la mayoría de los compuestos no son suficientemente volátiles para que se les pueda aplicar cromatografía de gases. Se basa en el principio de que las moléculas disueltas en solución interactúan (se unen o se disocian) con una superficie sólida. La cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC por sus siglas en inglés) utiliza una presión elevada para forzar al disolvente a que pase por una columna que contiene partículas muy finas, consiguiendo así separaciones de gran resolución. La cromatografía de líquidos se realiza en columnas empaquetadas.

En términos generales un cromatógrafo está compuesto por (**Figura 6**):

- Sistema de succión: se utiliza un sistema de succión de alta presión (hasta 400 atm) que hace fluir la fase móvil a una velocidad razonable a través de la columna. El propósito de una bomba es generar la presión suficiente para transportar la fase móvil a través de todo el sistema cromatográfico. Una bomba debe de cumplir con algunos requerimientos, como ser químicamente inerte para permitir el uso de una gran variedad de disolventes, y generar altas presiones para realizar la mayoría de las separaciones cromatográficas con velocidades de flujo entre 0.5 y 10 mL por minuto.
- Válvula de inyección: la muestra se inyecta en la columna accionando la válvula de forma tal que la disposición de entrada y salida se invierte. De esta forma se logra inyectar a cualquier presión un intervalo muy amplio de volúmenes de muestra con un alto grado de reproducibilidad. Las válvulas inyectoras se fabrican solo de materiales inertes, como el teflón y el acero inoxidable, y su diseño es tal que resisten presiones muy elevadas.
- Columna cromatográfica: tiene un diámetro muy reducido y está rellena de partículas esféricas porosas de copolímeros de estireno y divinilbenceno

polimerizados entrecruzadamente, a los cuales se les une químicamente grupos funcionales ácidos o básicos. En la columna se lleva a cabo la separación de los componentes de la mezcla en estudio. Básicamente la columna consiste en un segmento de tubo de algún material inerte, de diámetro uniforme y capaz de resistir altas presiones, la longitud de la columna es por lo general, entre 10 y 50 cm. El diámetro interno de la columna en la mayoría de los casos es de alrededor de 3 a 4 mm.

- El modulo supresor: sirve para mejorar la sensibilidad de detección de especies catiónicas o aniónicas, ya que las conductividades de los componentes de la fase móvil tienden a enmascarar la de los analitos. El modulo supresor se coloca después de la columna cromatográfica y esta rellena de una resina de intercambio iónico que convierte eficazmente los iones del disolvente en especies moleculares poco ionizadas, sin alterar los iones del analito.
- Detector de conductividad: es colocado a la salida de la columna, proporciona un registro continuo de la composición del líquido que sale, lo que permite obtener un cromatograma, para identificar y cuantificar los componentes de la muestra. Es un detector específico y sensible a los compuestos iónicos, por lo cual tiene un amplio campo de aplicación en muestras aniónicas, catiónicas, ácidos orgánicos, metales de transición y surfactantes. El funcionamiento del detector es relativamente sencillo, consta de dos placas metálicas separadas generalmente por una distancia de 1cm y sobre las que se aplica un cierto voltaje eléctrico. Si la solución en la que se sumerge la celda no es conductora la corriente que circula entre las placas es nula, al pasar un analito polar aumenta la conductividad de la disolución y, por tanto, se detecta un aumento del paso de corriente.

En cromatografía de líquidos, la composición de la fase móvil puede ser constante (isocrática) a lo largo del tiempo o cambiar a lo largo del cromatograma. En este último caso se habla de una cromatografía en gradiente. La fase móvil puede estar a una temperatura constante todo el proceso, en el caso de isoterma,

o, por el contrario, puede haber un gradiente de temperaturas. Es decir, la temperatura puede variar a lo largo del proceso (Skoog., 2001).

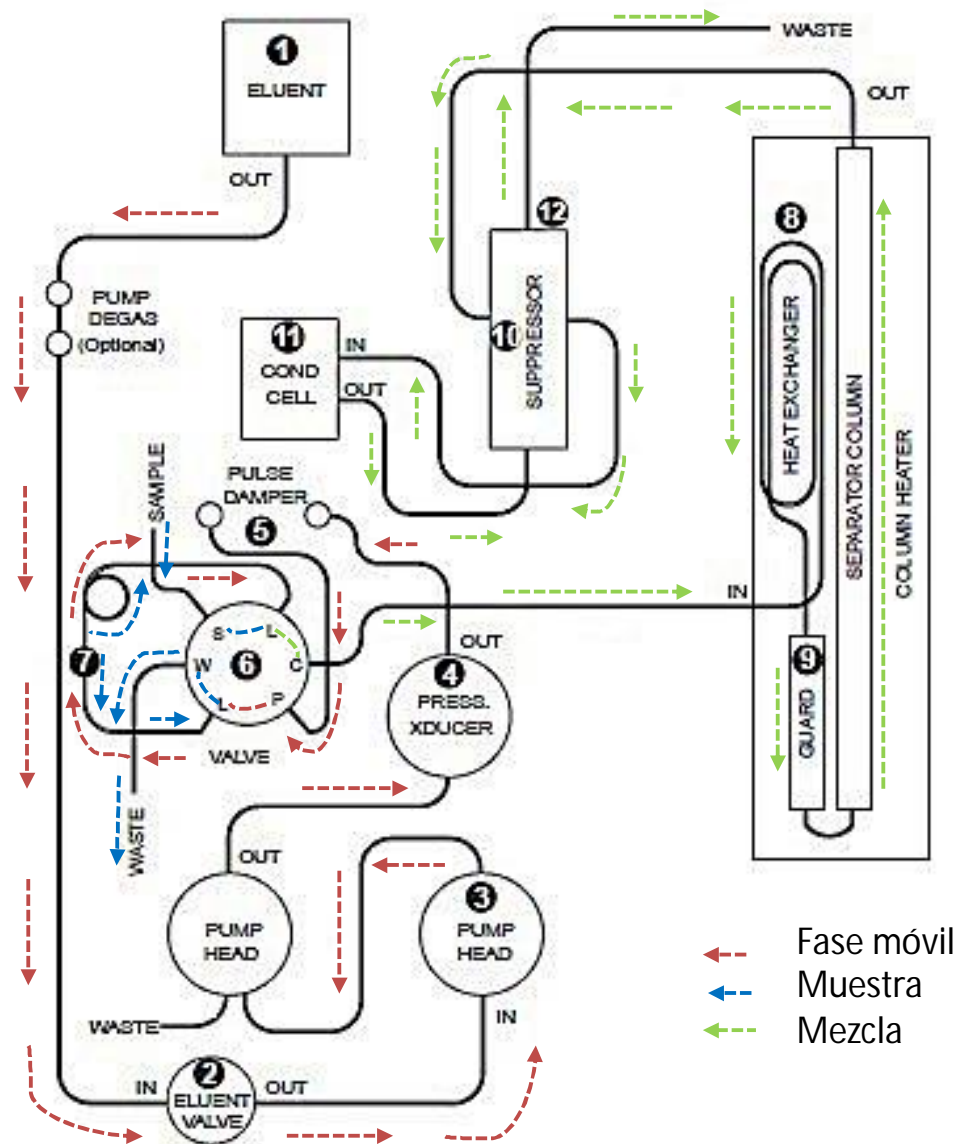


Figura 6. Cromatógrafo de intercambio iónico (1. Depósito de fase móvil, 2. Válvula de paso, 3. Sistema de bombeo, 4. Transductor de presión, 5. Amortiguador de impulsos, 6. Válvula de inyección, 7. Loop, 8. Intercambiador de calor, 9. Pre-columna y columna, 10. Supresor, 11. Celda conductimétrica y 12. Desechos).

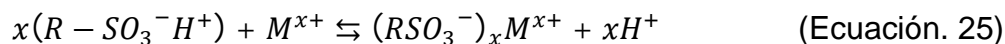
### 3.6.4 CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO

Un intercambiador iónico es un sólido que tiene enlazados químicamente grupos cargados, a los que se unen iones por fuerzas electrostáticas; puede intercambiar estos iones por iones de una disolución acuosa. En este tipo de cromatografía la retención se basa en la atracción electrostática entre los iones en solución y las cargas inmovilizadas en la fase estacionaria. Lo que determina el resultado de esta separación es la competencia entre los iones de la fase móvil y los iones de la mezcla a separar por los lugares de adsorción cromatográficos en el material empaquetado.

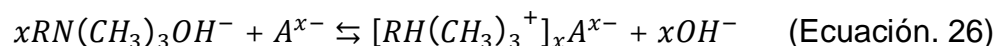
Los intercambiadores iónicos son fases sólidas de matriz generalmente polimérica portadores de cargas eléctricas que retienen a iones de carga opuesta por acción electrostática. Los cationes interactúan con los grupos funcionales de naturaleza ácida de la fase estacionaria, pueden utilizarse ácido sulfónico ( $RSO_3 \cdot H^+$ ) o ácido carboxílico ( $RCOOH$ ). Mientras que los aniones reaccionan con grupos de naturaleza básica por ejemplo, las aminas cuaternarias  $[RN(CH_3)_3^+OH^-]$ .

En la **Ecuación 25** se describe un equilibrio catiónico en donde el grupo funcional participante es el ácido sulfónico mientras que en la **Ecuación 26** es un equilibrio aniónico con una amina terciaria en la resina.

- Equilibrio catiónico.



- Equilibrio aniónico.

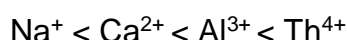


La selectividad de la resina depende de la afinidad de los iones por la misma, el cual puede ser establecido por el coeficiente de distribución a partir del equilibrio que existe entre el analito en disolución y el que ya ha ocupado un lugar en la fase estacionaria. En la **Ecuación 27**, X puede ser un anión o catión, en cuanto mayor

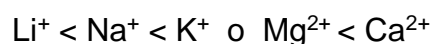
sea el valor del coeficiente de distribución existe una fuerte tendencia a la fase estacionaria de dicho ion.

$$K_{X^{+/-}} = \frac{[X^{+/-}]_{resina}}{[X^{+/-}]_{disolución}} \quad (\text{Ecuación. 27})$$

De igual modo, la fase estacionaria es más afín a un ion dependiendo de la carga del mismo y del tamaño. Los iones polivalentes son mayormente retenidos que las especies que contienen una sola carga, por ejemplo, en los cationes y aniones tendríamos la siguiente tendencia:



La diferencia entre iones con cargas iguales está relacionada con el tamaño del ion solvatado, la retención aumenta cuanto menor es el tamaño:

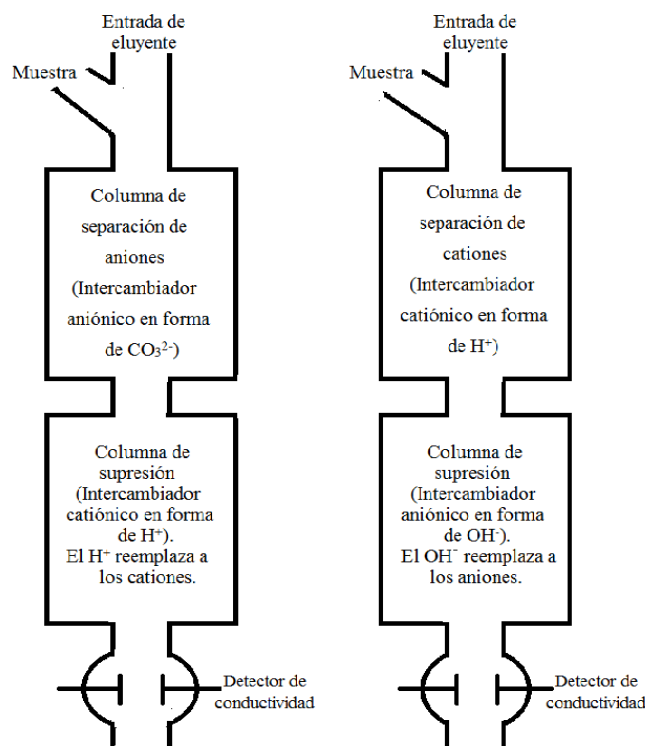


Tanto los iones analito como los iones de la fase móvil son especies cargadas, con una determinada conductividad, el detector se vuelve menos sensible para identificar cada analito. Debido a esto la mayor parte de la conductividad iónica se atribuye a los iones de la fase móvil y no del analito.

Por ello se distinguen dos tipos de cromatografía de intercambio iónico, la que se basa en la utilización de supresores y en la que sólo se utiliza una columna, éstas se diferencian por el método empleado para evitar que la conductividad del eluyente interfiera con la medición de la conductividad del analito.



La cromatografía iónica con columnas supresoras, consiste en la separación de una mezcla por intercambio iónico y su posterior detección por conductividad eléctrica (**Figura 7**). El supresor se empaca con otra resina de intercambio iónico, que convierte de forma selectiva los iones de disolvente que se utiliza de fase móvil en especies moleculares menos ionizables, y, además, no altera la conductividad por los iones del analito.



**Figura 7. Ilustración esquemática de cromatografía de iones con supresión (Harris, 2001).**

El módulo de supresión, se coloca después de la columna cromatográfica, pero antes del detector de conductividad. Dependiendo de la separación ya sea de aniones o cationes, la resina del supresor intercambiara iones hidronio ( $\text{H}^+$ ) o hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), formados por la hidrolisis del agua. La conductividad del analito se mejora, ya que al ser asociado con estos iones de intercambio en el supresor son altamente conductores, mejorando los límites de detección de cada analito.

### 3.6.5 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La espectrometría de masas es una técnica analítica que proporciona información tanto cualitativa (estructura) como cuantitativa (masa molecular o concentración) de las moléculas analizadas previamente convertidas en iones. Las moléculas de interés, forman parte generalmente de una mezcla heterogénea que no requiere necesariamente una separación previa, y se someten en primer lugar a una fuente de ionización donde se ionizan adquiriendo carga negativa o positiva. Los iones atraviesan el analizador de masas hasta que alcanzan diferentes partes del detector de acuerdo con su relación masa/carga ( $m/z$ ). Una vez en contacto con el detector, se generan señales que son registradas en el sistema informático y representadas en un espectro de masas que muestra la abundancia relativa de las señales en función de su relación  $m/z$  (Cocho de Juan., 2008).

Así, para el análisis de las muestras por esta técnica se producen 3 procesos: *ionización de la muestra, análisis de la muestra ionizada y detección de los iones formados.*

Un monitor de aerosoles ACSM está diseñando para monitorear la concentración en masa y la composición química del material particulado no-refractario, con diámetro aerodinámico menor a  $1\ \mu\text{m}$  (PM1). Inicialmente lo que sucede es que las partículas entran al equipo a través de un orificio crítico de  $100\ \mu\text{m}$ , el cual sirve para ocasionar una caída de presión, ya que los lentes aerodinámicos que están en esta cámara trabajan de manera más eficiente a  $\sim 2$  torr; este orificio también sirve para mantener un flujo aproximadamente constante del gas muestreado.

La función de este sistema de lentes aerodinámicos es concentrar las partículas en la parte central del flujo muestreado y remover la mayor cantidad de gas que sea posible para formar un rayo de partículas que sea transportado a través del instrumento para ser analizado (**Figura 8**).

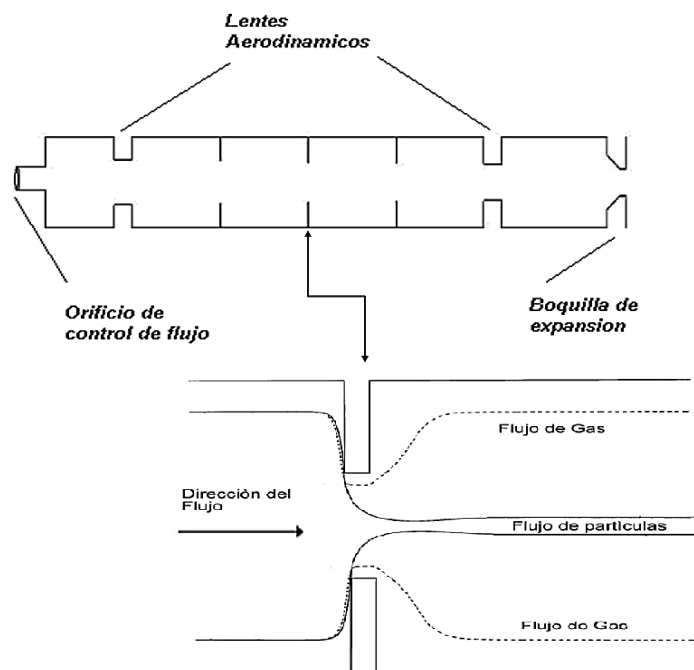


Figura 8. Lentes aerodinámicas (proceso).

Posteriormente el rayo de partículas impacta sobre el vaporizador que consiste en un cono invertido de tungsteno poroso que se calienta normalmente a temperaturas de 600 °C. Una vez vaporizadas las partículas son rápidamente ionizadas mediante impacto de electrones (70 eV), posteriormente estas partículas ionizadas son analizadas usando un cuadrupolo de gas residual (**Figura 9**).

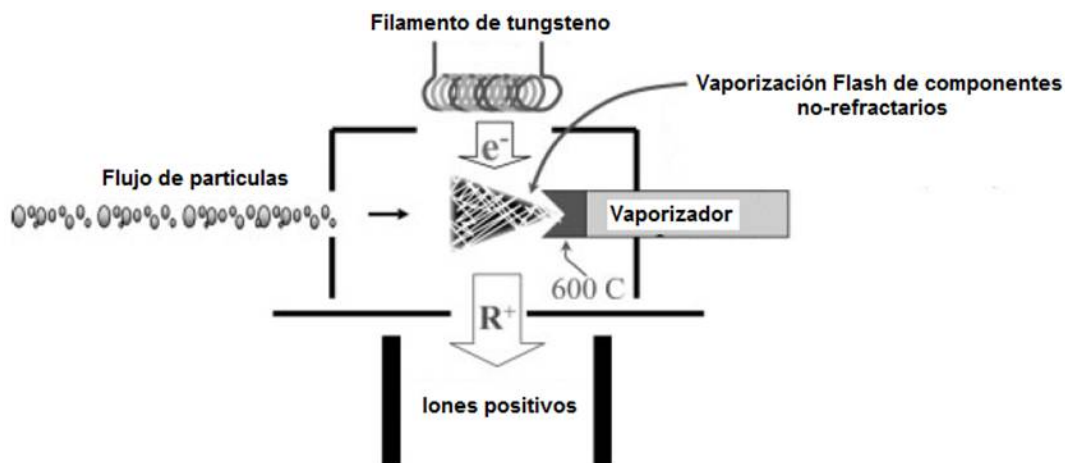
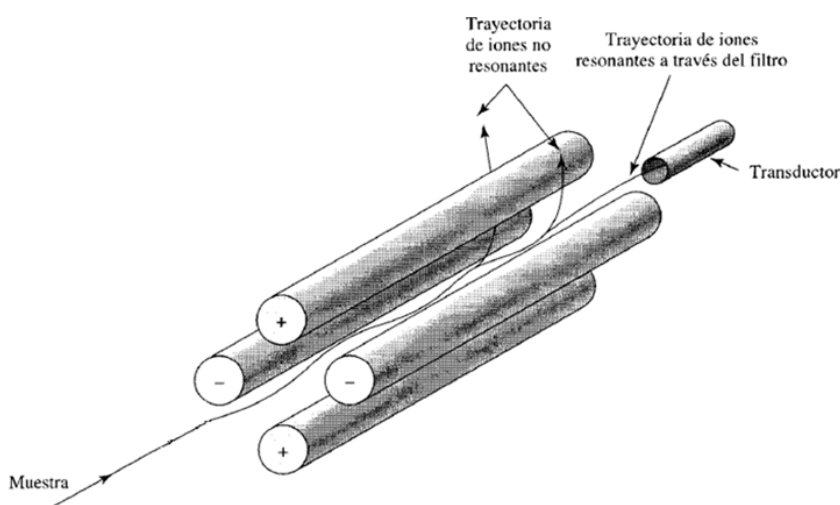


Figura 9. Esquema del proceso de vaporización e ionización.

La función principal del analizador de masas cuadrupolo es separar los iones según la razón  $m/z$  de cada uno. El cuadrupolo (**Figura 10**) consta de cuatro barras cilíndricas paralelas de dimensiones iguales que actúan como electrodos y se les aplica a dos de ellos un voltaje de corriente directa (DC) y a los otros dos un potencial de corriente alterna (AC) radio-frecuencia desfasado en 180 grados. Con las variaciones en las tensiones de AC y DC se logra crear un filtro donde solo los iones que tengan cierto razón  $m/z$  logran pasar y los demás se estrellan contra las barras convirtiéndose en moléculas neutras.



**Figura 10. Analizador de iones cuadrupolo.**

Finalmente, los iones son detectados con la ayuda de un multiplicador de electrones que consiste en un cátodo y varios dinodos con una superficie de Cu/Be, la cual al ser alcanzada por iones o electrones emiten ráfagas de electrones. Con este mecanismo, el multiplicador convierte la energía cinética de las partículas que llegan en señales eléctricas. Es decir, los iones que llegan golpean la superficie del primer dinodo y si esta partícula tiene la suficiente energía cinética causara un desprendimiento de electrones, los cuales incidirán sobre la superficie del segundo dinodo, ocasionando que una cantidad mayor de electrones se desprendan, esta acción se repite según el número de dinodos que tenga el multiplicador de electrones. Al final se cuenta con un amplificador de señal para que sea posible detectarla.

## 4 DISEÑO EXPERIMENTAL.

### 4.1 SITIO DE MUESTREO.

Durante el período comprendido del 19 de enero al 20 de marzo del 2015, se realizó una campaña de medición de contaminantes atmosféricos en las inmediaciones de Ciudad Universitaria (UNAM), el lugar específico donde se llevaron a cabo las mediciones fue el Centro de Ciencias de la Atmósfera (**Figura 11**), el cual se encuentra al suroeste de la Ciudad de México, en las coordenadas latitud  $19^{\circ} 19' N$ , longitud  $99^{\circ} 10' W$ , y a una altura de 2,250 metros sobre el nivel del mar. Este sitio de muestreo se caracteriza por estar rodeado de edificios académicos y una amplia vegetación, aunado que cerca de este lugar hay muy pocas emisiones antropogénicas de contaminantes.



Figura 11. Centro de Ciencias de la Atmósfera (UNAM). (Fuente: Google Earth).

El clima en este sitio de muestreo presenta una situación intermedia, es decir, el clima es templado-subhúmedo con temperaturas mínimas desde  $8^{\circ}C$  y máximas medias entre  $16$  y  $24^{\circ}C$ . En cuanto a su régimen pluviométrico el promedio anual

oscila alrededor de los 6 milímetros, acumulando 804 milímetros promedio al año; siendo junio, julio, agosto y septiembre los meses con mayor volumen de precipitación.

## 4.2 DISEÑO DE CAMPAÑA.

La principal finalidad de la campaña de monitoreo ambiental fue la caracterización de partículas  $PM_{2.5}$  en el sitio objeto de estudio, para lo cual se colectaron muestras de partículas atmosféricas con impactadores MiniVol (AirMetrics) con cabezales de  $2.5 \mu m$  sobre sustratos de teflón (politetrafluoroetileno) con un diámetro de 47 mm y un tamaño de poro de  $2 \mu m$  con anillo de soporte, con los cuales se determinó la concentración de algunos iones inorgánicos presentes en la atmósfera ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) mediante cromatografía de intercambio iónico, mientras que en el caso del monitor de especiación química las mediciones se realizaron en tiempo real.

## 4.3 EQUIPOS DE MUESTREO.

Durante el desarrollo de la campaña, se utilizaron los equipos con las especificaciones descritas en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Equipos utilizados en la campaña.

Instrumento	Datos	Resolución/tipo de mediciones
MiniVol	Iones ( $Cl^-$ , $SO_4^{2-}$ , $NO_3^-$ , $K^+$ , $NH_4^+$ , $Na^+$ , $Ca^{2+}$ )	23.5 horas/por lotes
ACSM	Iones ( $Cl^-$ , $SO_4^{2-}$ , $NO_3^-$ , $NH_4^+$ )	30 min

#### 4.3.1 IMPACTADOR MiniVol.

El MiniVol TAS (Tactical Air Sampler, Airmertrics) es un equipo portátil utilizado para muestrear material particulado atmosférico (**Figura 12**). Este equipo es básicamente una bomba de succión controlada por un temporizador programable que puede configurarse para hacer ciclos de 24 horas o de una semana. En el minivol, el aire muestreado pasa por un cabezal PM<sub>2.5</sub>, en el cual las partículas con alta inercia, es decir, las partículas mayores a 2.5 micras, chocan contra un plato de impactación ubicado en la parte inferior del fragmentador, mientras que las menores o iguales a 2.5 micras siguen las líneas de flujo y son depositadas sobre un sustrato, en nuestro caso teflón (**Figura 13**).



Figura 12. MiniVol y cabezal PM2.5.

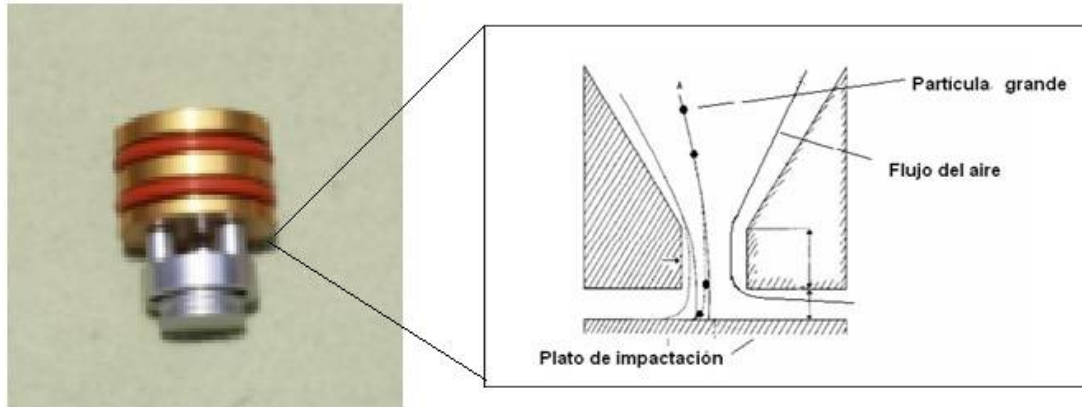


Figura 13. Diagrama esquemático de la impactación de las partículas (Marple et al., 1991)

Los MiniVol usados en la campaña, se calibraron antes y después del muestreo bajo las condiciones ambientales del sitio (**Figura 14**), para lo cual se utiliza un calibrador de flujo Gilian Gilibrator 2 (Calibration System Sensidyne). La tasa de flujo volumétrico usada fue de 5.05 litros por minuto. El MiniVol opero durante los 60 días de la campaña situado a una altura de 14.77 metros a nivel del suelo, recolectando muestras en periodos de 23.5 horas.



Figura 14. Sistema de calibración.



#### 4.3.2 MONITOR DE ESPECIACIÓN QUÍMICA.

El monitor de especiación química de aerosoles (Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM, por sus siglas en inglés), monitorea la concentración en masa y la composición química del material particulado no-refractario, con diámetro aerodinámico menor a  $1 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ), con una resolución en tiempo de al menos 30 minutos. El equipo proporciona información referente a los principales componentes inorgánicos (sulfato, nitrato, amonio y cloruro) así como del componente orgánico de los aerosoles atmosféricos. Este último componente, se puede clasificar según sus propiedades químicas (estado de oxidación, presencia de trazadores o grupos característicos).

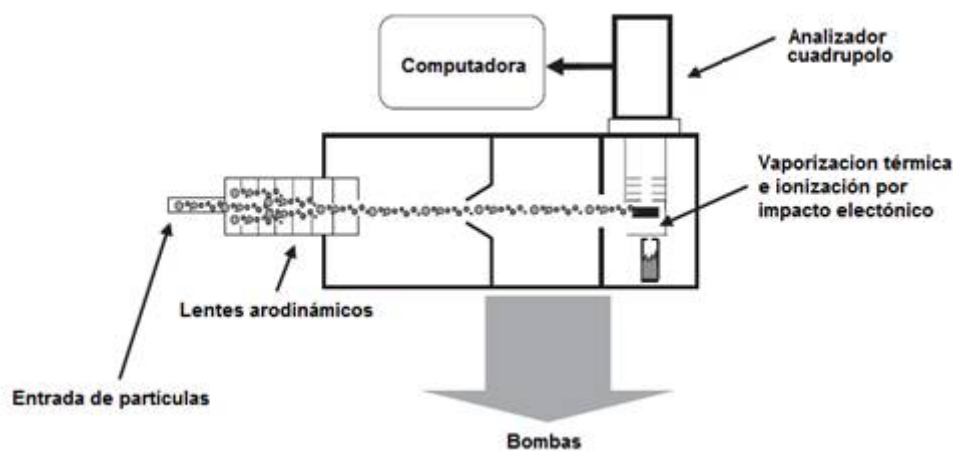


Figura 15. Diagrama de ACSM

Un monitor de aerosoles ACSM consta de una entrada de muestreo de partículas, lentes aerodinámicas, tres cámaras de vacío, un vaporizador, un impactador electrónico y un analizador de masas cuadrupolo (**Figura 15**).

#### 4.4 METODOLOGÍA.

A sustratos de teflón utilizados en los MiniVol de la campaña se les realizó un tratamiento previo a su uso, con el propósito de eliminar impurezas que pudieran contener, y evitar errores en los análisis químicos posteriores. Este tratamiento consistió en lavarlos con agua desionizada por ambos lados, para arrastrar las impurezas presentes. Una vez lavados, se colocaron en una campana de extracción de flujo laminar con la finalidad de secar los filtros con aire limpio libre de partículas de hasta  $0.1 \mu\text{m}$ . Posteriormente fueron colocados en una cámara de acondicionamiento con el objetivo de que, al ser pesados, todos los filtros se hayan sometido después de 24 horas a condiciones constantes ( $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) y  $H_R\%$ ). Finalmente, los filtros son colocados en cajas Petri y selladas con *parafilm* (**Figura 16**). Cabe resaltar que después de que los filtros son usados para la recolección del material particulado en los MiniVol, estos se vuelven a introducir en la cámara de acondicionamiento durante 24 horas y después son pesados.



Figura 16. Sustrato de teflón en caja Petri.

##### 4.4.1 ANÁLISIS GRAVIMETRICO.

La concentración en masa de las partículas colectadas  $[C]$ , se determinó mediante un análisis gravimétrico a los sustratos de teflón. Para lo cual se consideró: el

peso de los sustratos (antes y después de cada muestreo), el flujo de alimentación de aire y el tiempo de funcionamiento del equipo (**Ecuación 28**).

$$[C] = \frac{\text{Peso final del sustrato} - \text{Peso inicial del sustrato}}{\text{Flujo MiniVol} \times \text{Tiempo de funcionamiento MiniVol}} \quad (\text{Ecuación. 28})$$

#### 4.4.2 EXTRACCIÓN DE LAS MUESTRAS.

Los sustratos de teflón que contenían las muestras de material particulado una vez acondicionados y pesados, se sometieron a un proceso de extracción, en el cual fueron introducidos en frascos Nalgene de polietileno de alta densidad (HDPE) de 30 mL (**Figura 17**), y se les adiciono 10 mL de agua desionizada. Posteriormente estos frascos se colocaron en un baño ultrasónico (Elmasonic modelo S 60) durante 1 hora, a una temperatura no mayor a 25 °C, este paso se realizó con la finalidad de que las partículas presentes en el filtro sean fragmentadas y desadsorbidas de este, logrando de esta manera que la superficie de contacto sea mayor, por lo tanto, se logra una mayor extracción de los iones. Finalmente se agitó por 6 horas a 350 rpm (agitador orbital GFL 3005). Una vez concluido el proceso de extracción, la solución resultante se filtra a través de acrodiscos de 13 mm de diámetro y 0.2 µm de tamaño de poro (PALL IC Acrodisc Syringe Filter Membrane), con lo cual se evita que las partículas en la solución puedan tapar la columna cromatográfica. Las muestras se almacenaron a -4°C.

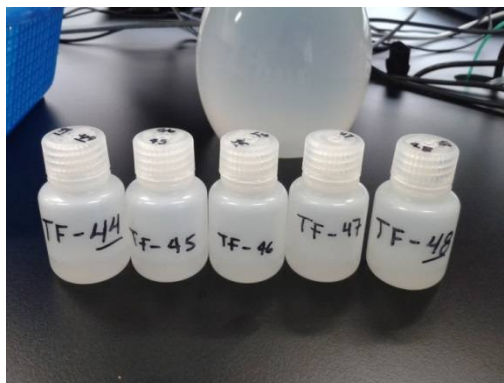


Figura 17. Frascos de HDPE con 10 mL de muestra extraída.

#### 4.5 ANÁLISIS QUÍMICO.

Una vez realizada la extracción de las muestras, se establecieron las condiciones cromatográficas claves (temperatura, tipo de detector, columna, fase móvil y flujo) para llevar a cabo la determinación de las concentraciones de los iones ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) presentes en las partículas atmosféricas recolectadas sobre los filtros de teflón en Ciudad Universitaria, mediante el empleo de un sistema cromatográfico de iones (Dionex ICS-1500). Las condiciones cromatográficas usadas se muestran en la **Tabla 6**:

**Tabla 6. Condiciones cromatográficas.**

	ANIONES	CACIONES
DETECTOR	Celda de conductividad	Celda de conductividad
COLUMNA	AS23 (4 x 250 mm)	CS12A (4 x 250 mm)
PRE-COLUMNA	AG23 (4 x 50 mm)	CG12A (4 x 50 mm)
SUPRESOR	ASRS 300 (4 mm)	CSRS 300 (4mm)
FASE MÓVIL	Solución de carbonatos ( $Na_2CO_3$ 0.045mM – $NaHCO_3$ 0.008mM)	Ácido metansulfónico 20 mM
VOLUMEN DE INYECCIÓN	1 ml	1 ml
LOOP	500 $\mu$ L	500 $\mu$ L
FLUJO	1 ml $min^{-1}$	1 ml $min^{-1}$
TEMP. COLUMNA	30 °C	30 °C

#### 4.6 PREPARACIÓN DE FASES MÓVILES.

Las soluciones empleadas como fases móviles se prepararon diariamente. Para el análisis de cationes se utilizó una solución de ácido metansulfónico 20 mM, mientras que, para los aniones, se usó una solución de carbonatos ( $Na_2CO_3$  0.045 mM –  $NaHCO_3$  0.008 mM). Los estándares usados para la preparación de las fases móviles fueron adquiridas en Fluka (ácido metansulfónico 99 %) y en DIONEX (DIONEX AS23  $Na_2CO_3$  4.5 mM –  $NaHCO_3$  0.8 mM). Para la preparación de la fase móvil para cationes, se tomó 1,25 ml de ácido metansulfónico, mientras que en el caso de aniones se tomó 10 ml de estándar ambas diluyéndose a 1 L.

Una vez preparadas las fases móviles, se filtraron a través de una membrana de nylon de  $0.45\ \mu\text{m}$  de diámetro de poro (Millipore HNWP04700), con el objetivo de eliminar las partículas presentes y evitar algún error durante el análisis (**Figura 18**). Antes de colocar el eluyente en el sistema cromatográfico, se desgasifico durante 30 min, para eliminar las burbujas de aire que ocasionan caídas de presión.

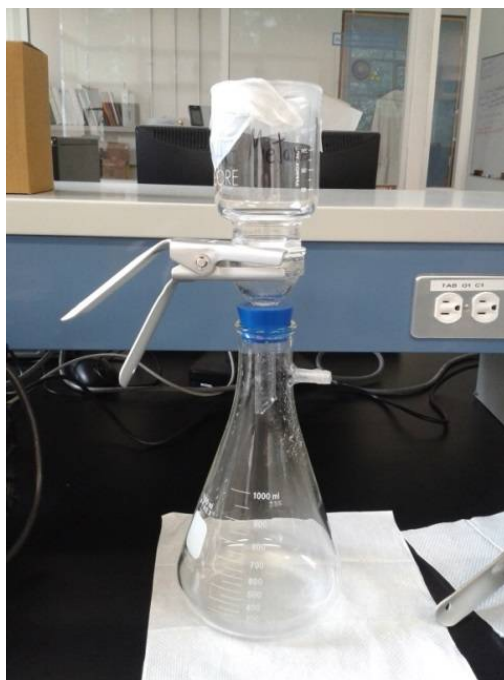


Figura 18. Sistema de filtración para eluyentes.

#### 4.7 LINEALIDAD DEL SISTEMA.

Para evaluar la linealidad del sistema se preparó, por triplicado, una curva de calibración (concentración vs conductividad eléctrica) utilizando cinco niveles de concentración en un intervalo entre  $0.09 - 4.09\ \text{mg L}^{-1}$  para  $\text{Cl}^-$ ,  $0.07 - 4.07\ \text{mg L}^{-1}$  para  $\text{NO}_3^-$ ,  $0.07 - 4.07\ \text{mg L}^{-1}$  para  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $0.02 - 1.62\ \text{mg L}^{-1}$  para  $\text{Na}^+$ ,  $0.02 - 1.81\ \text{mg L}^{-1}$  para  $\text{NH}_4^+$ ,  $0.03 - 4.07\ \text{mg L}^{-1}$  para  $\text{K}^+$  y  $0.03 - 4.05\ \text{mg L}^{-1}$  para  $\text{Ca}^{2+}$ .

Estas concentraciones se prepararon a partir de los estándares DIONEX Six Cation-II Standard (50 mg L<sup>-1</sup> para **Li**<sup>+</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> para **Na**<sup>+</sup>, 250 mg L<sup>-1</sup> para **NH**<sub>4</sub><sup>+</sup>, 500 mg L<sup>-1</sup> para **K**<sup>+</sup>, 250 mg L<sup>-1</sup> para **Mg**<sup>2+</sup> y 500 mg L<sup>-1</sup> para **Ca**<sup>2+</sup>) y DIONEX Seven Anion Standard II (20 mg L<sup>-1</sup> para F<sup>-</sup>, 100 mg L<sup>-1</sup> para **Cl**<sup>-</sup>, 100 mg L<sup>-1</sup> para **NO**<sub>2</sub><sup>-</sup>, 100 mg L<sup>-1</sup> para **Br**<sup>-</sup>, 100 mg L<sup>-1</sup> para **NO**<sub>3</sub><sup>-</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> para **PO**<sub>4</sub><sup>3-</sup> y 100 mg L<sup>-1</sup> para **SO**<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Con los resultados obtenidos se graficó el área bajo la curva (ABC) correspondiente al pico de la referencia a cuantificar (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) con respecto a la concentración en cada solución. El cálculo de la ordenada al origen (b), la pendiente de la recta (m), el coeficiente de correlación (r) y el coeficiente de determinación (r<sup>2</sup>), se realizó mediante un análisis de regresión lineal simple. Los parámetros obtenidos se compararon con los siguientes criterios:  $b \approx 0$ ;  $m \neq 0$ ;  $r \geq 0.99$  y  $r^2 \geq 0.98$  (ICHQ2 (R1), 2005).

#### 4.8 PRECISIÓN.

La precisión del sistema o repetibilidad se estableció mediante el análisis de seis réplicas de una solución de referencia. Los resultados obtenidos se expresan en términos de desviación estándar relativa (DER), este parámetro de calidad establece que el método es preciso si la DER calculada es menor del 2 % (ICHQ2 (R1), 2005).

Por otra parte, la reproducibilidad del método (precisión del método o precisión intermedia) se evaluó mediante el análisis por triplicado de seis réplicas de una solución de cada una de los estándares preparados en dos diferentes días. Los resultados obtenidos bajo estas condiciones experimentales se analizaron mediante un ANADEVIA utilizando el estadístico de Fischer (F) y se expresan en términos de DER.

#### 4.9 LÍMITES DE DETECCIÓN (LD) Y DE CUANTIFICACIÓN (LC).

El límite de detección (LD) de un método se refiere a la concentración mínima de analito en una muestra que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada. El límite de cuantificación (LC) se define como la concentración mínima de analito, que puede ser detectada y cuantificada con precisión y exactitud (CNQFB, 2002; ICHQ2 (R1), 2005). La evaluación de los límites de detección y cuantificación se realizó mediante la construcción de una curva de calibración, por triplicado, de una serie de diferentes concentraciones de cada uno de los iones. Los parámetros estadísticos evaluados mediante un análisis de regresión lineal fueron:  $b$ ,  $m$ ,  $r$  y  $r^2$ . Así, los LD y LC fueron determinados de acuerdo a las expresiones matemáticas que se indican a continuación (**Ecuaciones 29 y 30**):

$$LD = \frac{3.3 \times S_{y/x}}{b_1} \qquad LC = \frac{10 \times S_{y/x}}{b_1} \qquad \text{(Ecuaciones. 29 y 30)}$$

Dónde:

$S_{y/x}$ : Desviación estándar de regresión.

$b_1$ : Valor de la pendiente.

#### 4.10 CUANTIFICACIÓN DE IONES INORGÁNICOS.

La cuantificación de los principales iones presentes en las partículas atmosféricas recolectadas en Ciudad Universitaria, se realizó de la siguiente manera:

1. En primer lugar, se determinó la masa de cada uno de los iones a partir del ABC del cromatograma, del volumen de extracción y de las curvas de calibración, utilizando la siguiente ecuación:

$$masa\ ion = \left(\frac{y+b}{m}\right) (vol.\ extracción) \quad (\text{Ecuación. 31})$$

2. Una vez determinada la masa de cada uno de los iones, se calculó la concentración ambiental, utilizando la siguiente ecuación:

$$Concentración = \frac{masa\ ion}{Flujo\ MiniVol\ x\ Resolución\ MiniVol} \quad (\text{Ecuación. 32})$$

La ecuación de la curva de calibración sigue la forma  $y = m x + b$ ; donde  $y$  es la respuesta del cromatógrafo ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ ) y  $x$  es la concentración de los analitos de interés ( $\text{mg L}^{-1}$ ).



## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

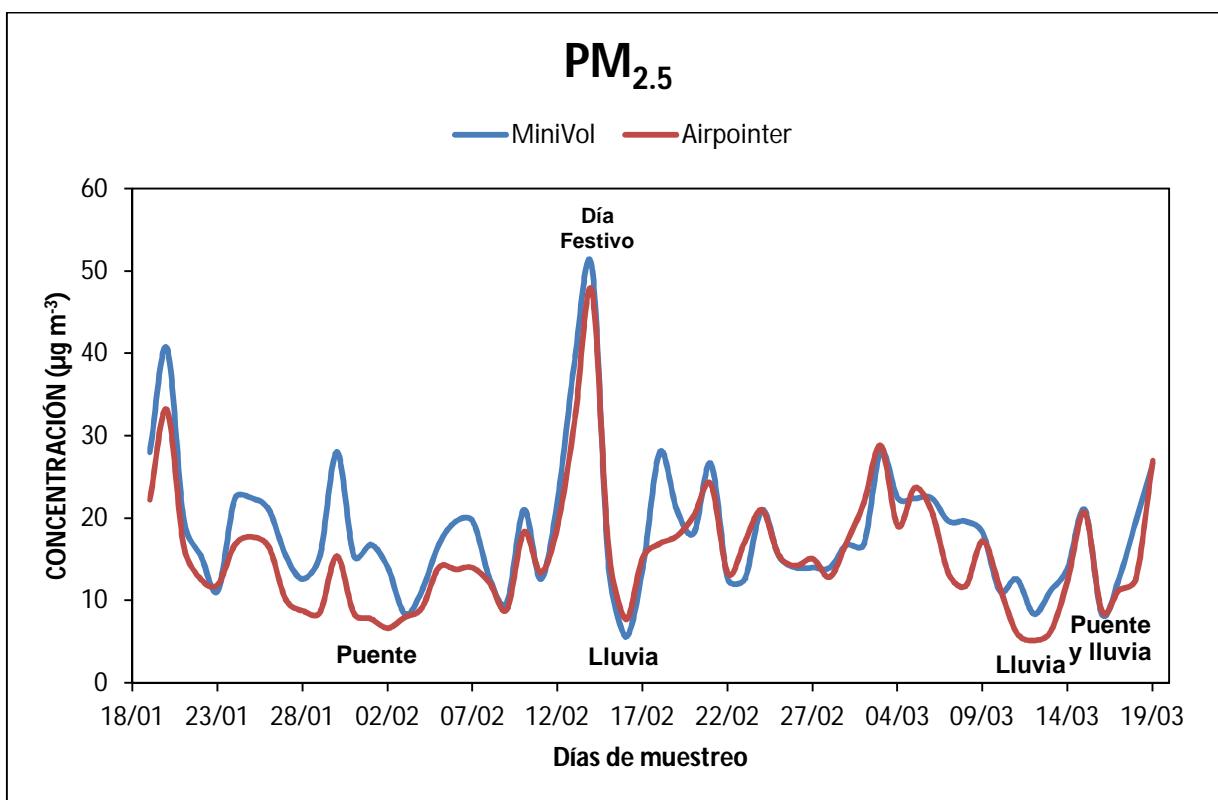
### 5.1 ANÁLISIS DE PARTÍCULAS.

Para determinar la concentración de las partículas  $PM_{2.5}$  presentes en la atmósfera, se realizó un análisis gravimétrico a los sustratos de teflón y mediante la ecuación 27 se calculó la concentración en unidades de  $\mu g m^{-3}$ , para cada día de muestreo durante toda la campaña. Cabe mencionar que cada muestreo fue de 23.5 horas, iniciando a las 12:20 p.m. hasta las 11:50 a.m. del día siguiente.

La **Gráfica 1**, muestra la concentración de partículas por día, para toda la campaña, utilizando los datos obtenidos a partir del MiniVol y de un equipo de referencia (Airpointer), el cual estima la concentración de las partículas  $PM_{2.5}$  cada 5 min. Adicionalmente se realizó una correlación entre los dos métodos y obteniéndose un valor de 0.8, lo que significa que el 80% de los datos tienen relación uno con otro, se puede observar que existe una tendencia en ambas series de tiempo proporcionadas por los 2 instrumentos de medición.

Se puede observar en la **Gráfica 1** que la máxima concentración de iones fue el día 14 de febrero (50.52 y 47.61  $\mu g m^{-3}$  para el MiniVol y Airpointer, respectivamente), dicho valor se puede atribuir a que fue un día festivo (Día del amor y la amistad), en el cual, a pesar de ser fin de semana, la actividad vehicular fue muy alta, lo que pudo generar una alta concentración de partículas debido al proceso de combustión incompleta. Mientras, que las concentraciones mínimas, están asociadas a días con presencia de lluvias y fines de semana. De esta manera los días 16 de febrero, 11-13 y 16 de marzo, registraron mínimos, que se asocian a la precipitación húmeda, producto de la presencia de lluvias durante estos días, lo que provoca una disminución de contaminantes en la atmósfera, es decir ocurre un lavado. La otra concentración mínima que se observa corresponde al día al 2 de febrero, el cual es un día inhábil (puente) lo que genera menor actividad vehicular aun cuando es lunes.

La concentración promedio de las partículas  $PM_{2.5}$  en días hábiles (lunes a viernes) fue de  $17.92 \pm 7.60$  y  $15.48 \pm 6.78 \mu\text{g m}^{-3}$ , y en fines de semana fue de  $19.91 \pm 9.11$  y  $16.64 \pm 8.95 \mu\text{g m}^{-3}$  para el MiniVol y el Airpointer, respectivamente. Estos valores estimados en Ciudad Universitaria, están cercanos a los reportados entre los años 2004 y 2009 para el Área Metropolitana de la ciudad de México ( $15 \mu\text{g m}^{-3}$ ) (Mugica *et al.*, 2009).



Gráfica 1. Serie de tiempo de las partículas  $PM_{2.5}$  durante toda la campaña <sup>2</sup>

## 5.2 ANÁLISIS DE IONES.

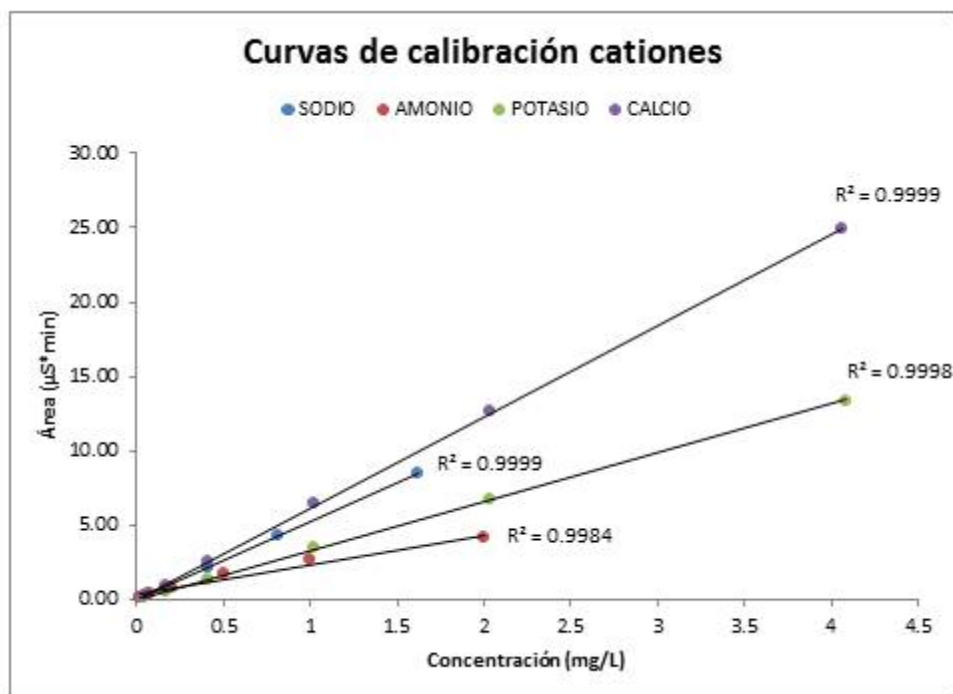
Para la determinación de la concentración de los diferentes iones mayoritarios en las muestras de material particulado se validó un método analítico por cromatografía de intercambio iónico. La validación de un método analítico se

<sup>2</sup> NOTA: Se define puente como días de descanso o inhábiles.

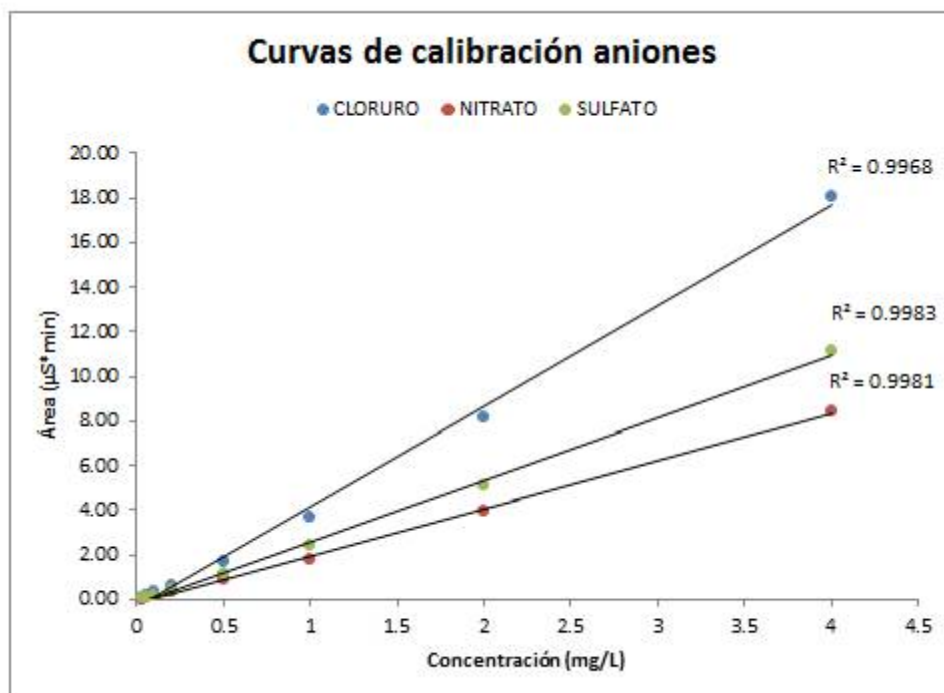
define como el conjunto de pasos para establecer la capacidad del mismo de cumplir con los parámetros que permitan garantizar la obtención de datos exactos, precisos y sobre todo confiables de un análisis. Los parámetros analíticos evaluados durante la validación del método analítico se realizaron con base en los criterios establecidos por las guías de la International Committee of Harmonization [ICH Q2(R1), 2005].

### 5.2.1 LINEALIDAD DEL SISTEMA.

La linealidad del sistema se determinó construyendo diferentes curvas de calibración con un intervalo de concentraciones de trabajo realizando seis réplicas de cada concentración. (Gráficas 2 y 3).



Gráfica 2. Evaluación de la linealidad del sistema cationes.



Gráfica 3. Evaluación de la linealidad del sistema aniones.

El ajuste de los datos experimentales se realizó mediante un análisis de regresión lineal simple. Los parámetros estadísticos calculados ( $m$ ,  $b_0$  y  $r^2$ ) mediante el análisis estadístico permitieron estimar la ecuación de la curva de calibración para cada uno de los iones, así como los coeficientes de determinación y el intervalo de confianza para la pendiente ( $IC(\beta_1)$ ). Los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 7 y 8**.

Tabla 7. Resumen del análisis de la regresión lineal simple para la evaluación de la linealidad del sistema para cationes.

Estadístico	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Intervalo de trabajo (mg L <sup>-1</sup> )	0.02 – 1.62	0.02 – 2.00	0.04 – 4.08	0.04 – 4.06
Pendiente (b <sub>1</sub> )	5.19	1.98	3.29	6.12
Ordenada al origen (b <sub>0</sub> )	0.03	0.42	0.04	0.08
Coefficiente de correlación (r)	0.99	0.99	0.99	0.99
Coefficiente de determinación (r <sup>2</sup> )	0.99	0.99	0.99	0.99
IC (β <sub>1</sub> )	5.16 – 5.23	1.85 – 2.10	3.27 – 3.31	6.08 – 6.16

Tabla 8. Resumen del análisis de la regresión lineal simple para la evaluación de la linealidad del sistema para aniones.

Estadístico	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Intervalo de trabajo (mg L <sup>-1</sup> )	0.03 – 4.00	0.03 – 4.00	0.03 – 4.00
Pendiente (b <sub>1</sub> )	4.50	2.11	2.77
Ordenada al origen (b <sub>0</sub> )	-0.31	-0.10	-0.13
Coefficiente de correlación (r)	0.99	0.99	0.99
Coefficiente de determinación (r <sup>2</sup> )	0.99	0.99	0.99
IC (β <sub>1</sub> )	4.42 – 4.57	2.08 – 2.14	2.73 – 2.80

De acuerdo con estos resultados se puede observar que las ecuaciones de la rectas obtenidas para los diferentes iones cumplen los parámetros de armonización establecidos (ICH, 2005) y cumplen con los siguientes criterios estadísticos:  $b_0 \approx 0$ ,  $m \neq 0$ ,  $r^2 \geq 0.98$  y el intervalo de confianza para la pendiente IC ( $\beta_1$ ) no incluye el cero: con lo anterior se concluye que el modelo estadístico establecido mediante el análisis de regresión lineal, así como el intervalo de concentraciones elegido es adecuado.

### 5.2.2 PRECISIÓN.

Para evaluar la precisión del método se realizaron diferentes experimentos conducentes a evaluar la repetibilidad, es decir, cuan preciso es el instrumento de medición para dar valores muy cercanos entre sí a las mismas condiciones de medición y la reproducibilidad del método analítico, que es la concordancia entre determinaciones independientes realizadas en diferentes periodos de tiempo (días). De manera general, estos resultados se expresan en términos de desviación estándar relativa (DER) y se resumen en la **Tabla 9**.

La repetibilidad se evaluó midiendo los resultados individuales aplicando el mismo procedimiento repetidamente a una misma muestra de análisis. En todos los casos, la DER calculada para **Cl<sup>-</sup>**, **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**, **SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**, **Na<sup>+</sup>**, **NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**, **K<sup>+</sup>** y **Ca<sup>2+</sup>**, fue de 0.56, 0.42, 0.67, 1.43, 0.99, 1.48 y 0.49, respectivamente, lo que permite concluir que el método es reproducible bajo las condiciones de ensayo.

Por otra parte, la reproducibilidad del método se realizó analizando una solución a una concentración de 0.5 mg/L para aniones (**Cl<sup>-</sup>**, **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**, **SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**) y de 0.2 mg/L para **Na<sup>+</sup>** y **NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**, y de 0.4 para **K<sup>+</sup>** y **Ca<sup>2+</sup>**, en días diferentes de análisis, permitiendo calcular una DER menor al 2%, evidenciando que en todos los casos el método analítico es repetible y reproducible.

Tabla 9. Datos experimentales para la evaluación de la precisión.

ANALITO	Reproducibilidad (DER)	Repetibilidad (DER)	ANALITO	Reproducibilidad (DER)	Repetibilidad (DER)
Cl <sup>-</sup>	0.56	0.88	Na <sup>+</sup>	1.43	1.58
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.42	0.72	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.99	1.44
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.67	1.00	K <sup>+</sup>	1.48	1.55
			Ca <sup>2+</sup>	0.49	1.27

### 5.2.3 LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN.

El límite de detección (LD) y cuantificación (LC) se determinaron a partir de las concentraciones mínimas de cada analito en una curva de calibración, por triplicado. Las diluciones contenían entre 0.02 mg L<sup>-1</sup> de Na<sup>+</sup>, 0.02 mg L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 0.04 mg L<sup>-1</sup> de K<sup>+</sup>, 0.04 mg L<sup>-1</sup> de Ca<sup>2+</sup>, 0.025 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>, 0.03 mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y 0.03 mg L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Así, realizando el análisis estadístico de los datos y utilizando las expresiones matemáticas indicadas en el inciso 4.9 de la sección experimental, los LC y LD calculados se resumen en las **Tabla 10 y 11**.

Tabla 10. LD y LC para el sistema de aniones.

	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Límite de detección	0.25	0.20	0.19
Límite de cuantificación	0.76	0.59	0.56

Tabla 11. LD y LC para el sistema de cationes.

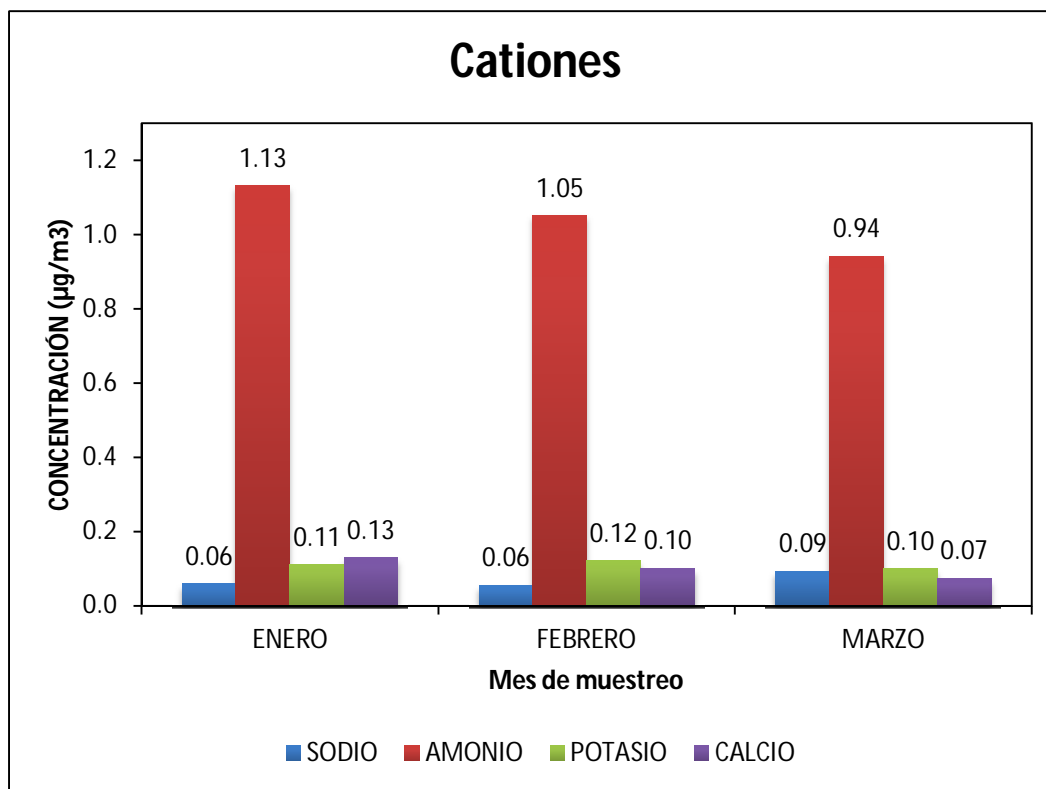
	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Límite de detección	0.04	0.43	0.09	0.09
Límite de cuantificación	0.11	1.32	0.27	0.27

#### 5.2.4 CUANTIFICACIÓN DE LOS IONES MAYORITARIOS.

En la **Gráfica 4** se observa el comportamiento de la concentración promedio de los cationes *sodio*, *amonio*, *potasio* y *calcio*, durante los meses en que se realizó la campaña de monitoreo, encontrándose que el amonio es el catión más abundante, con una máxima concentración durante el mes de enero de  $1.13 \pm 0.54 \mu\text{g m}^{-3}$ . Las fuentes de emisión para el catión *amonio* en  $\text{PM}_{2.5}$ , se debe principalmente a la formación de aerosoles secundarios  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y  $\text{NH}_4\text{NO}_3]$  teniendo como precursor el amoniaco, el cual puede ser emitido biogénicamente o antropogénicamente. Dentro de sus principales fuentes de emisión se destacan la descomposición de plantas, animales y materia orgánica, y las emisiones vehiculares. Otra de las fuentes emisoras de amoniaco es por parte de la industria de fertilizantes, la quema de biomasa, los rellenos sanitarios y plantas de tratamiento de aguas (Clasise *et al.*, 2009), que pueden provenir de diversos puntos de la ZMVM.

Por otro lado, los cationes minoritarios *sodio*, *potasio* y *calcio*, tienen una influencia marcada en su concentración por el material de la corteza terrestre que se encuentra suspendido ( $\text{SiO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ca} + \text{Fe} + \text{Mg} + \text{K}$ ), siendo más notorio en  $\text{PM}_{10}$  que en  $\text{PM}_{2.5}$  (Querol *et al.*; 2008). De igual manera, en las cercanías del sitio de muestreo había actividad de construcción, lo que genera que las concentraciones de dichos cationes se incrementen ya que provienen de esta fuente de emisión. La composición másica del material de construcción con respecto a los cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ ) en este tamaño de partícula es de un 0.1 – 1 % (Chow *et al.*, 1995).



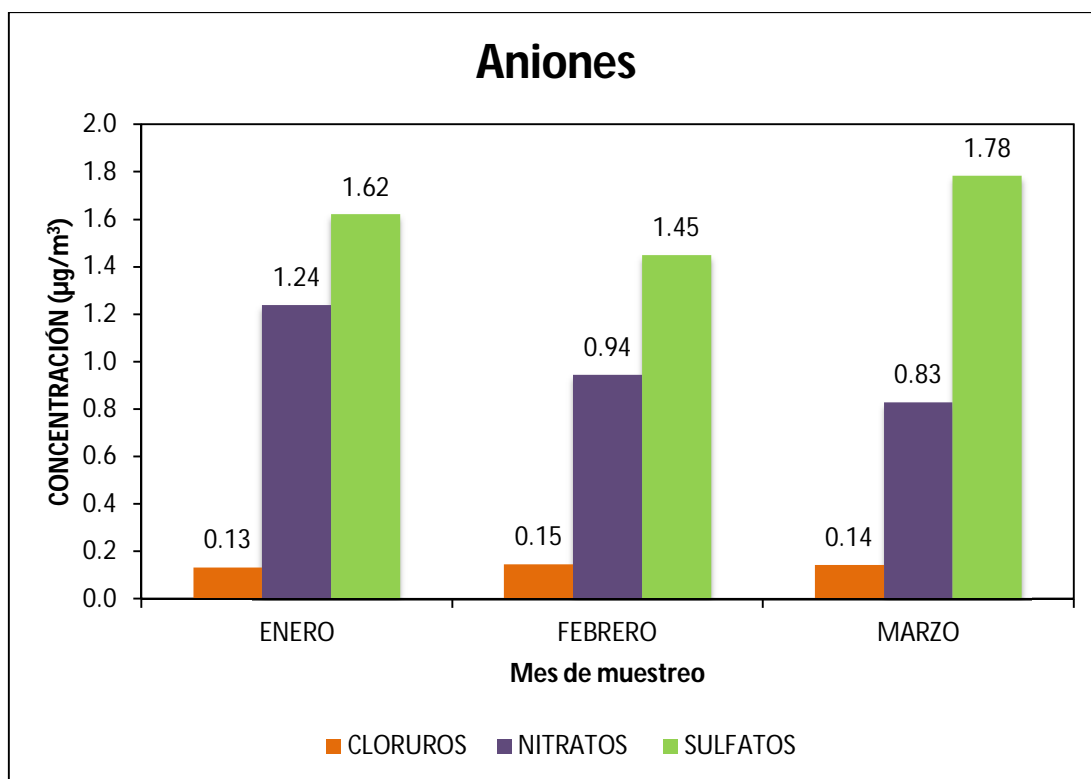


Gráfica 4. Concentración promedio de los diferentes cationes durante toda la campaña.

Con referencia a los aniones analizados *cloruro*, *nitrato* y *sulfato*, se observa que el *sulfato* es el anión predominante durante todos los meses de la campaña, seguido por el *nitrato* (Gráfica 5). Tanto el *sulfato* como el *nitrato* son producto de reacciones secundarias que ocurren en la atmósfera a partir del  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  emitidos por actividades industriales y de transporte. El *sulfato* y *nitrato* presente en la atmósfera, son los principales iones responsables de la lluvia ácida (Harrison *et al.*, 1983).

El *cloruro* es el anión menos abundante de los tres aniones estudiados. Este analito se encuentra en la atmósfera como *cloruro de hidrógeno*, cuya fuente de emisión es la quema de carbón. Contribuye significativamente a la acidez de la lluvia y los aerosoles, debido a que se disocia con el agua presente en la atmósfera formando ácido clorhídrico el cual es neutralizado por el amoniaco presente en la atmósfera para formar cloruro de amonio, sin embargo, este

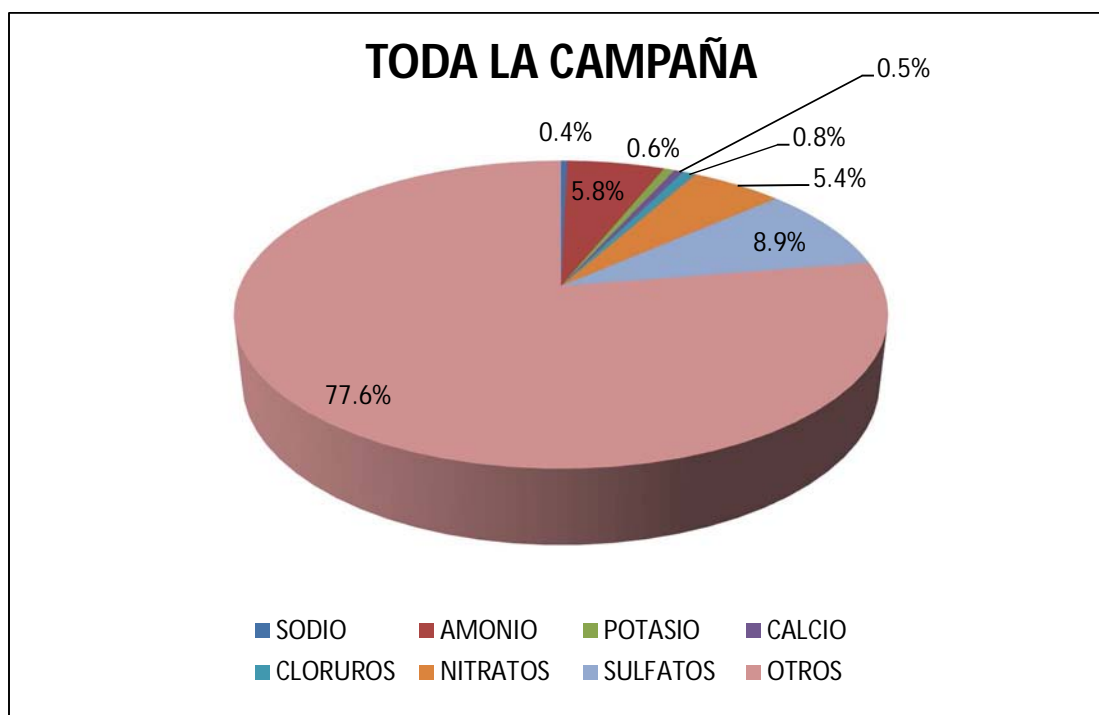
compuesto es inestable termodinámicamente generando que el equilibrio se desplace a la formación del ácido y se elimine de la atmósfera por sedimentación seca. (Harrison *et al.*, 1983, Shooter *et al.*, 2002).



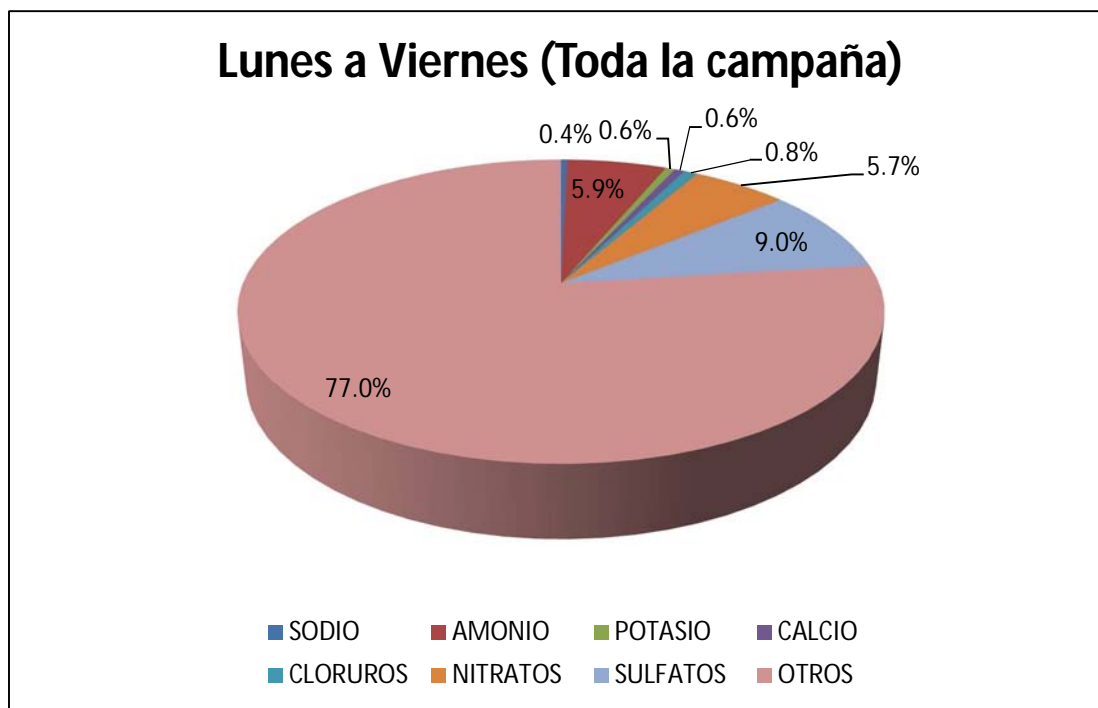
Gráfica 5. Concentración promedio de los diferentes aniones durante toda la campaña.

Las **Gráficas 6, 7 y 8** muestran el porcentaje de cada ion analizado con respecto a la masa total de partículas. En la **Gráfica 6**, se observa que el *sulfato* es el ion que mayor contribución tiene de todos los analitos, con un 8.9 % seguido del *amonio* y *nitrate* cuyos porcentajes son 5.8 y 5.4 %, respectivamente, lo que indica que son las especies mayoritarias de los aerosoles formados en la atmósfera del sitio de muestreo. Para el resto de cationes y aniones los porcentajes fueron más pequeños. Los porcentajes de los iones analizados conjuntamente no superaron el 30 %, lo cual indica que en su mayoría los compuestos presentes en las partículas atmosféricas del sitio de muestreo pueden

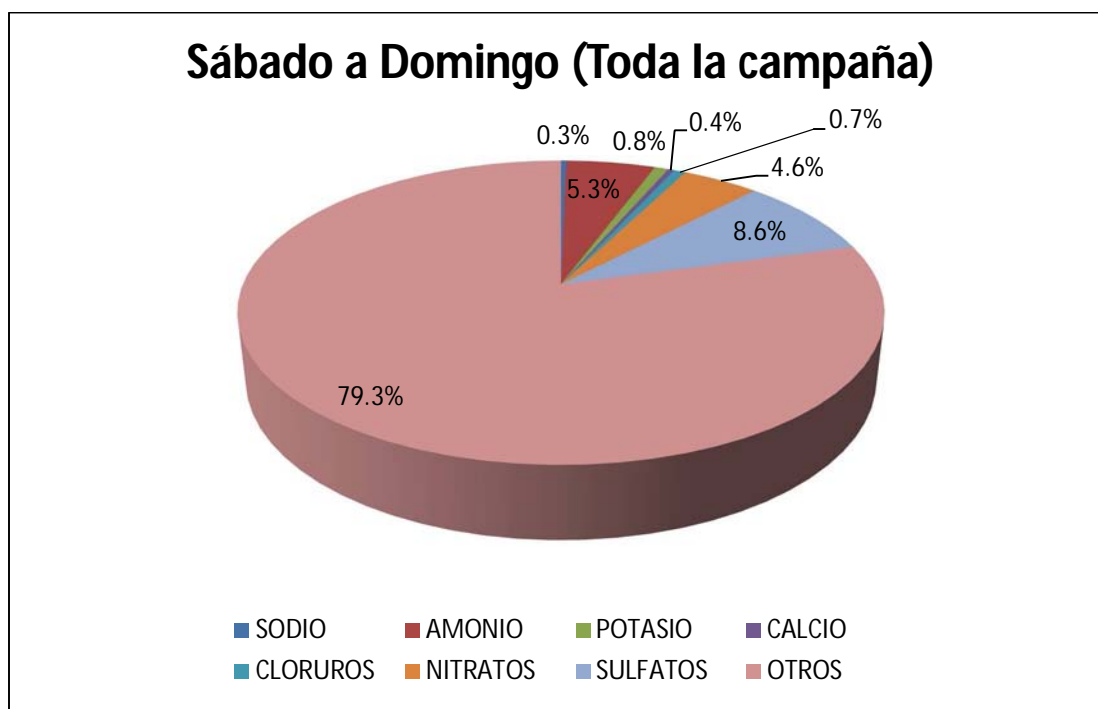
ser de tipo orgánico (Salcedo *et al.*, 2006). Las **Gráficas 7 y 8** muestran el porcentaje de contribución de los iones analizados en días hábiles (lunes a viernes) y durante el fin de semana (sábado, domingo y días festivos). Observándose que el sulfato durante los días hábiles contribuye en un 9.0 % mientras que en fin de semana disminuye su contribución a 8.6 %, para amonio fue de 5.9 a 5.3% y para nitrato fue de 5.7 a 4.6 %, respectivamente. Lo que nos permite inferir que a pesar de ser una zona escolar y que durante los fines de semana no hay actividades, las concentraciones de estos iones no disminuyen de manera considerable, lo cual nos hace pensar que estos analitos son transportados al sitio de muestreo de diversas zonas.



**Gráfica 6. Porcentajes de los diferentes iones con respecto a la concentración total de partículas para toda la campaña.**



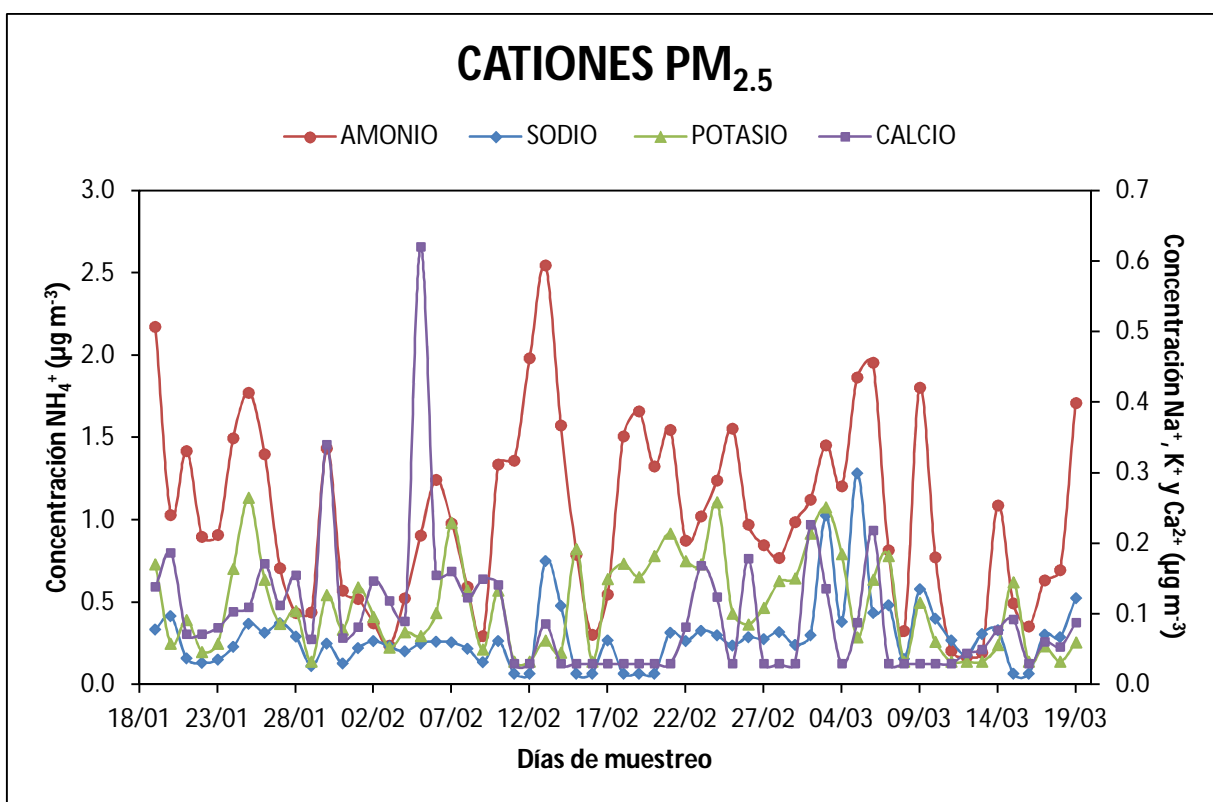
Gráfica 7. Porcentajes de los diferentes iones con respecto a la concentración total de partículas (lunes a viernes).



Gráfica 8. Porcentajes de los diferentes iones con respecto a la concentración total de partículas (sábado y domingo).

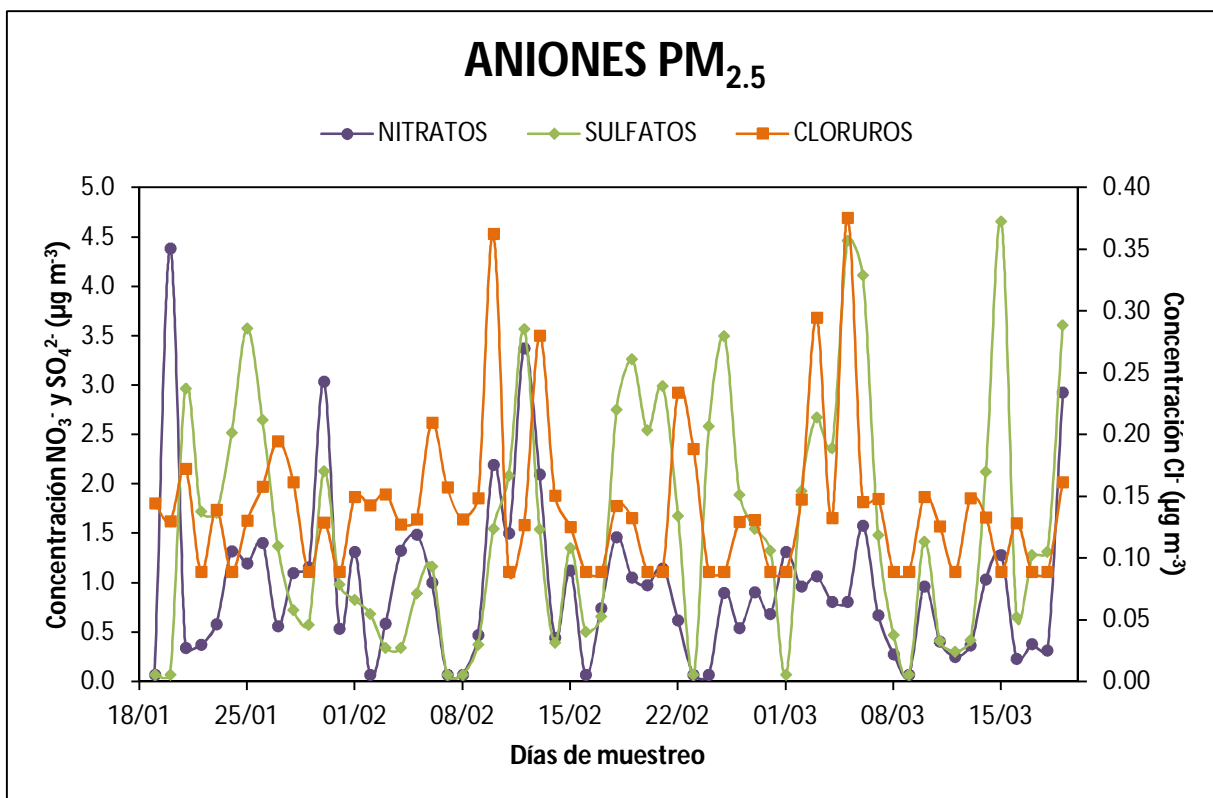
Para entender mejor el comportamiento de los iones durante toda la campaña, se realizaron gráficas de concentración total de cada ion por día de muestreo. En la **Gráfica 9** se muestra la serie de tiempo correspondiente a cationes, observándose que el *amonio* fue el más abundante con un máximo de  $2.55 \mu\text{g m}^{-3}$  el 14 de febrero, el cual concuerda con uno de los máximos obtenidos en concentración de las partículas  $\text{PM}_{2.5}$  (**Gráfica 1**), posteriormente los cationes menos abundantes son *sodio*, *potasio* y *calcio* cuyos máximos son 0.30, 0.27 y  $0.34 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente.

Con respecto al comportamiento de los aniones *cloro*, *nitrate* y *sulfato* durante toda la campaña, la **Gráfica 10** muestra que los más abundantes son el *sulfato* y *nitrate* con máximos de  $4.66$  y  $4.39 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente mientras que el *cloruro* es el menos abundante, con un máximo de  $0.38 \mu\text{g m}^{-3}$ .



**Gráfica 9.** Concentración total de cationes durante toda la campaña de muestreo.<sup>3</sup>

<sup>3</sup> La concentración de los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  referidos en la escala derecha, el ión  $\text{NH}_4^+$  referido a la escala izquierda de la **gráfica 9**.

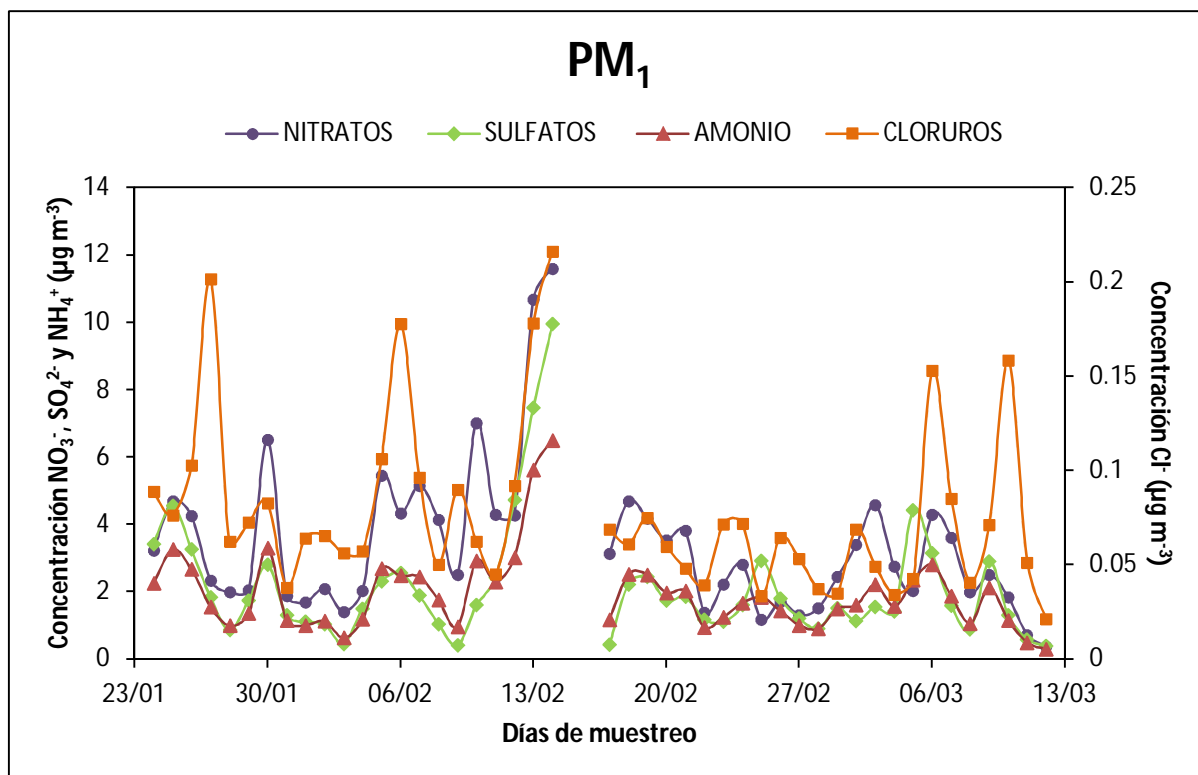


Gráfica 10. Concentración total de aniones durante toda la campaña de muestreo.<sup>4</sup>

### 5.3 MiniVol y ACSM (PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>).

Durante la campaña se instalaron simultáneamente tanto el MiniVol como el ACSM, para el análisis de material particulado PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> respectivamente. Como se puede observar en la **Gráfica 11**, los iones más abundantes son *nitrato*, *sulfato* y *amonio* teniendo un máximo de 11.59, 9.95 y 6.49 µg m<sup>-3</sup>, respectivamente, este valor se observa el día 14 de febrero y como se había comentado anteriormente es un día con mayor actividad al ser una fecha especial. Como ion minoritario se tiene al *cloruro*, cuyo máximo es de 0.22 µg m<sup>-3</sup>.

<sup>4</sup> La concentración de los iones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> referidos en la escala izquierda, el ión Cl<sup>-</sup> referido a la escala derecha de la **gráfica 10**.

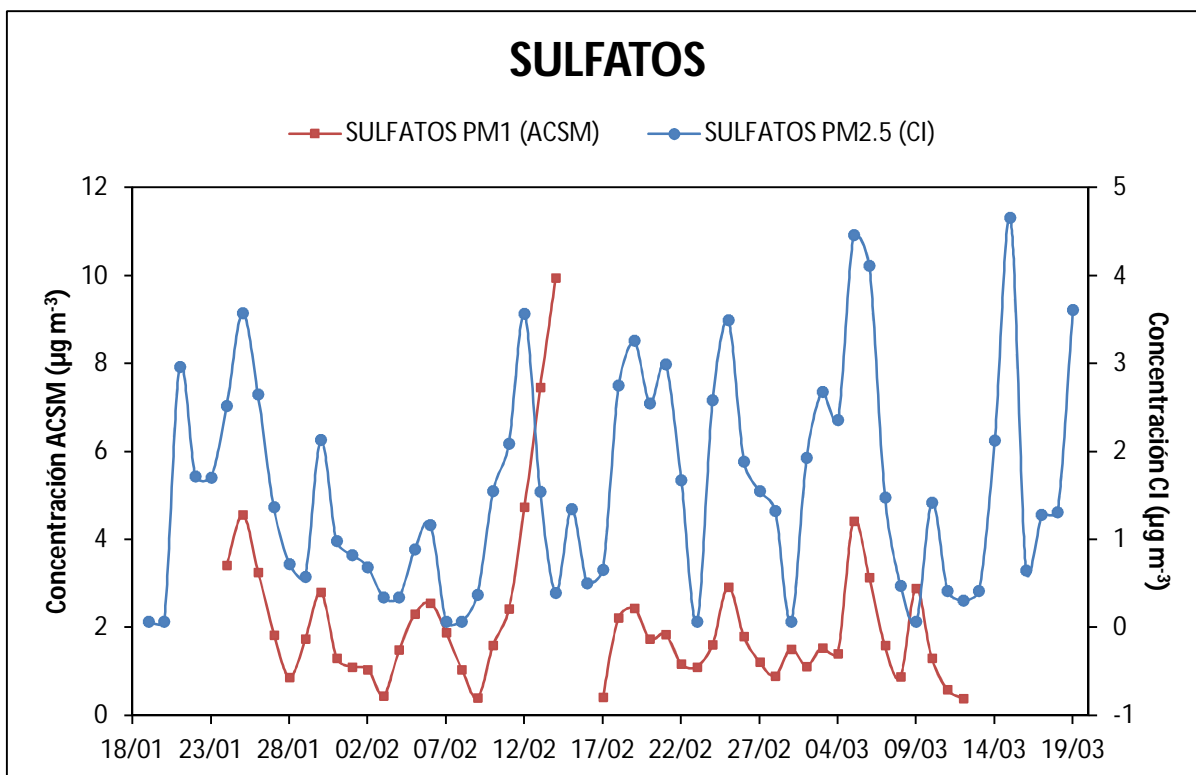


Gráfica 11. Concentración total de iones durante toda la campaña de muestreo (ACSM).<sup>5</sup>

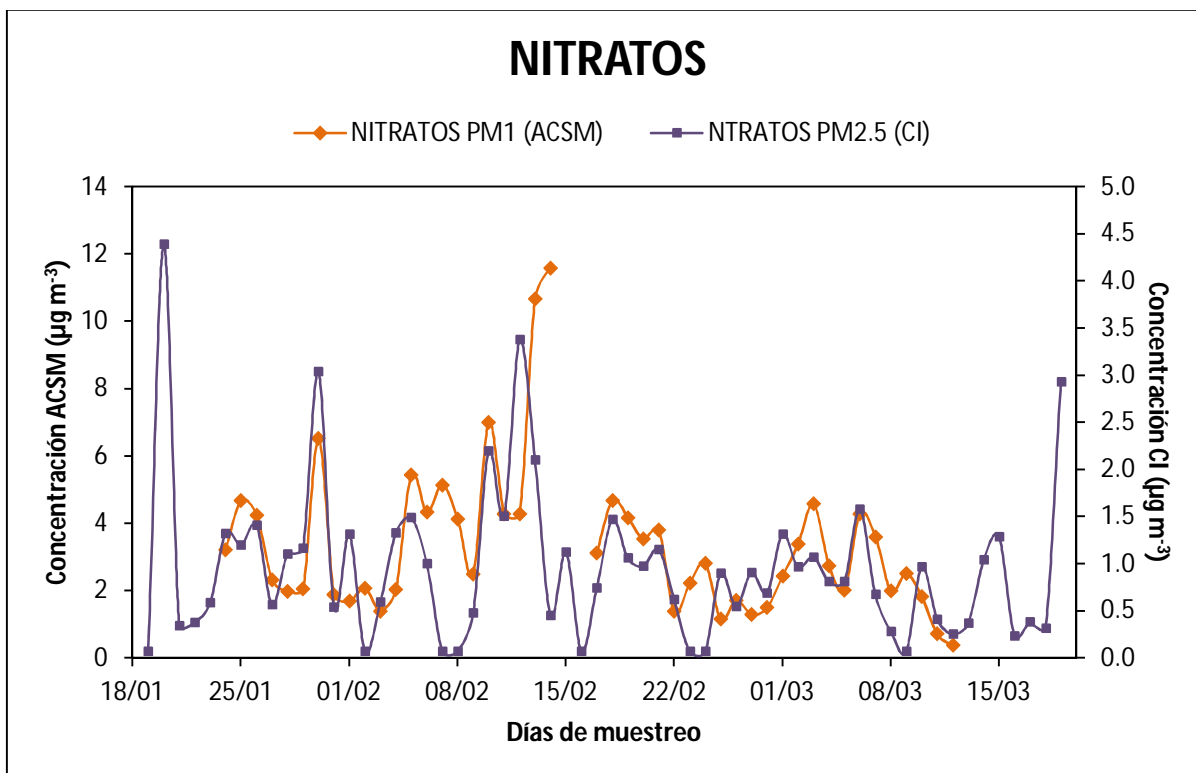
Las **Gráficas 12 y 13** que corresponden a series de tiempo, se realizaron con la finalidad de comparar la tendencia obtenida por los equipos de medición. Representan la concentración total de los iones *sulfato* y *nitrato* durante toda la campaña de muestreo, confrontando los resultados obtenidos con el ACSM y el cromatógrafo de iones los cuales muestran la misma tendencia entre una curva y otra. Como se observa se tienen dos modos, el fino ( $PM_1$ ) y partículas  $PM_{2.5}$ , las partículas finas son el resultado de la condensación de los componentes secundarios de aerosol en fase gaseosa, mientras que las otras partículas pueden atribuirse a procesos mecánicos o bien a reacciones en fase acuosa (Moya *et al.*, 2004).

<sup>5</sup> La concentración de los iones  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $NH_4^+$  referidos en la escala izquierda, el ión  $Cl^-$  referido a la escala derecha de la **gráfica 11**.

Los días 15 y 16 de febrero no se tienen datos del ACSM.



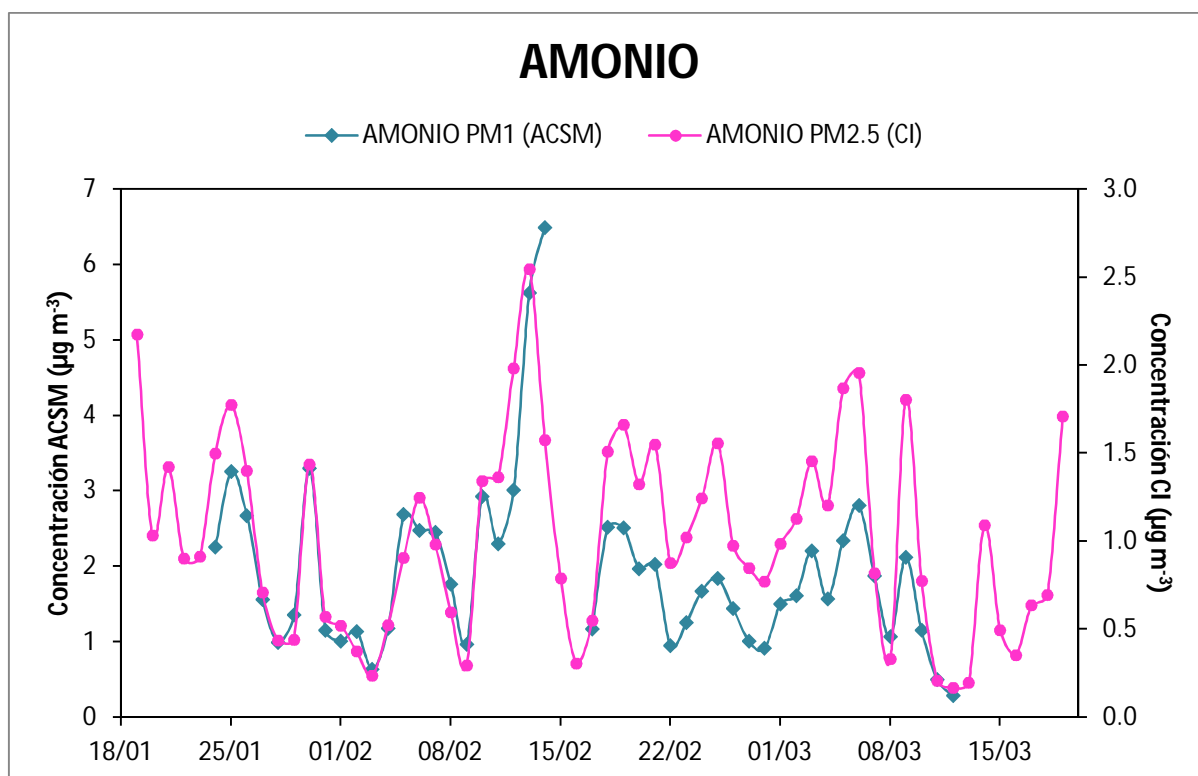
Gráfica 12. Líneas de tiempo sulfatos ACSM y Cromatógrafo de iones (CI).



Gráfica 13. Líneas de tiempo nitratos ACSM y Cromatógrafo de iones (CI).



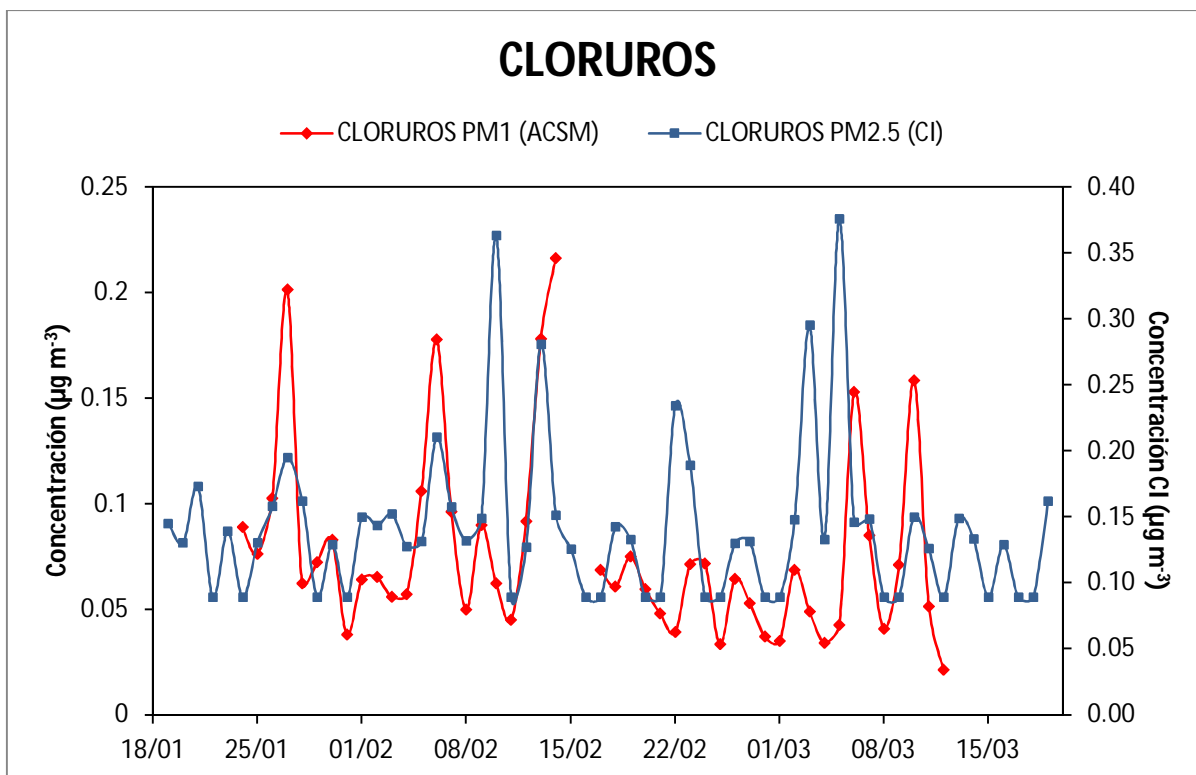
Tanto para el sulfato como para el nitrato, la vía de formación más importante es la que conlleva la oxidación de sus precursores  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  respectivamente, la cual ocurre en fase gaseosa por adición de radicales  $\text{OH}^\cdot$ , el cual se forma predominantemente por reacciones fotoquímicas ocurridas en la atmósfera. En el caso del nitrato, también surge a partir de la reacción en fase gaseosa de los óxidos de nitrógeno con el ozono, generando el radical, sin embargo, éste es inestable debido a la fotólisis. Con respecto a las reacciones en fase líquida ocurren por la facilidad de los precursores a disociarse en micro-partículas líquidas, generando por esta vía los ácidos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$ .



Gráfica 14. Líneas de tiempo amonio ACSM y Cromatógrafo de iones (CI).

La presencia abundante de  $\text{NH}_3$  en la atmósfera genera reacciones de neutralización, ocasionando la formación de *amonio*. Como se observa en la **Gráfica 14** al tener mayores concentraciones en las partículas finas de *sulfato* y *nitrato* se espera que las concentraciones de *amonio* en este modo sean mayores que con respecto a las partículas  $\text{PM}_{2.5}$ . El *sulfato*, así como el *amonio*, se

encuentran en mayor proporción en las partículas finas ya que el ácido sulfúrico es de los pocos gases que se condensa y forma nuevas partículas que no crecen más allá de  $1 \mu\text{m}$ , el *amonio* frecuentemente se encuentra en partículas que contienen *sulfatos* las cuales se encuentran en esta fracción.



Gráfica 15. Líneas de tiempo cloruro ACSM y Cromatógrafo de iones (CI).

Finalmente, con respecto al ion *cloruro* (**Gráfica 15**), uno de los menos abundantes dentro de los dos modos de partícula presenta concentraciones máximas de  $0.38$  y  $0.22 \mu\text{g m}^{-3}$  en  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_1$ , respectivamente. Este ion generalmente es asociado a los iones *calcio*, *sodio* y *potasio* los cuales provienen de procesos mecánicos, es decir, la resuspensión de polvo de los suelos o el transporte del mismo desde otros puntos diferentes al sitio de muestreo, lo que generan un aumento de concentración en partículas de modo grueso. Mientras

que, en el modo fino, se debe principalmente a la quema de biomasa cercana al sitio de muestreo.

Una consideración en la diferencia entre las concentraciones obtenidas de los iones analizados tanto por el cromatógrafo de iones y el ACSM, radica en la calibración del ACSM. Al ser un equipo de nueva generación se está conociendo su modo de operación, dentro de este trabajo sólo se verificó la tendencia entre una serie de tiempo y otra comparando ambos equipos. Observando que en ambos casos las concentraciones altas coincidieran en los mismos días en que se realizó el muestreo.

#### 5.4 BALANCE IÓNICO.

El estudio del balance iónico se realizó con el objetivo de conocer la naturaleza ácida o básica de la atmósfera, es decir, si hay una mayor concentración de aniones, se incrementa la acidez, lo que conduce a daños en la salud de los ecosistemas, contaminación de cuerpos de agua y deterioro en construcciones, etc. (Moya *et al.*, 2003).

En el balance iónico se utilizó la expresión matemática de neutralidad para los iones (Moya *et al.*, 2003):

$$\sum(v_a n_a - v_c n_c) = 0 \quad (\text{Ecuación. 33})$$

Despejando se tiene:

$$\sum(v_a n_a) = \sum(v_c n_c) \quad (\text{Ecuación. 34})$$

Donde  $v$  es la carga del ion,  $n$  el número de moles mientras que los subíndices  $a$  y  $c$  se refieren a aniones y cationes respectivamente.

De acuerdo con la literatura la reacción dominante en las partículas se da entre el  $\text{SO}_4^{2-}$  y el  $\text{NH}_4^+$  (Vega *et al.*, 2007), los cuales en el presente estudio fueron los

de mayor concentración. Para evaluar si el caso en estudio es rico en amoníaco (atmósfera no ácida) o pobre en amoníaco (atmósfera ácida), se debe evaluar la relación molar entre el amoníaco total/sulfato total (AT/ST). De acuerdo a la teoría, si la relación molar  $AT/ST < 2$  entonces se define una atmósfera pobre en amoníaco. Por el contrario, si la relación molar  $AT/ST > 2$  entonces se define como un medio ambiente rico en amoníaco (Seinfeld y Pandis, 1998).

En casos específicos, si la relación molar AT/ST es:

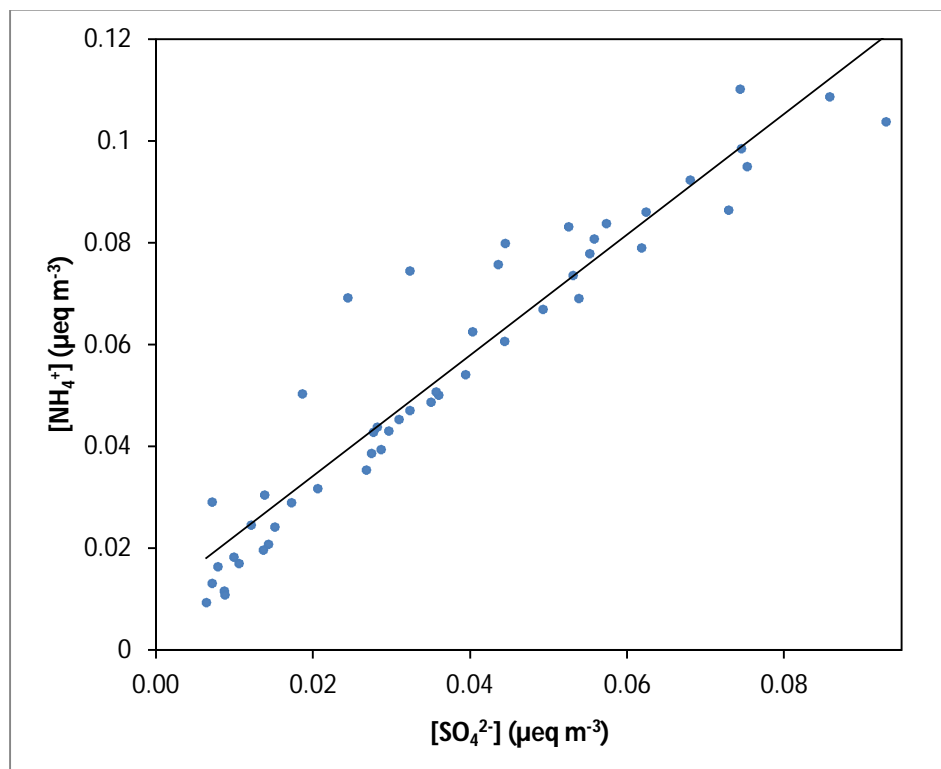
1. Menor o igual a 0.5, las partículas de aerosol existen primordialmente como soluciones de  $H_2SO_4$ .
2. Entre 0.5 – 1.25, el componente dominante en el sistema es  $NH_4HSO_4(s)$  (o una solución de  $NH_4^+$  y  $HSO_4^-$ ).
3. Entre 1.25 – 1.5, encontrándose  $NH_4HSO_4(s)$  y  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  (letovicita), o una solución con los iones correspondientes coexistiendo en el sistema.
4. Igual a 1.5, el sistema consiste exclusivamente de  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  (letovicita) o una solución con sus iones correspondientes.
5. Igual a 2, todo el amonio es completamente neutralizado con el sulfato presente, y por lo tanto, el componente predominante en el sistema es  $(NH_4)_2SO_4(s)$  o una solución de los iones correspondientes.

Posteriormente también se realizó un balance iónico entre la suma de los cationes analizados ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) y la suma de los aniones  $NO_3^-$  y  $SO_4^{2-}$  ya que existe una asociación entre los mismos.

#### 5.4.1 BALANCE IÓNICO CROMATOGRFÍA DE IONES.

La **Gráfica 16** muestra la relación entre los iones  $NH_4^+$  y  $SO_4^{2-}$ , encontrándose que el ambiente en Ciudad Universitaria se puede considerar neutro, debido a que el coeficiente de correlación entre ellos fue de 0.95. El coeficiente de determinación (que es el cuadrado de R) fue de 0.91, lo que indica que el 91 % de los datos de una de las variables es explicado por la otra.

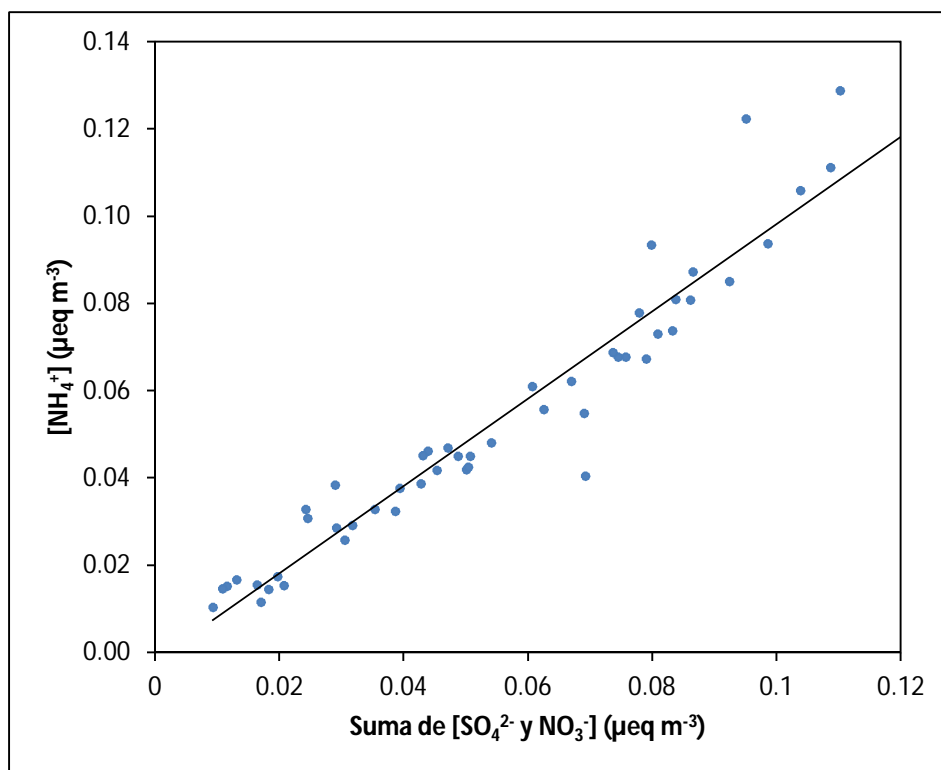
La pendiente obtenida en este sistema evaluado fue de 1.19, lo que indica que en el sistema existe la presencia dominante de  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (s) o  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{HSO}_4^-$  en solución, ya que la relación entre estos iones está entre (0.5 – 1.25) (Moya *et al.*, 2003).



Gráfica 16. Razón molar de los iones  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  durante la campaña.

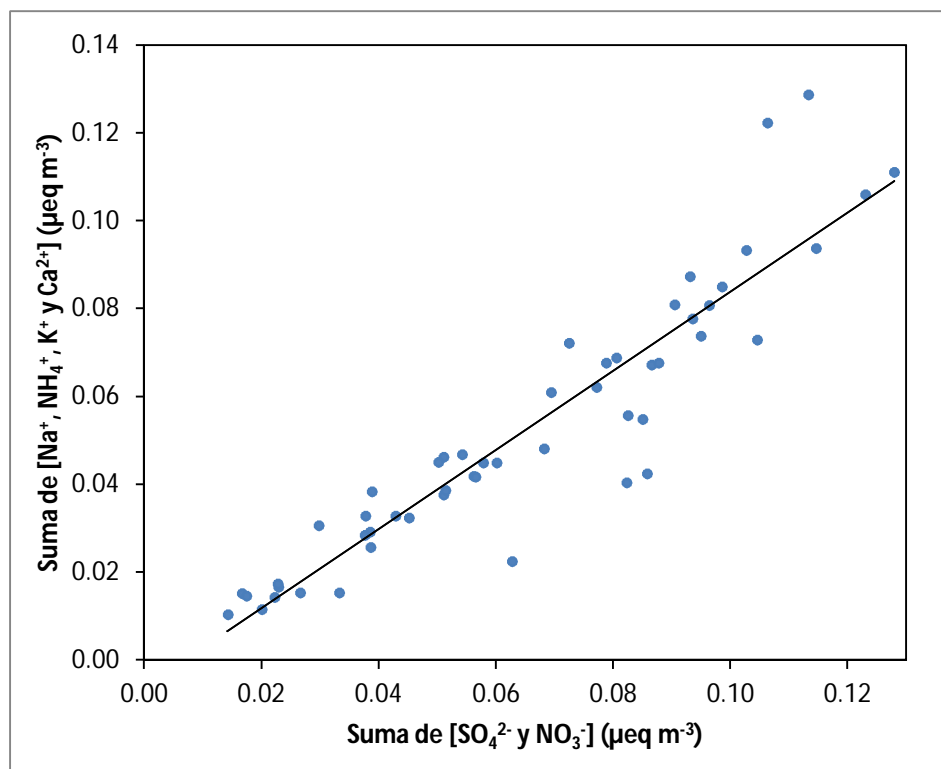
Independientemente de que el  $\text{NH}_4^+$  sea vinculado directamente con el  $\text{SO}_4^{2-}$ , se sabe que existe también presencia de algunos compuestos relacionados con el  $\text{NO}_3^-$ . En la **Gráfica 17**, se encuentra la relación de la suma de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  con el catión de mayor interés. Observándose que el coeficiente de correlación aumenta de 0.95 a 0.96 y la pendiente del sistema en este caso es de 1.00, indicando que existe una neutralización ligera por parte del anión  $\text{NO}_3^-$  al  $\text{NH}_4^+$  presente en la atmósfera. Teniendo en cuenta la posible presencia de

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  en concentraciones bajas, debido a que este producto es inestable termodinámicamente y tiende a generar nuevamente  $\text{HNO}_3$  que es más estable.



Gráfica 17. Balance iónico entre  $\text{NH}_4^+$  y la suma de los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ .

La **Gráfica 18** muestra la relación entre la suma de todos los cationes analizados en la campaña ( $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) y la suma de los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ , obteniéndose un coeficiente de correlación de 0.93 y una pendiente de 0.90, el cual es cercano a la unidad, lo que indica que la presencia de estos cationes puede ser relacionada con compuestos que incluyan  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ . El coeficiente de determinación es de 0.87, indicando que el 87 % de los datos tiene relación con los otros evaluados en el balance iónico.

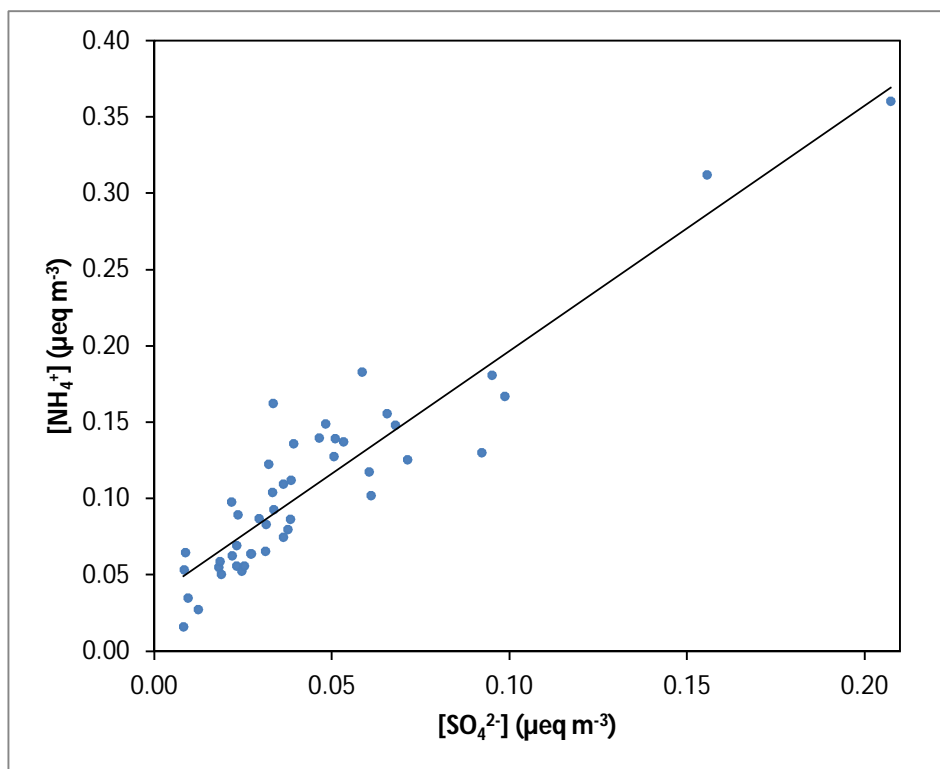


Gráfica 18. Balance iónico entre cationes y aniones analizados durante la campaña.

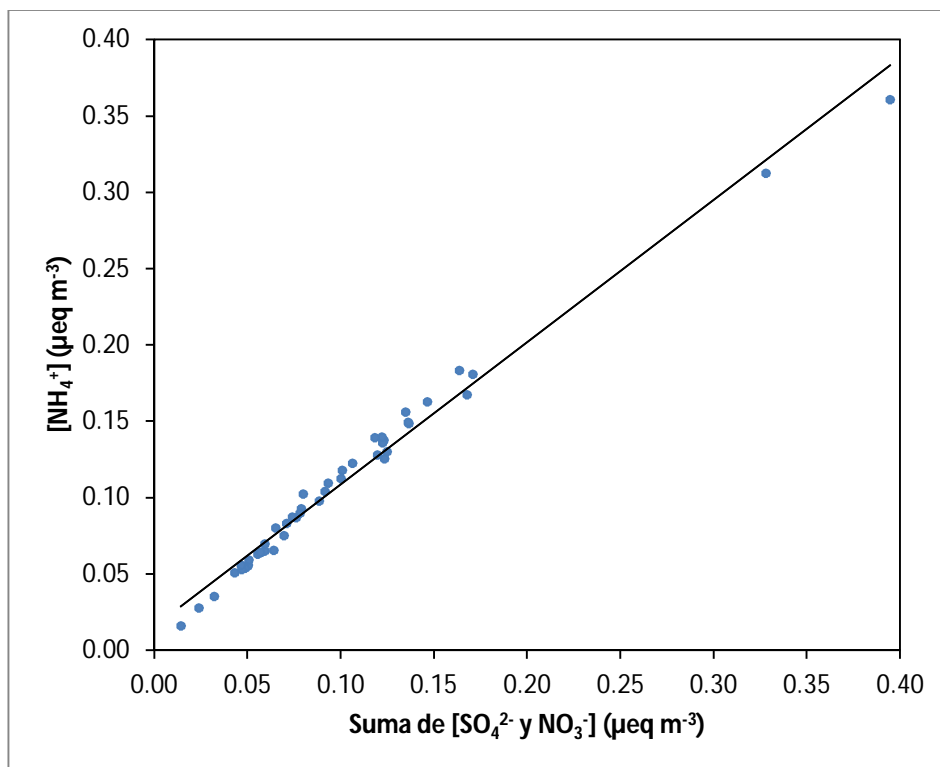
#### 5.4.2 BALANCE IÓNICO ACSM.

Con respecto a las partículas PM<sub>1</sub>, la relación que se muestra en la **Gráfica 19** entre los iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> genera un coeficiente de correlación de 0.92 se puede considerar un sistema neutro. La pendiente que representa esta relación es de 1.61, indica que todo el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> neutraliza el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, formando (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o teniendo a sus precursores en solución (Moya *et al.*, 2003).

La **Gráfica 20** describe la neutralización entre las especies NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y la suma de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Generando una mejor correlación entre las especies de 0.99, lo que indica que existe una neutralización completa de los iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> por parte del NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Este tamaño de partícula está mayormente asociado al resultado de la condensación de los aerosoles secundarios producidos en la fase gaseosa, producidos por SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>.



Gráfica 19. Razón molar de los iones  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  durante la campaña.



Gráfica 20. Balance iónico entre  $\text{NH}_4^+$  y la suma de los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ .



## 6 CONCLUSIONES.

En el desarrollo de este estudio, las mediciones del material particulado  $PM_{2.5}$  colectados en Ciudad Universitaria durante enero a marzo del 2015, muestran una concentración promedio de  $18.5 \mu\text{g m}^{-3}$  durante toda la campaña, siendo un poco mayor a lo reportado entre los años 2004 y 2009 de  $15 \mu\text{g m}^{-3}$ . Este valor no rebasa lo establecido por la Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2014, la cual indica los límites de exposición al material particulado  $PM_{2.5}$  (**Tabla 12**), aunque dentro de los análisis se encuentra un valor que rebasa este promedio, el 14 de febrero al ser un día festivo tuvo un máximo de  $50.5 \mu\text{g m}^{-3}$ , debido a la alta actividad vehicular y mayor movimiento en la Ciudad de México.

Tabla 12. Límites de exposición a  $PM_{2.5}$  (NORMA OFICIAL MEXICANA).

NORMA	NOM-025-SSA1-2014
LÍMITE 24 hrs	$45 \mu\text{g m}^{-3}$
LÍMITE ANUAL	$12 \mu\text{g m}^{-3}$

El análisis de iones, permitió notar que los iones más abundantes fueron *sulfato*, *amonio* y *nitrato* mientras que el menos abundante fue el *sodio*. Con respecto a la masa total del material particulado colectado, se tiene que el *sulfato* ocupa un 8.9 % mientras que para el *amonio* y *nitrato* se tienen valores de 5.8 y 5.4 % respectivamente. Los porcentajes de los iones analizados conjuntamente no superaron el 30 %, lo cual indica que en su mayoría los compuestos presentes en las partículas atmosféricas del sitio de muestreo pueden ser de tipo orgánico (Salcedo *et al.*, 2006). Tanto el *sulfato* como el *nitrato* son producto de reacciones secundarias que ocurren en la atmósfera a partir del  $SO_2$  y  $NO_x$  emitidos por actividades industriales y de transporte, con respecto a la formación del *amonio* se debe principalmente por la neutralización de *sulfato* y *nitrato* atmosféricos generando aerosoles secundarios como  $(NH_4)_2SO_4$  y  $NH_4NO_3$ , esto debido a que existe una concentración abundante de amoniaco en la atmósfera que proviene de descomposición de plantas, animales y materia orgánica, emisiones vehiculares,

## CONCLUSIONES

---

industria de fertilizantes, la quema de biomasa, los rellenos sanitarios y plantas de tratamiento de aguas.

Con respecto a la fuente de los iones minoritarios (sodio, potasio, calcio y cloruro) tienen una influencia marcada en su concentración por procesos mecánicos, es decir, la resuspensión de polvo de los suelos. Además de que en las cercanías del sitio de muestreo había actividad de construcción lo que incrementa la concentración de estos iones debido al transporte del material particulado desde estos sitios.

Comparando los resultados en  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$ , se hace notorio el predominio de estas partículas, los cuales son aerosoles típicos de las zonas urbanas. Esto debido a que tienen diferentes procesos de emisión y formación, las partículas finas son el resultado de la condensación de los componentes secundarios de aerosol en fase gaseosa, mientras que las otras partículas pueden atribuirse a procesos mecánicos o bien a reacciones en fase acuosa. Como se pudo observar comparando las líneas de tiempo las tendencias son similares entre los promedios diarios del ACSM acoplados a el tiempo de resolución del MiniVol (12:20 p.m. hasta las 11:50 a.m. del día siguiente) lo que nos permite inferir que el comportamiento de máximos y mínimos obtenidos a lo largo de la campaña entre ambos análisis concuerdan.

En ambos modos se tienen como iones predominantes al *sulfato*, *amonio* y *nitrate*. En este estudio el análisis para  $PM_{2.5}$  con respecto a los iones *sulfato* y *nitrate* tiene una máxima de 4.66 y 4.39  $\mu\text{g m}^{-3}$  respectivamente, en este tamaño se debe su presencia a las reacciones que ocurren en fase líquida por la facilidad de los precursores ( $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ ) a disociarse en micro-partículas líquidas, generando por esta vía los ácidos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$ . Con respecto al amonio en  $PM_{2.5}$  se tiene un máximo de 2.55  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

De acuerdo al balance iónico realizado para el modo fino y grueso, se puede observar que la atmósfera es neutra, lo que permite concluir que la calidad de aire es buena ya que presenta un equilibrio entre la cantidad de aniones y los cationes.

## CONCLUSIONES

---

Basados en los análisis de las razones molares entre *amonio/sulfato* se concluyó que en el material particulado  $PM_{2.5}$  existe la presencia dominante de  $NH_4HSO_4 (s)$  o  $NH_4^+$  y  $HSO_4^-$  en solución, ya que la relación entre estos iones está entre (0.5 – 1.25). Mientras que para  $PM_1$  indica que todo el  $NH_4^+$  neutraliza el  $SO_4^{2-}$ , formando  $(NH_4)_2SO_4$  o teniendo a sus precursores en solución.

## 7 REFERENCIAS

### NORMAS

6. NOM-025-SSA1-2014, Valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en el aire ambiente y criterios para su evaluación.

### ARTÍCULOS

7. Aiken, A.C., Salcedo, D., Cubison, M.J., Huffman, J.A., DeCarlo, P.F., Ulbrich, I.M., Docherty, K.S., Sueper, D., Kimmel, J.R., Worsnop, D.R., Trimborn, A., Northway, M., Stone, E.A., Schauer, J.J., Volkamer, R., Fortner, E., de Foy, B., Wang, J., Laskin, A., Shutthanandan, V., Zheng, J., Zhang, R., Gaffney, J., Marley, N.A., Paredes-Miranda, G., Arnott, W. P., Molina, L. T., Sosa, G., Jimenez, J. L. (2009). Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high-resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) – Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **9**, 8377–8427.
8. Baumgardner D, Grutter M, Allan J, Ochoa C, Rappenglueck B, L. M. Russell, Arnott P. (2009). Physical and chemical properties of the regional mixed layer of Mexico's Megapolis, *Atmospheric Chemistry and Physics*. **9**, 5711–5727.
9. Chow J. C., Watson J. G., Edgerton S. A., Vega E., (2002): Chemical composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in Mexico City during winter 1997. *The Science of the Total Environment*. **287**, 177-201.
10. Chow J.C. (1995): Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. *Critical Review. J. Air & Waste Manage. Assoc.* **45**, 320.
11. Gebhart K.A., Malm W.C. (1994). Examination of the effects of sulfate acidity and relative humidity on light scattering at Shenandoah National Park. *Atmospheric Environment*. **28**, 841 - 849.

12. Gutiérrez-Castillo M.E., Olivos-Ortiz M., De Vizcaya-Ruiz A., Cebrián M.E., (2005): Chemical characterization of extractable water soluble matter associated with PM<sub>10</sub> from Mexico City during 2000. *Chemosphere*. **61**. 701 – 710.
13. Harrison R. M., Plo C. A., (1983): Major ion composition and chemical associations of inorganic aerosols. *Environmental Science & Technology*. **17**. 169 – 174.
14. John W., Wall S.M., Ondo J.L., Winklmayr W. (1990). Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol. *Atmospheric Environment*. **24A**. 2349 - 2359.
15. Marple, V. A., Rubow, K. L., Behm, S. M. 1991. A microorifice uniform deposit impactor (MOUDI): Description, calibration, and use. *J. Aerosol Sci.*, **14**, 434 – 446.
16. Moya M., Castro T., Zepeda M., Báez A., (2003): Characterization of size-differentiated inorganic composition of aerosol in Mexico City. *Atmospheric Environment*. **37**. 3581 - 3591.
17. Moya M., Grutter M., Báez A., (2004): Diurnal variability of size-differentiated inorganic aerosol and their gas-phase precursors during January and February of 2003 near downtown Mexico City. *Atmospheric Environment*. **38**. 5651 - 5661.
18. Mugica V., Ortiz E., Molina L., De Vizcaya-Ruiz A., Nebot A., Quintana R., Aguilar J., Alcántara E., (2009): PM composition and source reconciliation in Mexico City. *Atmospheric Environment*. **43**. 5068 – 5074.
19. Ochoa C, Baumgardner D, Grutter M, Allan J, Fast J, Rappenglueck B. (2012). Physical and chemical properties of the regional mixed layer of Mexico's Megapolis Part II: evaluation of measured and modeled trace gases and particle size distributions. *Atmospheric Chemistry Physics*. **12**. 10161–10179.
20. Querol X., Pey J., Minguillón M. C., Pérez N., Alastuey A., Viana M., Moreno T., Bernabé R. M., Blanco S., Cárdenas B., Vega E., Sosa G., Escalona S., Ruiz H., Artíñano B., (2008): PM speciation and sources in

- Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **8**. 111 – 128.
21. Salcedo D., Onasch T. B., Dzepina K., Canagaratna M. R., Zhang Q., Huffman J. A., DeCarlo P. F., Jayne J. T., Mortimer P., Worsnop D. R., Kolb C. E., Johnson K. S., Zuberi B., Marr L. C., Volkamer R., Molina L. T., Molina M., Cardenas B., Bernabe R. M., Marquez C., Gaffney J. S., Marley N. A., Laskin A., Shutthanandan V., Xie, W. Y., Brune, R., Leshner, T., Shirley, Jimenez J. L. (2006). "Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass spectrometry: results from the CENICA Supersite". *Atmospheric Chemistry and Physics*. **6**. 925–946.
22. Shooter D., Wang H. (2002). Coarse-fine and day-night differences of water-soluble ions in atmospheric aerosols collected in Christchurch and Auckland, New Zealand. *Atmospheric Environment*. **36**. 3519 - 3529.
23. Yao X., Chan C. K., Fang M., Cadle S., Chan T., Mulawa P., He K., Ye B., (2002): The water-soluble ionic composition of PM<sub>2.5</sub> in Shanghai and Beijing, China. *Atmospheric Environment*. **36**. 4223 – 4234.

### TESIS CONSULTADAS

- ALVAREZ OSPINA, Harry: "Calidad del aire en una región cafetalera, Pacho Viejo, Veracruz", México, 2009. Tesis de Maestría en Ciencias, UNAM, Posgrado en Ciencias Químicas.
- GARCIA YEE, José Santos: "Composición química de partículas atmosféricas al noreste de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México: marzo 2006", México, 2009. Tesis de Maestría en Ciencias, UNAM, Posgrado en Ciencias de la Tierra.
- REVUELTA MENÉNDEZ, Aránzazu: "Estudio de compuestos secundarios inorgánicos del aerosol en atmósfera urbana: evolución temporal y caracterización de episodios", Madrid, 2013. Tesis Doctoral, Universidad

Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Físicas, Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I.

- RODRIGUEZ PAREDES, Rosalba: “Determinación de iones inorgánicos en aerosoles, menores o iguales a 10 micras (PM<sub>10</sub>)”, México, 2007. Tesis de Licenciatura en Química, UNAM, Facultad de Química.

## LIBROS

- Bair, Colin., *Química Ambiental*. 2ª edición. España: Editorial Reverté, 2001.
- Brimblecombe, Peter., Maynard R. L., *The Urban Atmosphere and Its Effects*. Londres: Imperial College Press, 2001.
- Chow, C. J. y Watson, J. G. 1999. Ion chromatography in elemental analysis of airborne particles in: elemental analysis of airborne particles. Sheldon Landsberger y Marsha Cretchman. *Gordon and Brach Science Publishers*. Amsterdam, Holanda.
- Environmental Protection Agency (1996), “Sampling of Ambient Air for Total Suspended Particulate Matter (SPM)”. Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air”. EPA/625/R-96/010A.
- Environmental Protection Agency (2009), “Integrated Science Assessment for Particulate Matter”. EPA/600/R-08/139F.
- Harrison, Roy M., Van Grieken, René., *Atmospheric Particles Vol. 5*. Londres: Editorial John Wiley & Sons. 1998.
- Ion Chromatography Sistem. Operator’s Manual. Model ICS-1500. DIONEX Corporation. USA. 2005.
- Jacobson, Mark Z., *Atmospheric pollution: History, science and regulation*. Londres: Editorial Press Syndicate of the University of Cambridge, 2002.
- Laitinen, Herbert A., Harris, Walter E., *Análisis químico*. España: Editorial Reverté, 1982.

- Mészáros E. (1999) *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiado.
- MiniVol TAS (Tactical Air Sampler). Operation manual. Airmetrics. USA.
- Morales, Raúl G. E., *Contaminación atmosférica urbana: Episodios críticos de contaminación ambiental en la ciudad de Santiago*. Santiago de Chile: Editorial Universitaria, 2006, 107 – 127.
- Puigcerver, Manuel., Carrascal, D. M., *El medio atmosférico: meteorología y contaminación*. España: Edicions Universitat Barcelona, 2008.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. New York: Editorial John Wiley & Sons. 1998.
- Seinfeld, John H., *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. USA; Editorial John Wiley & Sons*. 1986.
- Skoog, Douglas A., West, Donald M., Holler, James F., *Fundamentos de química analítica*. 4ª edición. Volumen 2. España: Editorial Reverté, 2001.
- Sogorb, Miguel A., Vilanova, Eugenio, *Técnicas analíticas de contaminantes químicos: aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias*. España: Ediciones Díaz de Santos, 2004.
- Turco, R. *Earth under siege: from air pollution to global change*. New York: Editorial Oxford University. 2002.
- Wayne, Richard P., *Chemistry of Atmospheres*. 2ª edición. USA: Editorial Clarendon Press Oxford. 1995.