



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ANÁLISIS DE MERCURIO EN AEROSOLAS ATMOSFÉRICOS DE UNA ZONA  
URBANA Y UNA SEMI-RURAL**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

**Químico MARTÍN RANGEL GARCÍA**

Tutor: Dra. Rocío García Martínez  
Centro de Ciencias de la Atmósfera  
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

Ciudad Universitaria, Cd. Mx. , Junio, 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ANÁLISIS DE MERCURIO EN AEROSOLES ATMOSFÉRICOS DE UNA ZONA  
URBANA Y UNA SEMI-RURAL**

**TESIS**  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

**Químico MARTÍN RANGEL GARCÍA**



Ciudad de México, México. Junio, 2017

## JURADO

PRESIDENTE Dra. María del Carmen Durán Domínguez

VOCAL Dra. Martha Patricia García Camacho

VOCAL Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez

VOCAL Dra. Águeda Elena Cenicerros Gómez

SECRETARIO Dr. Óscar Augusto Peralta Rosales

Tutor principal

Dra. Rocío García Martínez

---

Sustentante

Químico Martín Rangel García

---

## LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ LA EXPERIMENTACIÓN

Laboratorio de aerosoles atmosféricos. Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA).  
Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

## PRESENTACIÓN EN EVENTOS

Rangel-García, M. y García-Martínez, R. Análisis de mercurio en aerosoles atmosféricos de una zona urbana y una semi-rural. *3er Congreso Internacional de Ingeniería Ambiental*. 17 y 18 de marzo de 2016. Guaymas, Sonora, México.

Rangel-García, M. y García-Martínez, R. Evaluación de mercurio en aerosoles atmosféricos de una zona minera y una zona urbana. *Reunión Anual de la Unión Geofísica de México*. Del 30 de octubre al 4 de noviembre de 2016. Puerto Vallarta, Jalisco, México.

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México (*UNAM*) y a su Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por la formación académica brindada.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (*CONACYT*) por la beca de posgrado otorgada bajo el número de becario 583686.

A la Dra. Rocío García Martínez su apoyo, tanto financiero como académico, brindado durante los dos años de maestría.

A los miembros del Comité Evaluador por las observaciones y comentarios realizados para mejorar la versión final del documento. En particular a la Dra. María del Carmen Durán Domínguez por su minuciosa revisión del trabajo.

A la C. Anayeli Álvarez Soto (presidenta municipal de San Joaquín, Querétaro, México), al C. Felipe Camacho Martínez (coordinador de turismo municipal de San Joaquín), y al C. Laurentino Martínez Saldívar y a su esposa "More" (propietarios del Hotel "Mesón Doña Lupe"); por habernos facilitado la colocación del equipo de seguimiento, y el hospedaje durante las etapas de muestreo.

A la Dra. Telma Gloria Castro Romero, directora del Centro de Ciencias de la Atmósfera (*CCA*) de la *UNAM* por habernos facilitado la colocación del equipo de seguimiento durante las etapas de muestreo.

Al Dr. Alejandro H. Ramírez Guzmán, profesor investigador de la Universidad Autónoma de Guerrero, por su apoyo técnico en la realización de los mapas aquí presentados.

Al Ing. Moises López Carrasco por su apoyo para la realización del análisis estadístico de este trabajo, y al Ing. Julio César Ramírez Martínez por su apoyo para la realización del estudio meteorológico.

A mis compañeros de laboratorio quienes hicieron soportables mis arduos días de trabajo. Gracias por todo.

***A mis padres, hermano, primos, tíos, amigos pero sobre todo, a mi pareja.***

Gracias a todos por cada instante vivido, cada momento para recordar, cada momento para olvidar. Sin su apoyo, amistad y amor brindado, jamás habría salido adelante. Por ustedes me enorgullezco de cada paso que doy, y por ustedes quiero llegar a la cima. Agradezco a la vida por ponerlos en mi camino.

**A la Dra. Rocío García Martínez** por todo su apoyo (moral, laboral, económico y académico) quien me impulsó y quien me alentó a cada paso que daba. Por haberme hecho mejor persona cada día en todos los aspectos (profesional, académico y personal). Gracias.

## ***DECLARATORIA***

Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al alcance que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencia a, las obras de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante recursos editoriales convencionales.

---

Químico Martín Rangel García

ÍNDICE	
Glosario .....	i
Índice de Figuras .....	iii
Índice de Tablas .....	v
Resumen .....	1
Abstract .....	2
CAPÍTULO I .....	3
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
1.1. Introducción.....	3
1.2. Objetivos .....	5
1.2.1. Objetivo general.....	5
1.2.2. Objetivos específicos.....	6
1.3. Hipótesis .....	6
1.4. Justificación.....	6
CAPÍTULO II .....	8
2. MARCO TEÓRICO .....	8
2.1. Química ambiental (definición).....	8
2.2. Química atmosférica .....	8
2.3. Aerosoles atmosféricos .....	8
2.3.1. Procesos de formación de aerosoles.....	9
2.3.2. Clasificación de los aerosoles.....	10
2.3.3. Origen del material particulado dependiendo su tamaño.....	12
2.3.4. Efectos de los aerosoles.....	12
2.3.5. Dinámica atmosférica .....	13
2.4. Mercurio .....	14
2.4.1. Propiedades fisicoquímicas del mercurio .....	15

2.5. Geoquímica del mercurio .....	17
2.6. Toxicidad del mercurio .....	21
2.6.1. Medios de exposición al mercurio.....	21
2.6.2. Toxicidad .....	23
2.7. Fuentes de emisión de mercurio .....	25
2.7.1. Fuentes de emisión naturales.....	25
2.7.2. Fuentes de emisión antropogénicas.....	26
2.7.3. Producción minera del mercurio .....	27
2.8. Sitios de estudio.....	29
2.8.1. Ciudad de México .....	29
2.8.2. San Joaquín, Querétaro, México .....	32
2.9. Técnica analítica .....	33
2.9.1. Generalidades de la técnica de espectroscopía de absorción atómica acoplada a generador de hidruros (EAA-GH).....	33
2.9.2. Método de análisis.....	35
2.10. Aseguramiento de la calidad.....	36
2.10.1. Acreditación de laboratorios .....	37
2.10.2. Auditoria analítica .....	37
2.10.3. Sistema de aseguramiento de calidad.....	37
CAPÍTULO III .....	41
3. ANTECEDENTES.....	41
3.1. Impactos ambientales por mercurio .....	41
3.1.1. Impactos ambientales en el mundo por mercurio .....	41
3.1.2. Impactos ambientales en México por mercurio .....	43
3.1.3. Convenio de Minamata sobre mercurio .....	43

CAPÍTULO IV .....	45
4. METODOLOGÍA .....	45
4.1. Sitios de muestreo .....	45
4.1.1. Ciudad de México .....	45
4.1.2. San Joaquín, Querétaro, México .....	46
4.1.3. Campañas de muestreo .....	47
4.2. Técnica de muestreo .....	48
4.2.1. Filtros .....	48
4.2.2. Equipo de seguimiento .....	52
4.3. Análisis químico de los filtros .....	54
4.3.1. Tratamiento .....	54
4.3.2. Digestión ácida de filtros asistida por microondas .....	54
4.4. Método de preparación de muestra .....	56
4.4.1. Optimización del método de análisis .....	56
4.4.2. Metodología de la validación .....	58
4.4.3. Preparación para el análisis por espectroscopía de absorción atómica acoplada a generador de hidruros por el método de vapor frío ( <i>VF-EAA-GH</i> ) .. .....	61
CAPÍTULO V .....	65
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	65
5.1. Resultados de validación .....	65
5.1.1. Robustez .....	65
5.1.2. Intervalo lineal y de trabajo .....	67
5.1.3. Sensibilidad .....	71
5.1.4. Límites de detección y cuantificación .....	73
5.1.5. Reproducibilidad .....	74

5.1.6.	Repetibilidad .....	74
5.1.7.	Resumen de validación .....	74
5.2.	Resultados de los análisis de las muestras de aerosoles atmosféricos ...	75
5.2.1.	Ciudad de México .....	76
5.2.1.1.	Campaña uno (Del 19 de enero al 19 de marzo del 2015).....	76
5.2.1.2.	Campaña dos (Del 13 de junio al 2 de julio del 2015).....	78
5.2.1.3.	Campaña tres (Del 28 de noviembre al 16 de diciembre del 2015) .....	79
5.2.2.	San Joaquín (SJ), Querétaro, México.....	81
5.2.2.1.	Campaña dos (Del 14 de junio al 1 de julio del 2015).....	81
5.2.2.2.	Campaña tres (Del 28 de noviembre al 15 de diciembre del 2015) .....	82
5.2.3.	Discusión .....	83
5.3.	Comportamiento de la concentración de mercurio .....	84
5.3.1.	Ciudad de México (CDMX) .....	84
5.3.1.1.	Campaña uno (Del 19 de enero al 19 de marzo de 2015) .....	84
5.3.1.2.	Campaña dos (Del 13 de junio al 2 de julio del 2015).....	85
5.3.1.3.	Campaña tres (Del 28 de noviembre al 16 de diciembre del 2015) .....	85
5.3.2.	San Joaquín, Querétaro, México (SJ).....	86
5.3.2.1.	Campaña dos (Del 14 de junio al 1 de julio del 2015).....	86
5.3.2.2.	Campaña tres (Del 28 de noviembre al 15 de diciembre del 2015) .....	86
5.3.3.	Discusión .....	87
5.4.	Análisis de varianza .....	87
5.4.1.	Variación estacional.....	87

5.4.1.1. Ciudad de México (CDMX).....	88
5.4.1.2. San Joaquín, Querétaro, México (SJ).....	89
5.4.1.3. Discusión.....	90
5.4.2. Variación por sitio .....	91
5.4.2.1. Discusión.....	93
CAPÍTULO VI.....	94
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	94
6.1. Conclusiones.....	94
6.2. Recomendaciones.....	95
Bibliografía .....	96
ANEXO I Diseño de experimentos para análisis de robustez del método .....	106
ANEXO II Curvas de regresión lineal .....	109
ANEXO III Gráficos de residuos .....	128
ANEXO IV Gráficos del porcentaje de coeficiente de variación en función de la concentración.....	147
ANEXO V Meteorología .....	166
ANEXO VI Disposición de los residuos producidos durante esta investigación ..	170

## Glosario

%CV	Porcentaje del coeficiente de variación (ecuación 7)
$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	Dimetilmercurio
ANOVA	Análisis de varianza (por sus siglas en inglés)
ASGM	Minería de oro artesanal y a pequeña escala (por sus siglas en inglés)
b	Ordenada al origen (ecuación 10)
C	Concentración (ecuación 10)
CDMX	Ciudad de México
$\text{CH}_3\text{Hg}^+$	Monometilmercurio
Conspicuo	Sobresaliente
EAA-GH	Espectroscopía de absorción atómica acoplada a un generador de hidruros
EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (por sus siglas en inglés)
Eretismo	Actividad muy intensa y limitada en el tiempo de un organismo o parte de él
Estomatitis	Inflamación de la mucosa bucal
Hg	Mercurio
Hg(p)	Mercurio particulado
$\text{Hg}^0$	Mercurio elemental
$\text{Hg}^{2+}$	Ión mercúrico
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	Dicloruro de mercurio
$\text{HgCl}_2$	Cloruro mercúrico
HgS	Sulfuro de mercurio (Cinabrio)
LC	Límite de cuantificación
LD	Límite de detección
m	Pendiente (ecuación 10)
n	Número de muestras (ecuación 11)
OMS	Organización Mundial de la Salud

pH	Potencial de hidrógeno
PM <sub>2.5</sub>	Material particulado de 2.5 μm de diámetro
R <sup>2</sup>	Coefficiente de correlación
SJ	San Joaquín, Querétaro, México
VF	Vapor frío
WHO	Organización Mundial de la Salud (por sus siglas en inglés)
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México
μ	Promedio (ecuación 7)
σ	Desviación estándar (ecuaciones 7, 8, 9 y 11)
υ	Incertidumbre (ecuación 11)

Nota: Esta tesis usa el punto decimal (DOF, 2009)

## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> Mercurio elemental ( $\text{Hg}^0$ ) (Martínez, 2013) .....	14
<b>Figura 2</b> Diagrama de distribución de especies del mercurio en función del potencial de óxido-reducción y el pH (Takeno, 2005).....	16
<b>Figura 3</b> Cinabrio (Sánchez, 2016).....	17
<b>Figura 4</b> Esquema geoquímico del mercurio (Lacerda, 1997).....	18
<b>Figura 5</b> Diagrama de distribución de especies del Hg en función del logaritmo de concentración de iones cloruro contra el pH (Morel et al., 1998) .....	19
<b>Figura 6</b> Detalle de la Figura 5: Diagrama de distribución de especies del monometilmercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) variando la concentración de iones cloruro en función del pH (Morel et al., 1998).....	23
<b>Figura 7</b> Metionina y complejo cisteína-metilmercurio (Herrera-Murillo y Rojas-Marín, 2013).....	24
<b>Figura 8</b> Condiciones actuales de minas productoras de México (Rangel-García, 2015).....	28
<b>Figura 9</b> Hornos de los cuales se extrae el mercurio (Rangel-García, 2015) .....	29
<b>Figura 10</b> Mapa orográfico de las delegaciones de la Ciudad de México (CDMX) (UNAM, Instituto de Geografía) (Fuente: Global Mapper 18.2, 2015) .....	45
<b>Figura 11</b> Mapa orográfico e hidrográfico de San Joaquín (SJ), Querétaro, México (Fuente: Global Mapper 18.2, 2015) .....	47
<b>Figura 12</b> Filtro de cuarzo.....	49
<b>Figura 13</b> Acondicionamiento de los filtros .....	50
<b>Figura 14</b> Filtros en desecador .....	50
<b>Figura 15</b> Balanza analítica Sartorius.....	51
<b>Figura 16</b> Filtros sellados.....	51
<b>Figura 17</b> Fotografía del equipo Minivol Airmetrics.....	52
<b>Figura 18</b> Cabezal.....	53
<b>Figura 19</b> Trampas dentro del cabezal .....	53
<b>Figura 20</b> Filtro colocado en vaso HP-500 .....	54
<b>Figura 21</b> Vasos HP-500 preparados para digestión en microondas .....	55

<b>Figura 22</b> Espectrofotómetro de absorción atómica acoplado a un generador de hidruros (EAA-GH) .....	62
<b>Figura 23</b> Gráfico del análisis de varianza multifactorial del diseño de experimentos .....	66
<b>Figura 24</b> Curva de regresión lineal a la curva de calibración número 20 .....	67
<b>Figura 25</b> Gráfico de residuos de la curva 20 .....	68
<b>Figura 26</b> Gráfico de coeficiente de variación de la curva 20 .....	68
<b>Figura 27</b> Curva de calibración promedio obtenida de las 76 curvas con las que se trabajó .....	72
<b>Figura 28</b> Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de mercurio durante la campaña uno de muestreo en la Ciudad de México (CDMX) (Tabla 18) (Del 19 de enero al 19 de marzo del 2015).....	78
<b>Figura 29</b> Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de mercurio durante la campaña dos de muestreo en la Ciudad de México (CDMX) (Tabla 19) (Del 13 de junio al 2 de julio del 2015).....	79
<b>Figura 30</b> Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de mercurio durante la campaña tres de muestreo en la Ciudad de México (CDMX) (Tabla 20) (Del 28 de noviembre al 16 de diciembre del 2015) .....	80
<b>Figura 31</b> Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de mercurio durante la campaña dos de muestreo en San Joaquín, Querétaro, México (SJ) (Tabla 21) (Del 14 de junio al 1 de julio del 2015) .....	82
<b>Figura 32</b> Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de mercurio durante la campaña tres de muestreo en San Joaquín, Querétaro, México (SJ) (Tabla 22) (Del 28 de noviembre al 15 de diciembre del 2015).....	83
<b>Figura 33</b> Diagrama del comportamiento de la concentración de mercurio de la campaña uno (Tabla 18) (Del 19 de enero al 19 de marzo del 2015) comparándolo con el valor límite recomendado de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .....	84
<b>Figura 34</b> Diagrama del comportamiento de la concentración de mercurio de la campaña dos (Tabla 19) (Del 13 de junio al 2 de julio del 2015) comparándolo con el valor límite recomendado de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .....	85

<b>Figura 35</b> Diagrama del comportamiento de la concentración de mercurio de la campaña tres (Tabla 20) (Del 28 de noviembre al 16 de diciembre del 2015) comparándolo con el valor límite recomendado de 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .....	85
<b>Figura 36</b> Diagrama del comportamiento de la concentración de mercurio de la campaña dos (Tabla 21) (Del 14 de junio al 1 de julio del 2015) comparándolo con el valor límite recomendado de 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .....	86
<b>Figura 37</b> Diagrama del comportamiento de la concentración de mercurio de la campaña tres (Tabla 22) (Del 28 de noviembre al 15 de diciembre del 2015) comparándolo con el valor límite recomendado de 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .....	87
<b>Figura 38</b> Gráfico de análisis de la varianza con un factor (campaña de muestreo) para las concentraciones obtenidas en la Ciudad de México (CDMX).....	88
<b>Figura 39</b> Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de mercurio que se obtuvieron durante las tres campañas de muestreo en la Ciudad de México (CDMX) .....	89
<b>Figura 40</b> Gráfico de análisis de la varianza con un factor (campaña de muestreo) para las concentraciones obtenidas en San Joaquín, Querétaro, México (SJ) .....	90
<b>Figura 41</b> Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de mercurio que se obtuvieron durante las dos campañas de muestreo en San Joaquín, Querétaro, México (SJ) .....	90
<b>Figura 42</b> Gráfico de análisis de la varianza con un factor (sitio de muestreo) para las concentraciones de mercurio obtenidas .....	92
<b>Figura 43</b> Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de mercurio obtenidas en ambos sitios de muestreo.....	92

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1</b> Reactivos utilizados en el método 7470A de la EPA (USEPA, 1994) .....	35
<b>Tabla 2</b> Procedimiento descrito en el método 7470A de la EPA para la preparación de 100 mL de muestra (USEPA, 1994) .....	36
<b>Tabla 3</b> Características del filtro.....	49
<b>Tabla 4</b> Condiciones de digestión en horno de microondas (Martínez-Fuentes, 2016).....	55

<b>Tabla 5</b> Reactivos propuestos para optimizar el método 245.1 de la EPA (USEPA, 1994).....	57
<b>Tabla 6</b> Procedimiento modificado para la preparación de 100 mL de muestra ...	57
<b>Tabla 7</b> Variables y condiciones con las que se evaluó la robustez del método...	58
<b>Tabla 8</b> Características de los reactivos utilizados .....	61
<b>Tabla 9</b> Análisis de varianza de la absorbancia de las pruebas de robustez.....	65
<b>Tabla 10</b> Valores obtenidos de la regresión lineal de las 76 curvas obtenidas para el análisis de los parámetros de validación .....	69
<b>Tabla 11</b> Datos de la curva de calibración promedio (concentración, absorbancia e incertidumbre) .....	72
<b>Tabla 12</b> Valores promedio de las absorbancias detectadas para los distintos blancos utilizados en las diferentes curvas de calibración .....	73
<b>Tabla 13</b> Límites de detección y cuantificación en términos de absorbancia.....	73
<b>Tabla 14</b> Límites de detección y cuantificación en términos de concentración.....	74
<b>Tabla 15</b> Desviación estándar ( $\sigma$ ) de reproducibilidad, porcentaje e incertidumbre ( $v$ ).....	74
<b>Tabla 16</b> Desviación estándar ( $\sigma$ ) de repetibilidad, porcentaje e incertidumbre ( $v$ ) .....	74
<b>Tabla 17</b> Resumen de la validación .....	75
<b>Tabla 18</b> Concentración de mercurio en la campaña uno de muestreo en la Ciudad de México (CDMX) (Del 19 de enero al 19 de marzo del 2015).....	76
<b>Tabla 19</b> Concentración de mercurio en la campaña dos de muestreo en la Ciudad de México (CDMX) (Del 13 de junio al 2 de julio del 2015) .....	78
<b>Tabla 20</b> Concentración de mercurio en la campaña tres de muestreo en la Ciudad de México (CDMX) (Del 28 de noviembre al 16 de diciembre del 2015).....	79
<b>Tabla 21</b> Concentración de mercurio en la campaña dos de muestreo en San Joaquín, Querétaro, México (SJ) (Del 14 de junio al 1 de julio del 2015).....	81
<b>Tabla 22</b> Concentración de mercurio en la campaña tres de muestreo en San Joaquín, Querétaro, México (SJ) (Del 28 de noviembre al 15 de diciembre del 2015) .....	82

<b>Tabla 23</b> Estadística descriptiva de los datos de concentración de cada muestreo sin los datos atípicos .....	84
<b>Tabla 24</b> Análisis de la varianza con un factor para la Ciudad de México (CDMX) .....	88
<b>Tabla 25</b> Análisis de la varianza con un factor para San Joaquín, Querétaro, México (SJ).....	89
<b>Tabla 26</b> Análisis de la varianza con un factor para la concentración por sitio de muestreo .....	92
<b>Tabla 27</b> Diseño de experimentos aleatorizado (64 corridas) .....	106

## Resumen

Uno de los propósitos de esta investigación fue optimizar y validar un método analítico para el análisis de mercurio en aerosoles atmosféricos utilizando la espectroscopía de absorción atómica acoplada a generador de hidruros por medio de vapor frío (*EAA-GH-VF*). Se evaluaron los parámetros; intervalo de trabajo y lineal (6-8  $\mu\text{g/L}$ ; 2-12  $\mu\text{g/L}$ ), sensibilidad ( $0.0089 \pm 0.0002 \text{ L}/\mu\text{g}$ ), límite de detección ( $1.1 \pm 0.16 \mu\text{g/L}$ ), límite de cuantificación ( $3.6 \pm 0.16 \mu\text{g/L}$ ), reproducibilidad ( $4.08 \pm 1.36\%$ ), repetibilidad ( $0.19 \pm 0.06\%$ ) y además, demostró ser bastante robusto. Esta investigación se centra en la cuantificación de mercurio en aerosoles atmosféricos proveniente de dos zonas de México; una impactada por la minería artesanal (San Joaquín, Querétaro, México) y la otra impactada por la contaminación debida tanto por la aglomeración como por la actividad industrial de la región (Ciudad de México). Por dichas razones, se creería que ambos son sitios con una alta concentración de mercurio en el ambiente, sin embargo, en este estudio se demostró que ninguno de los dos sitios presentó valores mayores al límite recomendado por la OMS ( $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Aunque cabe resaltar que sí se detectó mercurio tanto en la Ciudad de México ( $0.0884\text{-}0.1856 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), como en San Joaquín ( $0.0799\text{-}0.1211 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Esto indica que la gente que vive en esas zonas se encuentra expuesta al mercurio de forma crónica. La exposición crónica a dicho metal causa daños irreversibles en la salud humana debido a que afecta al sistema inmunológico. Esta investigación podría ayudar a los tomadores de decisiones a que generen normas que regulen la extracción, uso, consumo y la disposición controlada y adecuada del mercurio.

## Palabras clave

Aerosoles atmosféricos, mercurio, espectroscopía de absorción atómica, generador de hidruros, minivol, San Joaquín, México

## **Abstract**

One of the purposes of this research was to optimize and validate an analytical method to the analysis of mercury in atmospheric aerosols by cold vapor atomic absorption spectroscopy (CVAAS). They were evaluated the parameters; working range and linearity (6-8  $\mu\text{g/L}$ ; 2-12  $\mu\text{g/L}$ ), sensitivity ( $0.0089 \pm 0.0002 \text{ L}/\mu\text{g}$ ), limit of detection ( $1.1 \pm 0.16 \mu\text{g/L}$ ), limit of quantification ( $3.6 \pm 0.16 \mu\text{g/L}$ ), reproducibility ( $4.08 \pm 1.36\%$ ), repeatability ( $0.19 \pm 0.06\%$ ) and the method did show to be very ruggedness. This research focuses on the quantification of mercury in atmospheric aerosols from two areas of Mexico; one of them is affected by artisanal small-scale mining (San Joaquín, Querétaro, Mexico) and the other one is affected by high pollution present due to agglomeration in it and by its industrial activity (Mexico City). Because of these reasons, people could think that these two sites have high concentrations of mercury in the environment, nevertheless, with this research, we did show that anyone of this both sites had values higher than limit recommended by OMS ( $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Although by the other hand, we did detected mercury in Mexico City ( $0.0884\text{-}0.1856 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) and in San Joaquín, Querétaro ( $0.0799\text{-}0.1211 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). This show us people who lives in these areas is the most affected because they are chronically exposed to mercury. Chronic exposure to this metal causes irreversible damage to human health, because mercury affects the immune system. That might help decision-makers to generate rules to monitor the extraction, use, consumption, and a controlled and correct disposal of mercury.

## **Key Words**

Atmospherics aerosols, mercury, atomic absorption spectroscopy, hydride generator, minivol, Mexico, San Joaquín

# CAPÍTULO I

## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

### 1.1. Introducción

Para el desarrollo e implementación de políticas que garanticen la protección humana y el ambiente de los efectos causados por el mercurio (Hg) presente en el aire, los tomadores de decisiones requieren de información sobre las concentraciones de mercurio en distintas matrices ambientales (aire, agua y suelo), además de conocer su distribución espacial y la variabilidad de las posibles fuentes que lo generan. Sólo con el seguimiento continuo es posible diseñar estrategias efectivas de minimización, prevención y control.

El problema de la contaminación por mercurio (Hg) es originado por diversos factores, entre ellos, la cantidad y la variedad de las fuentes emisoras. Cabe señalar que al comparar las emisiones globales, la emisión de elementos como manganeso (Mn), mercurio (Hg) y selenio (Se), provienen en su mayoría, de fuentes naturales; sin embargo, las fuentes antropogénicas pueden contribuir de manera importante en la emisión de contaminantes a escala local (Cohen *et al.*, 2004). Un ejemplo de ello, es cómo el mercurio llega a la atmósfera debido a su uso en la extracción de oro artesanal y en pequeña escala (la cual es llamada *ASGM* debido a sus siglas en inglés, *Artisanal and Small-Scale Gold Mining*), refinamiento de productos mineros o por la liberación al ambiente de corrosiones tanto industriales como vehiculares debido al uso de combustibles fósiles (Bose-O'Reilly *et al.*, 2016).

Independientemente de si el Hg está presente en la hidrosfera o la geosfera, por su ciclo geoquímico natural, tarde o temprano llega a la atmósfera, presentándose principalmente como mercurio elemental gaseoso ( $\text{Hg}^0$ ) el cual tiene un tiempo de residencia de 6 a 12 meses. También se localiza como ión mercúrico ( $\text{Hg}^{2+}$ ) y mercurio particulado,  $[\text{Hg}(p)]$ , los cuales tienen tiempos de residencia cortos y, por

lo tanto, realizan su depósito de manera rápida afectando mayormente al área local (Youssef et al., 2016).

La contaminación por Hg a la atmósfera puede determinarse por la diferencia entre lo presente en la naturaleza y lo que se elimina a través de los procesos de remoción atmosférica que incluyen la disolución, sedimentación, precipitación y erosión de los suelos (Hall *et al.*, 2007; Lai *et al.*, 2007; Muresan *et al.*, 2007; Sakata y Kazuo, 2007; Silva-Filho *et al.*, 2006; Wängberg *et al.*, 2007). Sin embargo, esto es muy difícil de llevar a cabo ya que no se sabe cuánto Hg es liberado a la atmósfera de forma natural, de manera antropogénica o cuánto es reemitido a la atmósfera (Sprovieri et al., 2010; UNEP, 2013).

Diversos estudios han detectado que el Hg se bioacumula a través de la cadena trófica, incorporándose al sistema nervioso central generando enfermedades neurodegenerativas, por ejemplo, el hidrargirismo, enfermedad que causa diversos trastornos patológicos, desde temblor en labios y dedos, seguido de estomatitis mercurial, eretismo mercurial y alteraciones renales, causando la muerte a largo plazo (Azevedo y Rodríguez, 2012; Counter y Buchanan, 2004).

La Sierra Gorda Queretana ha ocupado un lugar importante en la producción de Hg a nivel nacional a lo largo de varios siglos. Desde el Siglo IV hasta el Siglo XV, la región de San Joaquín (Querétaro, México), fue usada por la población prehispánica como fuente de explotación del cinabrio (HgS), inclusive existen registros que demuestran que habitantes de Ranas y Toluquilla, las cuales se encuentran en la región serrana del sur de la Sierra Gorda, se dedicaban a la extracción y manejo de dicho mineral. Esta actividad siguió durante la época colonial y, a mediados del siglo pasado, llegó a ser considerada como una de las más importantes del mundo (Hernández-Silva et al., 2009). Actualmente la explotación y extracción de Hg que se genera en esta región está prohibida a causa de la gran contribución a la contaminación atmosférica (Robles-Gutiérrez, 2015).

Por otro lado, la Ciudad de México, la cual cuenta con 8.9 millones de habitantes está posicionada como una de las mayores aglomeraciones urbanas del mundo, la más grande de Latinoamérica (INEGI, 2015). Es una ciudad con alto tránsito vehicular público y privado, está impactada por el uso de combustibles fósiles, por la disposición inadecuada de bombillas y tubos de iluminación y por muchas otras fuentes no controladas de mercurio (Barrera-López, 2012; Paredes-Gómez, 2014).

Por lo tanto, la gente de ambos sitios se encuentra expuesta a un peligro latente en una forma crónica ya que no existe ninguna norma mexicana que regule la concentración de mercurio permisible en aire.

Organizaciones como la Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) comenzaron a hablar de una estrategia hacia la prohibición mundial de la producción y uso del mercurio, debido a que es un elemento tóxico que ha logrado gran interés a nivel mundial a causa de los eventos ocurridos en Minamata y en Irak (OMS, 2011; PNRQ, 2007).

Con base en lo ya mencionado se han establecido los siguientes objetivos en el presente trabajo de investigación.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo general**

Medir el contenido de mercurio total presente en material particulado ( $PM_{2.5}$ ) recolectado en dos sitios, uno urbano (Ciudad de México, CDMX) y uno semi rural (San Joaquín, Querétaro, México [SJ]), con el fin de conocer las concentraciones de exposición en los dos sitios.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

- a) Optimizar el método de análisis de mercurio utilizando la técnica espectroscopía de absorción atómica acoplada a un generador de hidruros (EAA-GH), confirmando a través de una validación la calidad de los resultados.
- b) Medir el contenido de mercurio total en PM<sub>2.5</sub> de ambas regiones comparando los resultados obtenidos con el valor recomendado por la *World Health Organization (WHO)*.
- c) Estudiar la variación temporal de mercurio total para cada sitio.
- d) Comparar los resultados obtenidos entre ambos sitios evaluando los niveles de exposición de cada tipo de región buscando una diferencia estadísticamente significativa.

### **1.3. Hipótesis**

Si la actividad minera y el uso de combustibles fósiles son reconocidos como fuentes de emisión antropogénica de Hg, entonces las concentraciones de mercurio pueden sobrepasar el valor máximo establecido por la *World Health Organization (WHO, 2011)*.

### **1.4. Justificación**

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, el presente estudio constituye el esfuerzo realizado para optimizar el análisis de mercurio utilizando espectroscopía de absorción atómica acoplada a un generador de hidruros por medio del método de vapor frío. En forma adicional, en el presente estudio se realizó un muestreo simultáneo en 2 sitios: uno impactado por la explotación y extracción minera de Hg

al sur de la Sierra Gorda Queretana en México y un sitio urbano con una importante concentración de actividades antropogénicas.

Asimismo, esta investigación dará información para contar con un diagnóstico preliminar de las concentraciones de mercurio (Hg) en material particulado (PM<sub>2.5</sub>), en los sitios de muestreo ubicados en zonas representativas de acuerdo con las actividades que en ellas se desarrollan.

Por otro lado, no existe un marco normativo para el control y emisión de mercurio en México, ni políticas públicas que prohíban su uso, venta y distribución actualmente, ni la disposición correcta de materiales que lo contienen cuando termina su “vida útil”.

## **CAPÍTULO II**

### **2. MARCO TEÓRICO**

#### **2.1. Química ambiental (definición)**

La química ambiental se define como el estudio de las fuentes, las reacciones, el transporte, los efectos y destinos de las especies químicas en el agua, el suelo, el aire y en los ambientes vivos, así como los consiguientes efectos de la tecnología sobre ellos (Manahan, 2007).

#### **2.2. Química atmosférica**

El comportamiento de la atmósfera es consecuencia de los gases que contiene y de las fuerzas físicas que actúan en ella. La atmósfera consiste en una capa delgada de gases mezclados que cubren la superficie de la Tierra (Wark y Werner, 2004). Excluyendo el agua, el aire atmosférico está constituido por 78.1% (en volumen) de nitrógeno, 21% de oxígeno, 0.9% de argón y 0.03% de dióxido de carbono. Normalmente, el aire contiene 1-3% de vapor de agua en volumen. Además, el aire contiene una gran variedad de gases a niveles de trazas, por debajo de 0.002%, como neón, helio, metano, kriptón, óxido nitroso, hidrógeno, xenón, dióxido de azufre, ozono, dióxido de nitrógeno, amoníaco y monóxido de carbono (Manahan, 2007).

#### **2.3. Aerosoles atmosféricos**

En la contaminación atmosférica, un aerosol atmosférico se define como un sistema relativamente estable disperso que está constituido por partículas sólidas o líquidas suspendidas dentro de un sistema gaseoso. Estas partículas tienen un diámetro que oscila entre 0.1 y 100 micrómetros (Álvarez-Ospina, 2009; Hidalgo-Reyes, 2016).

En estas partículas se incluyen la sal de los océanos, cenizas volcánicas, productos de la erosión por el viento, polvo de las carreteras, desechos de incendios forestales, el polen y las semillas de plantas. En conjunto se designan como partículas suspendidas totales (PST). El tamaño, la composición química y otras propiedades físicas y biológicas del material particulado dependen de la fuente de origen, de los cambios a los que están expuestos durante su permanencia en la atmósfera y del sitio geográfico de colecta (García-Cuéllar et al., 2002).

### **2.3.1. Procesos de formación de aerosoles**

Los aerosoles pueden producirse a partir de gases emitidos y de moléculas de vapor, que reaccionan químicamente en la fase gaseosa aglutinándose para formar una partícula, la cual a su vez puede reaccionar con otra o simplemente ser transportada (Wark y Warner, 2004).

Los principales procesos de formación de aerosoles son tres:

- a) Nucleación. La condensación de los vapores supersaturados. Estos sufren su eliminación de la atmósfera de una manera muy eficiente ya que se coagulan rápidamente con otras partículas y/o aumentan su tamaño por procesos de condensación (Seinfeld y Pandis, 1998; Álvarez-Ospina, 2009).
- b) Coagulación. Este proceso se lleva a cabo cuando las partículas colisionan unas con otras. De esta manera se adhieren y forman otras más grandes permitiendo que ocurra una coalescencia en cadena de agregados (Álvarez-Ospina, 2009), es decir, estas partículas permiten la formación de nubes.
- c) Condensación. La condensación es el principal método de formación de aerosoles en la naturaleza. Este proceso se inicia por la presencia de partículas pequeñas conocidas como núcleos de crecimiento de iones que actúan como sitios de

formación de partículas dentro de un vapor supersaturado (Barrera-López, 2012; Hinds, 1999).

### **2.3.2. Clasificación de los aerosoles**

De acuerdo con sus fuentes de formación pueden clasificarse en dos categorías:

- Naturales

Los aerosoles se generan de forma natural y como resultado de actividades humanas. El polvo, sobre todo en forma de finas partículas minerales, es la principal fuente natural. Las grandes tormentas sobre los desiertos y otras regiones áridas pueden levantar partículas de polvo hacia la atmósfera, permitiendo que deriven con el viento hasta cientos de kilómetros de la fuente de origen (Álvarez-Ospina, 2009; Barrera-López, 2012; Godish, 2004).

El rocío marino se considera la segunda fuente natural de aerosoles más común, en forma de diferentes tipos de sales. Estos aerosoles caen al océano cerca del lugar donde se originaron. Las erupciones volcánicas lanzan al aire grandes nubes de finas partículas de cenizas, que a veces llegan hasta la estratosfera. Las cenizas de grandes erupciones pueden permanecer en lo alto durante meses y hasta años, y pueden desplazarse alrededor del globo terráqueo. Los fuegos de bosques y praderas crean partículas de hollín como parte del humo que emiten (Álvarez-Ospina, 2009; Barrera-López, 2012; Godish, 2004).

- Antropogénicos

Las minúsculas partículas de carbono negro o de hollín, son un componente importante del humo producido por muchas clases de combustión. Las centrales eléctricas que utilizan carbón durante sus procesos de combustión generan grandes cantidades de carbono negro que con frecuencia alcanzan lo alto de la atmósfera

por emisiones de altas chimeneas. Los motores de combustión interna en automóviles, camiones y vehículos de construcción también emiten gran cantidad de carbono negro. Los motores diésel son especialmente prolíficos productores de este tipo de aerosol (Finlayson-Pitts y Pitts, 1999; Seinfeld y Pandis, 1998).

Las actividades de los seres humanos también aumentan la cantidad de polvo mineral de aerosol que se genera. La desertificación, la destrucción de plantas que ayudan a prevenir la erosión de los suelos por el viento y grandes obras de construcción son las principales fuentes antropogénica de los aerosoles de polvo (Wark y Werner, 2004).

Finalmente, gases contaminantes como óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno, emitidos por la combustión de combustibles fósiles y por una variedad de procesos industriales pueden generar aerosoles como resultado de reacciones químicas en la atmósfera (Manahan, 2007).

- Otra forma de clasificación que se encuentra en la literatura es:

El material particulado se diferencia según su tamaño aerodinámico y en ellas se encuentran contenidas las  $PM_{10}$  que incluye a las partículas con un diámetro aerodinámico menor o igual a  $10\ \mu\text{m}$  y las  $PM_{2.5}$  con un diámetro menor o igual a  $2.5\ \mu\text{m}$ . Por último, se tienen a las partículas ultrafinas que incluyen partículas con diámetros menores a  $1\ \mu\text{m}$  (Hidalgo-Reyes, 2016).

El tiempo de residencia del material particulado se encuentra en función de su densidad, su tamaño de partícula y la altitud. Para partículas entre  $0.1$  y  $10\ \mu\text{m}$  de diámetro, el tiempo de residencia en la troposfera es aproximadamente de una semana. Mientras que en la estratosfera su tiempo varía entre meses y años (Álvarez-Ospina, 2009; Barrera-López, 2012; Hidalgo-Reyes, 2016).

### **2.3.3. Origen del material particulado dependiendo su tamaño**

El origen de las PM<sub>10</sub> está asociado con la erosión del suelo, desprendimiento de diversas fuentes de minerales insolubles (óxidos de silicio, de calcio, de magnesio, de hierro, etc.). También están compuestas por partículas de origen biológico dentro de las que se incluyen bacterias, hongos, polen, algas, protozoarios, insectos y compuestos biogénicos, como proteínas, micotoxinas y endotoxinas bacterianas. Se ha visto que aproximadamente el 18% de las partículas provienen de la industria y un 26% son originadas por las emisiones de vehículos automotores (García-Cuéllar et al., 2002).

Por otro lado, el origen de las PM<sub>2.5</sub> se debe a emisiones y procesos de combustión o bien, por reacciones químicas atmosféricas; generalmente están constituidas de carbono elemental y compuestos orgánicos, metales, iones amonio, ácidos y sales, componentes que le confieren acidez a las partículas (Li et al., 2017; Steffen et al., 2015; Youssef et al., 2016).

### **2.3.4. Efectos de los aerosoles**

Los aerosoles atmosféricos juegan un papel importante en el ambiente del planeta, principalmente los formados por fenómenos naturales. Los aerosoles contribuyen al calentamiento global terrestre, que se define como un aumento en el promedio de la temperatura de la superficie global y que está en función del balance de energía terrestre (Manahan, 2007).

Las partículas representan un riesgo para los pulmones, incrementan las reacciones químicas en la atmósfera, reducen la visibilidad, aumentan la posibilidad de la precipitación, la niebla y las nubes, reducen la radiación solar y ensucian los materiales sobre y en el suelo. La magnitud del problema estará en función del rango de tamaño, de su concentración y de su composición química y física (Li et al., 2017; Steffen et al., 2015).

En términos de salud pública, los aerosoles con diámetros menores de 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) penetran el tracto respiratorio y, peor aún, los aerosoles con diámetros menores que 2.5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ) pueden llegar a los órganos respiratorios profundos (García-Cuéllar et al., 2002).

### **2.3.5. Dinámica atmosférica**

El mercurio atmosférico en lugares donde la actividad minera no existe se debe a los flujos del transporte de las masas de aire (viento). La presencia en el aire de mercurio gaseoso (atmosférico) indica la persistente volatilidad del Hg contenido en el agua, suelos y sedimentos, siendo estos problemas locales, regionales y globales. Las partículas transportadas por el aire tienden a desplazarse de diferente manera de acuerdo con su tamaño. Las más grandes quedan sujetas a la fuerza gravitacional caracterizada por una velocidad de sedimentación dada. Las partículas más pequeñas pueden permanecer en suspensión por largos períodos (días o semanas) y ser transportadas cientos de kilómetros desde donde fueron formadas (Finlaynson-Pitts y Pitts, 1999).

Existen dos tipos de depósito de partículas: Depósito seco, proceso donde en ausencia de precipitación pluvial, tanto los gases como las partículas son transportados por el viento a la superficie de la Tierra. La remoción por este procedimiento, depende de la afinidad entre la partícula y el material de la superficie (suelo, agua, vegetación, etc.), de su tamaño y de las condiciones atmosféricas. El depósito por gravedad también contribuye a la remoción de las partículas, sobre todo de aquellas con diámetros mayores a 10  $\mu\text{m}$ .

El depósito húmedo es un proceso por el cual las partículas atmosféricas son depuradas por reacciones químicas en las nubes o bien por su absorción en las gotas de agua, que dependen de la solubilidad del gas en éstas y de la presencia de otras sustancias en la solución. Las partículas finas son depuradas principalmente en las nubes al actuar como núcleos de condensación de agua, pero

también pueden ser removidas por procesos como: lluvia, niebla, etc. Estos procesos son más importantes para las partículas gruesas que para las finas, ya que estas últimas tienden a seguir el movimiento del aire (Bargagli, 2016a, b; Siudek et al., 2016).

## 2.4. Mercurio

Los metales se caracterizan por tener ciertas propiedades físicas: pueden tener alta conductividad térmica y eléctrica dependiendo de la temperatura a la que se encuentren. Son brillantes, maleables y dúctiles, casi todos son sólidos a excepción del mercurio, el cual es el único metal líquido a temperatura ambiente (Figura 1) ya que su punto de fusión es de  $-38.9^{\circ}\text{C}$  (Whitten et al., 2011).



**Figura 1** Mercurio elemental ( $\text{Hg}^0$ ) (Martínez, 2013)

Los griegos llamaron al metal “Hidrargiro” que significa plata líquida y los romanos latinizaron esta expresión en “Hidrargyrum”, que quiere decir plata viva. De esta denominación proceden el símbolo del mercurio (Hg), y el sustantivo “Hidrargirismo”, el cual es la intoxicación producida por el vapor de mercurio o por algunos de sus compuestos. Los árabes utilizaron el término “Azogue” para referirse al mercurio, el cual sigue en uso. Posteriormente se utilizó el término mercurio en honor al dios romano del mismo nombre, quien era el mensajero de los dioses y debido a la movilidad de este metal es que se les comparó (PNRQ, 2007).

### 2.4.1. Propiedades fisicoquímicas del mercurio

El mercurio es considerado como un metal pesado potencialmente neurotóxico. Es un elemento químico con número atómico 80 y masa atómica 200.59 g/mol. El mercurio (Hg) muestra algunas diferencias significativas con sus congéneres de grupo de la tabla periódica, por ejemplo, el zinc (Zn) y el cadmio (Cd) tienen potenciales estándar de reducción-oxidación asociados a sus semipares  $Zn(II)/Zn^0$  y  $Cd(II)/Cd^0$  negativos (-0.76 y -0.4 V, respectivamente), mientras que el potencial estándar de reducción-oxidación para el semipar  $Hg(II)/Hg^0$  es de 0.85 V. Esto indica que el  $Hg^{2+}$  tenderá a reducirse a  $Hg^0$  y explica el por qué en la atmósfera es más común encontrarlo en su forma elemental gaseosa, lo cual habla de su constante inhalación (Casas et al., 2002; Whitten et al., 2011).

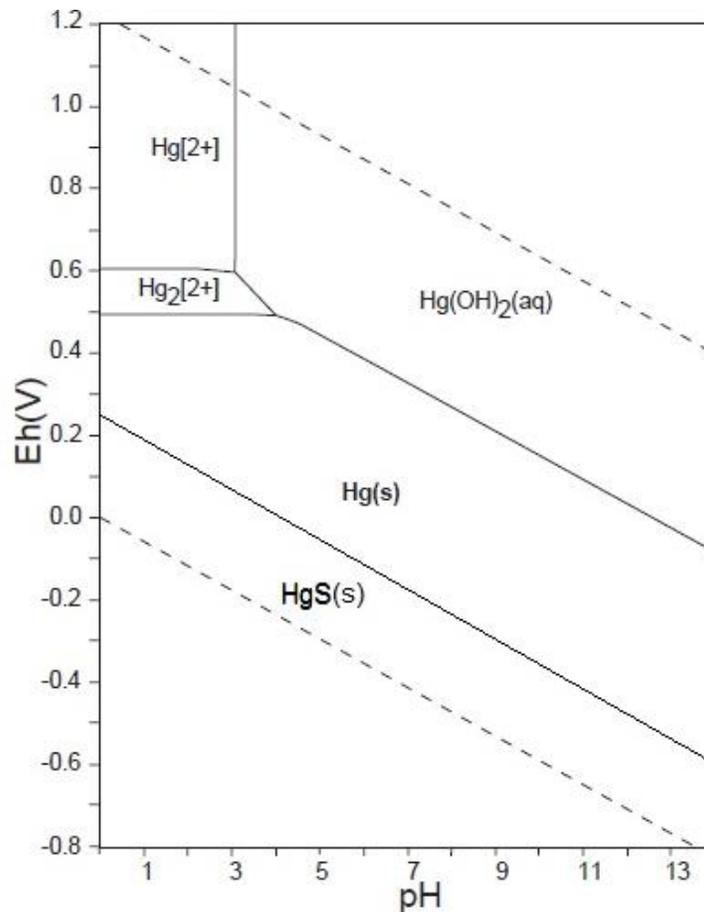
Entre los metales, el mercurio es el único que se encuentra en muchas formas físicas y químicas en el ambiente. Por ejemplo, mercurio elemental ( $Hg^0$ ), mercurio inorgánico ( $Hg^{2+}$ ), los cuales se pueden hallar asociados con iones sulfuro para formar el cinabrio ( $HgS$ ) o con cloro para formar cloruro mercúrico o dicloruro de mercurio:  $[HgCl_2]$  o  $[Hg_2Cl_2]$ . También se puede encontrar formando compuestos organomercúricos, como por ejemplo el monometilmercurio ( $CH_3Hg^+$ ). El mercurio puede formar sales con el oxígeno, azufre, nitratos y cloruros, además de que es capaz de formar amalgamas con la mayoría de los metales, excepto con hierro y platino (Azevedo y Rodríguez, 2012; Krata et al., 2016; Risch et al., 2014).

A continuación se muestra un diagrama de potencial estándar de óxido-reducción,  $[E^\circ \text{ red-ox (V)}]$  contra potencial de hidrógeno (pH) (Figura 2). Con este diagrama se puede estimar cuál será la especie predominante del mercurio bajo ciertas condiciones específicas de  $E^\circ \text{ red/ox}$  y pH.

El mercurio puede localizarse principalmente en la corteza terrestre, asociado con azufre formando el cinabrio ( $HgS$ ) (Figura 3). El cinabrio es la mena más importante de mercurio (Figura 3). Estos azufres se coordinan de forma octaédrica con el

mercurio (Casas et al., 2002; Sánchez, 2016). O bien como metacinabarita ( $\text{HgS}$ ), donde el arreglo cristalino es cúbico, diferente al cinabrio, dando un color negro (Azevedo y Rodríguez, 2012).

El mercurio también puede encontrarse como una impureza en muchos otros minerales valiosos, en particular de los metales no ferrosos, por ejemplo las piritas (sulfuro de hierro), rejalgar (sulfuro de arsénico), estibina (sulfuro de antimonio) y otros sulfuros de cobre, zinc y plomo; también es común en combustibles fósiles; por ejemplo, el carbón (Gao et al., 2016; UNEP, 2013).



**Figura 2** Diagrama de distribución de especies del mercurio en función del potencial de óxido-reducción y el pH (Takeno, 2005)



*Figura 3 Cinabrio (Sánchez, 2016)*

## **2.5. Geoquímica del mercurio**

La geoquímica es el estudio del intercambio de materiales entre los componentes no vivos y el suelo de la biosfera a través de procesos con tendencia cíclica. Estos intercambios incluyen transformaciones físicas, tales como la disolución, precipitación, volatilización o fijación; transformaciones químicas, como la biosíntesis, biodegradación, transformaciones óxido-reductoras y combinaciones que se incluyen entre estos procesos. Estas transformaciones pueden producir translocaciones espaciales de materiales; por ejemplo, desde un cuerpo de agua hacia los sedimentos o desde el suelo a la atmósfera (Lacerda, 1997; Rangel-García, 2015). El ciclo biogeoquímico del mercurio (Hg) (Figura 4) tiene cuatro compartimentos interconectados: el atmosférico, el terrestre, el acuático y el biótico.

Cada compartimento está interconectado con los otros a través de una serie de ciclos biogeoquímicos que son los que controlan la especiación y flujo del Hg y, por consecuencia, su toxicidad. Además, los procesos y las transformaciones que ocurren en ellos establecen la transferencia del Hg en forma cíclica (Krabbenhoft, 2005; Morton et al., 2013).

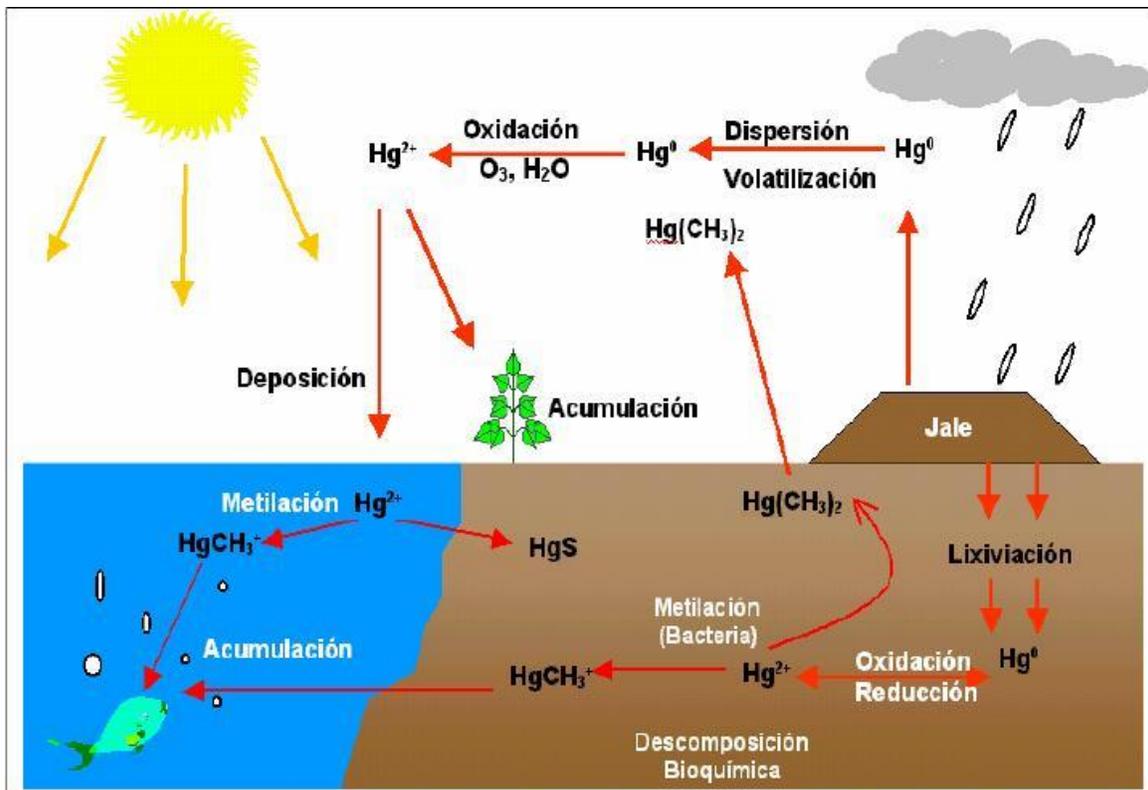
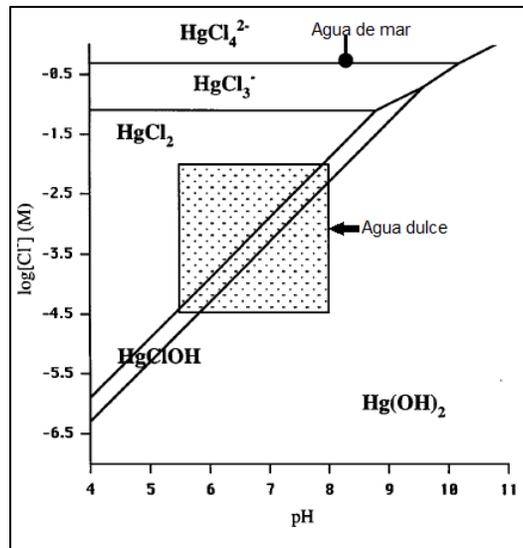


Figura 4 Esquema geoquímico del mercurio (Lacerda, 1997)

**Agua.** La especiación del Hg en agua depende del coeficiente de la fase sólida disuelta debido a que hay una fuerte afinidad del Hg por las partículas naturales suspendidas en los ecosistemas acuáticos (Hurley et al., 1994). Al igual que para todos los metales, el potencial de hidrógeno (pH), el potencial de reducción estándar (pE) y la composición del agua, determinan la termodinámica, favoreciendo las especies en fases disueltas o particuladas (Wiener et al., 2003).

Una vez formado, el metilmercurio se bioacumula en la cadena acuática alimenticia. Los procesos biogeoquímicos están interconectados y terminan por transformar una porción relativamente baja y homogénea de reserva de  $Hg^0$  atmosférico, a una reserva más compleja de  $Hg^{2+}$  asociada con ligandos más estables en suelos, sedimentos y agua (García-Martínez, 2007; Morel et al., 1998; Lacerda, 1997). En la Figura 5 se muestra un diagrama de predominio de especies químicas del mercurio con base en la concentración de iones cloruro presente en el agua contra el pH de la misma.



**Figura 5** Diagrama de distribución de especies del Hg en función del logaritmo de concentración de iones cloruro contra el pH (Morel et al., 1998)

**Suelo:** En cuanto al depósito, una etapa clave dentro de todos los ciclos biogeoquímicos se inicia con la metilación del Hg dando por resultado la formación del metilmercurio. Los suelos tienen generalmente de baja a moderada concentración de metilmercurio, aunque en condiciones anaerobias (lagos, ríos, tierras húmedas) pueden tener de 5 a 10% o más como metilmercurio del total de la reserva de Hg (Davis et al., 1997). Se estima que por lo menos 260,000 t de Hg se han perdido durante su procesamiento (Lacerda, 1997), resultando niveles altos de contaminación cerca de las áreas de extracción y procesamiento, impactando grandes extensiones, a escala regional y global, por medio de la evasión del gas elemental  $\text{Hg}^0$ , su transporte y su posterior depósito. Los sedimentos enriquecidos con mercurio que entran a las corrientes dispersan el mercurio proveniente de las minas; aún después de siglos, la dispersión del elemento continúa a través del sistema de drenaje (Rasmussen, 1994; Rytuba, 2005).

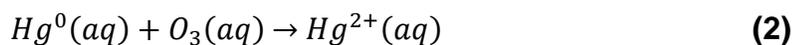
El mercurio presenta un ciclo geoquímico, donde se observa un comportamiento diferente entre los ecosistemas terrestres y acuáticos. En un ecosistema acuático, el mercurio presenta una alta solubilidad y, debido a su presión de vapor, se explica la habilidad para moverse a través del ecosistema y el poder permanecer en la

atmósfera por largos periodos (Boening, 2000). Por otro lado, en los ecosistemas terrestres, debido a su gran capacidad de absorción por las arcillas y otros sedimentos, el depósito ocurre rápidamente en el terreno o en las aguas de ríos y de océanos, lo que lo hace poco movable (Morton et al., 2013).

La oxidación de los minerales sulfurados, la interacción con el agua meteórica así como la dispersión por el agua y viento han ocasionado la liberación y diseminación de metales (Pb, Cu, Zn, Fe, Mn, V) y metaloides como el arsénico (As) al ambiente afectando los recursos naturales del entorno. Se han cuantificado alrededor de 55 mil millones de jales oxidados y no oxidados acumulados en 6 presas alrededor de Taxco, Guerrero, México. La mayoría se encuentran alejadas de asentamientos humanos, pero otras se encuentran dentro de comunidades y cercanos a los pozos de agua (Talavera-Mendoza et al., 2008).

La dispersión y distribución del mercurio dependerá de diversos factores, entre ellos agentes geológicos externos, como la erosión, y los efectos climáticos y ambientales (Bo et al., 2016; Rodríguez-Alonso et al., 2017).

El mercurio metálico se incorpora a la atmósfera debido a su volatilidad, ya sea el proveniente de fuentes antropogénicas o de fuentes naturales. Una vez en la atmósfera sufre la oxidación a  $Hg^{2+}$  mediante un proceso llevado a cabo por agentes oxidantes atmosféricos, entre los que destaca el ozono ( $O_3$ ) (Casas et al., 2002).



En la atmósfera también se dan, pero en menor extensión, otros mecanismos de oxidación-reducción del mercurio por radicales como hidroxilo (OH) y peroxi ( $HO_2$ ), o por especies reactivas que no son radicales como el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y nitratos ( $NO_3$ ). Después, al presentarse una precipitación pluvial, tanto el  $Hg^{2+}$

como el  $Hg^0$  que no se oxidó, son arrastrados hacia el suelo o hacia el agua (Lacerda, 1997).

La forma orgánica de mercurio más extendida en el ambiente es el monometilmercurio ( $CH_3Hg^+$ ), del cual la mayor parte se produce en el medio acuático. Se forma mediante la metilación directa producida por el fitoplancton y por las algas. De manera secundaria, las raíces de las plantas acuáticas son consideradas también como un importante punto de metilación (Nguyen et al., 2016).

La reacción general se propone como la siguiente (Casas et al., 2002):



Este monometilmercurio se acumula en los tejidos adiposos. Por lo tanto, los animales acuáticos son los principales afectados con esta contaminación. Después siguen los seres humanos debido a la cadena trófica (Buch et al., 2015; Nakazawa et al., 2016).

Por último, si el  $Hg^{2+}$  se une al azufre forma el cinabrio ( $HgS$ ), el cual es una especie muy estable (Lacerda, 1997).

## **2.6. Toxicidad del mercurio**

### **2.6.1. Medios de exposición al mercurio**

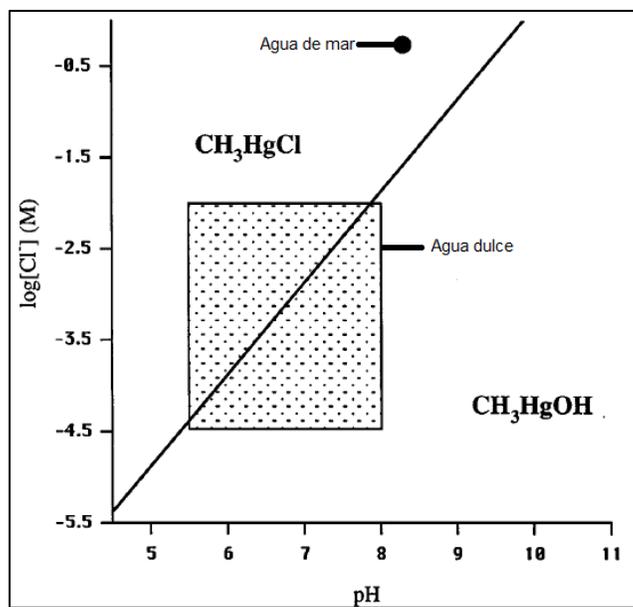
La concentración de mercurio en el aire varía mucho de unas zonas a otras, según sean rurales o urbanas, estén cerca de puntos de emisión concentrada y que éstas sean naturales o antropogénicas, pero salvo casos excepcionales, no superan los  $0.050 \mu g/m^3$ . En el supuesto normal de que el 80% del mercurio inhalado se retenga, la ingesta por vía respiratoria sería de  $1 \mu g$  al día (PNRQ, 2007; UNEP, 2010).

La OMS afirma que la concentración de mercurio en la atmósfera es tan baja que no contribuye de manera significativa a la ingestión humana de mercurio (PNRQ, 2007).

Por otro lado, se habla del agua y que en aguas que están situadas en áreas no influenciadas por la industrialización o por mineralizaciones de mercurio, la concentración media es de 50 ng/L. En regiones próximas a minas de mercurio e industrializadas se reportan valores entre 400 y 700 ng/L (PNRQ, 2007; UNEP, 2010, 2013). En la Bahía de Minamata (Japón), se detectaron valores entre 1,600 y 3,600 ng/L cuando se produjo la intoxicación masiva en esa población (Ancora et al., 2016; Evers et al., 2016).

Se ha mencionado en esta tesis que es posible la presencia de mercurio en el cuerpo debido a dos rutas, ingesta e inhalación. Cabe destacar que la absorción de Hg debida a exposición dérmica es mínima, se calcula del 0.01% y, por lo tanto, el riesgo por intoxicación es mínimo (PNRQ, 2007; Sprovieri et al., 2010). La ingesta media de mercurio a través de los alimentos se estima por el Comité Mixto FAO/OMS, inferior a los 20 microgramos al día, principalmente en forma de metilmercurio, esto excluyendo a los peces. En los peces de agua dulce se citan valores entre 200-400 microgramos por kilogramo, mientras que en los peces oceánicos los valores se encuentran entre 0-500 microgramos por kilogramo (PNRQ, 2007).

En la Figura 6 se observa un diagrama de predominio de especies del monometilmercurio en función de la concentración de iones cloruro con respecto al pH. Dicho diagrama muestra que en el agua de mar predomina la especie halogenada (cloro-metilmercurio). Esta, una vez que ingresa al organismo, sufre una sustitución de ion cloruro por otro metil formando así el dimetilmercurio (Morel et al., 1998).



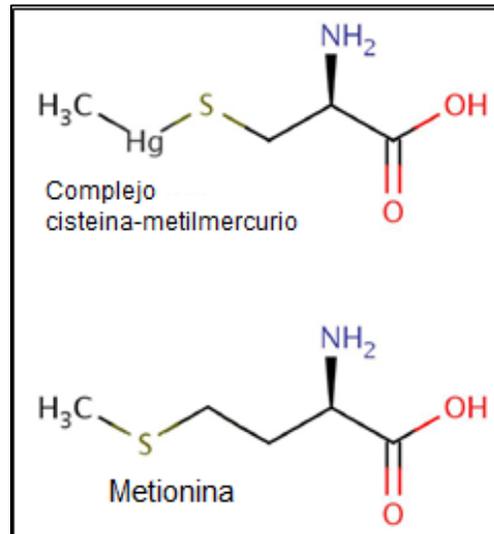
**Figura 6** Detalle de la Figura 5: Diagrama de distribución de especies del monometilmercurio ( $CH_3Hg^+$ ) variando la concentración de iones cloruro en función del pH (Morel et al., 1998)

## 2.6.2. Toxicidad

Para poder estimar la toxicidad del mercurio hay que considerar una serie de factores que influyen decisivamente: estado fisicoquímico, vías de penetración en el organismo, metabolismo individual, tasas de excreción y efectos sinérgicos y/o antagónicos de otros agentes (Soto-Ríos et al., 2010). La toxicidad del mercurio depende de la forma química en la que se encuentre; es decir, en orden decreciente de toxicidad se encuentran los alquilmercurios, después el vapor de mercurio elemental y por último las sales de  $Hg^{2+}$ . Las dos últimas especies forman enlaces débiles Hg-C, los cuales son fácilmente rompibles. Por lo tanto, las especies se transforman rápidamente, aproximadamente en 2 meses, a  $Hg^{2+}$  dentro del cuerpo mediante procesos redox (Fergusson, 1990).

Por otro lado, el enlace Hg-C presente en las moléculas de alquilmercurio, por ejemplo, el monometilmercurio ( $CH_3Hg^+$ ) posee una alta afinidad por aniones que contienen azufre, particularmente los grupos tioles de la cisteína, formando así un compuesto de coordinación cisteína-mercurio (Figura 7). Este compuesto es

reconocido en el cuerpo humano como metionina (Figura 7) causando que se bioacumule el mercurio (Herrera-Murillo y Rojas Marín, 2013).



**Figura 7** Metionina y complejo cisteína-metilmercurio (Herrera-Murillo y Rojas-Marín, 2013)

Este compuesto sufre un proceso de desmetilación por el cual se transformará a Hg<sup>2+</sup> (Fergusson, 1990). Afecta al sistema nervioso central causando daños irreversibles. Como ya se mencionó anteriormente, la enfermedad más conocida que causa el mercurio es el hidrargirismo. El hidrargirismo es el conjunto de trastornos patológicos causados por una intoxicación aguda o crónica producida por mercurio. Puede producirse si el paciente inhala vapores de mercurio (Barygina et al., 2009; Brunke et al., 2016; Schleicher et al., 2016; Trasande et al., 2016).

Esta enfermedad causa los síntomas de:

- Temblor, éste es el principal síntoma.
- Estomatitis mercurial, dentro de la cual ocurren náuseas, vómitos y diarrea.
- Eretismo mercurial, alteraciones del sistema nervioso. Es decir irritabilidad, tristeza, ansiedad, insomnio, temor, pérdida de memoria, excesiva timidez y debilidad muscular.
- Alteraciones renales.

## **2.7. Fuentes de emisión de mercurio**

### **2.7.1. Fuentes de emisión naturales**

La importancia de conocer las emisiones globales debidas a fuentes naturales radica en que no son controlables, pero a partir de conocerlas se puede tratar de controlar su emisión a través de fuentes antropogénicas debido a su toxicidad en la salud humana (UNEP, 2010, 2013).

Entre las principales fuentes naturales de emisión de mercurio, se encuentran la erosión de rocas, emisiones de vapores de mercurio de los volcanes, géiseres, aguas termales, desgasificación de los mantos terrestres, erosión de depósitos minerales, la evaporación del mercurio oceánico y las emisiones ocasionadas por la vegetación durante los incendios forestales (UNEP, 2010). Todos estos procesos se relacionan con la temperatura. Esto se debe a que al haber un aumento en la temperatura el mercurio se volatiliza, ya sea el que se encuentra presente en minerales o el que se encuentra en el carbón (UNEP, 2010). Las actividades volcánicas son fuentes naturales de mercurio muy importantes, cuya producción es muy superior a la de otras fuentes geotérmicas. Esto es debido a que el mercurio terrestre tiene un origen magmático, sugiriendo algunos investigadores que el mercurio de los yacimientos más importantes proviene del manto superior. Las actividades volcánicas también pueden provocar contaminación directa sobre océanos y lagos (Sprovieri et al., 2010). Por otro lado el mercurio proveniente de la desgasificación de fallas profundas, llega en forma elemental a la atmósfera, medio por el cual se dispersa fácilmente. Otra destacada fuente natural de mercurio en la atmósfera es la producción de mercurio elemental en las aguas superficiales y los suelos (Chen et al., 2016; Styszko et al., 2015).

Al analizar las fuentes de emisión naturales, se observa que la mayor parte del mercurio que llega a la atmósfera lo hace en forma de vapor elemental y, una vez en este medio, se oxida lentamente, dándole un tiempo de vida media de 0.5 a

1 año (UNEP, 2013). Las emisiones restantes se producen en forma de mercurio inorgánico, iónico o en partículas. Estas formas tienen un período de vida más corto en la atmósfera y pueden realizar su depósito en tierras o masas de agua a distancias aproximadas de 100 a 1,000 kilómetros de su fuente (Marumoto et al., 2015).

La cuantificación de emisiones naturales es muy difícil debido a que se trata de fuentes muy dispersas y, por otro lado, existe la duda de si algunas emisiones naturales realmente lo son o se tratan de una reemisión de mercurio que ha sido movilizada por el hombre (Sprovieri et al., 2010; UNEP, 2013).

### **2.7.2. Fuentes de emisión antropogénicas**

El mercurio es utilizado en diversos ámbitos industriales, entre los que se incluye la manufactura de una variedad de instrumentos y aplicaciones, tales como baterías, termómetros, esfigmomanómetros, interruptores eléctricos, sensores térmicos y eléctricos, lámparas fluorescentes y amalgamas dentales, entre otros (Zuber y Newman, 2007). El cinabrio (HgS) ha sido utilizado, ya sea por sí mismo o mezclado con aceites y otras sustancias, para decorar cerámica y el cuerpo humano para rituales en culturas prehispánicas (Hernández-Silva et al., 2009).

En la industria de la pintura se utiliza el cinabrio, debido a su color rojo como colorante para pinturas de aceite. Llegó a ser mejor conocido en el mundo occidental como bermellón (Zuber y Newman, 2007). En la industria textil se utilizaban sales a base de mercurio, principalmente nitrato de mercurio, para tratar la piel de pequeños animales con los cuales se hacían los sombreros, el problema surgió cuando se dieron cuenta que los fabricantes estaban expuestos a grandes concentraciones de vapores de mercurio elemental durante este proceso del fieltro. De hecho, por esta intoxicación surgió la enfermedad del “sombrero loco” (Counter y Buchanan, 2004). En la industria farmacéutica se utilizó durante mucho tiempo el tiomersal, mejor conocido como mertiolate®, como antiséptico o como preservante de vacunas

hasta a finales del siglo XX (Counter y Buchanan, 2004). En la industria química se puede citar lo ocurrido en Minamata, Japón; donde The Chisso Corporation utilizaba cloruro de mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ) y sulfato de mercurio ( $\text{HgSO}_4$ ) como catalizadores para la producción de cloruro de vinilo (Casas et al., 2002). En la industria minera, ha sido utilizado para la extracción de metales preciosos tales como el oro o la plata (Camacho et al., 2016; Yang et al., 2016).

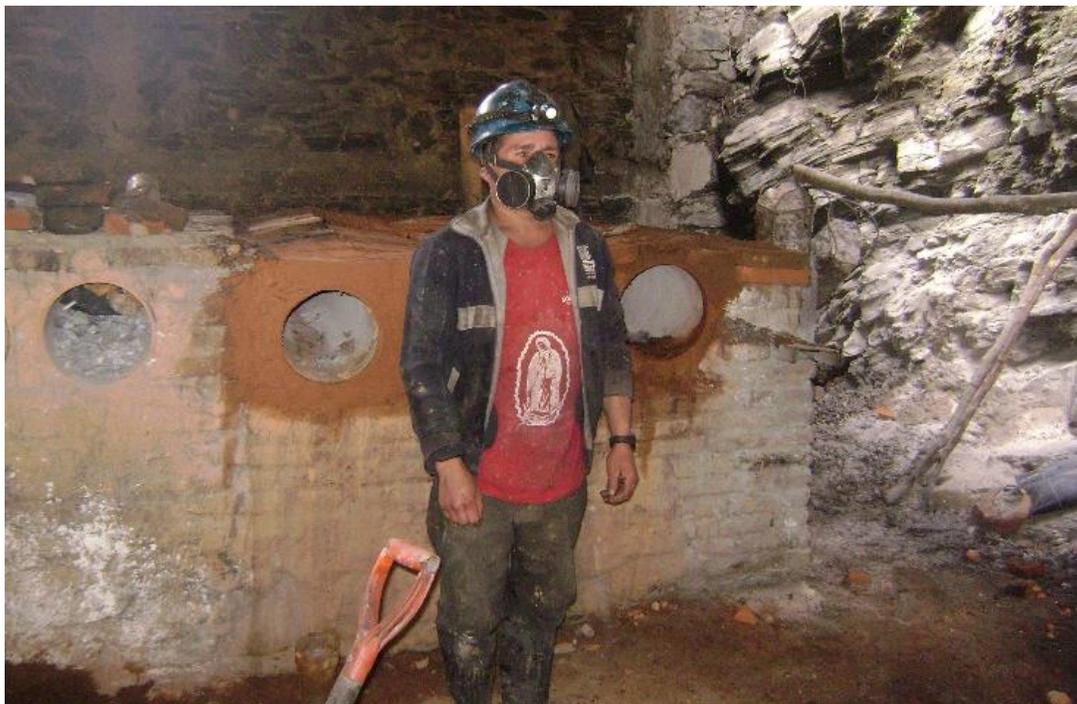
### **2.7.3. Producción minera del mercurio**

La producción controlada de Hg se lleva a cabo alrededor de los yacimientos más importantes a nivel mundial ubicados en Almadén, España e Idrija, Eslovenia. En otros países, aunque no controlada, se lleva a cabo en minas de pequeñas dimensiones principalmente en Rusia, China y México (Yang et al., 2016). La recuperación de mercurio en México es una actividad que se ha llevado a cabo desde tiempos prehispánicos; los hornos generalmente son artesanales y el proceso puede variar en las diferentes minas (Camacho et al., 2016; Hernández-Silva et al., 2009). Como los equipos de producción artesanales no cuentan con ningún tipo de equipo de control, la actividad es sumamente contaminante y está prohibida por la USEPA (Bell et al., 2014).

En el proceso informal de producción de mercurio, el cinabrio se tritura y se cuece en un horno artesanal hecho de tubos de acero y ladrillos de adobe y sellado con barro para evitar fugas. El horno no cuenta con una chimenea para la salida de los gases. Los gases salen por una apertura de  $576 \text{ cm}^2$  dejada específicamente para este efecto; salen hacia cualquier dirección que tenga el viento en ese momento. Aunque los trabajadores de las minas visitadas indican que las temperaturas de cocción son de  $300$  a  $400^\circ\text{C}$ , los hornos deben alcanzar temperaturas mayores de  $540^\circ\text{C}$ , que es la temperatura a la cual el Hg se evapora. La carga del horno artesanal va desde los  $100$  hasta los  $240\text{kg}$  de cinabrio, se quema leña y su proceso de cocción dura entre  $8$  y  $10$  horas. El vapor es condensado con el aire ambiente en una vasija, generalmente de barro, aunque, en procesos más rudimentarios, la

vasija puede ser incluso de plástico (Rangel-García, 2015). Los procesos artesanales son similares, aunque pueden existir ciertas variaciones, como por ejemplo el uso de vasijas de madera o la condensación con agua, en la región de Guizhou en China (Bell et al., 2014). Así mismo, existen procesos de doble condensación, que son más eficientes y menos contaminantes (Rangel-García, 2015).

A lo largo de los siglos se ha extraído el mercurio y la forma más antigua de hacerlo es por medio de pirometalurgia. Aunque esta técnica es muy rudimentaria, aún sigue siendo utilizada por los mineros. El proceso se basa en aprovechar la volatilidad del mercurio para poder lograr su extracción, aunque esto también lo hacía capaz de ser liberado a la atmósfera libremente sin poder retenerse (Hernández-Silva et al., 2009). En las Figuras 8 y 9 se puede observar las condiciones actuales de trabajo de los mineros, las cuales evidentemente son bastante insalubres tanto para ellos como para el ambiente. Estas son fotos de la autoría del sustentante, por lo que puede asegurar que son condiciones actuales de trabajo.



**Figura 8** Condiciones actuales de minas productoras de México (Rangel-García, 2015)



*Figura 9 Hornos de los cuales se extrae el mercurio (Rangel-García, 2015)*

## **2.8. Sitios de estudio**

### **2.8.1. Ciudad de México**

La Ciudad de México (*CDMX*) está localizada a una altitud promedio de 2240 m sobre el nivel del mar. Su extensión es de 1479 km<sup>2</sup> la cual equivale al 0.1% de la superficie del país. La ciudad de México se ubica entre los paralelos 19°36' y 19°03' de latitud norte y entre los meridianos 98°57' y 99°22' de longitud oeste. Colinda al norte, este y oeste con el Estado de México y al sur con el estado de Morelos (Anónimo, 2017).

La Ciudad de México estaba anteriormente dentro del Distrito Federal al que ahora se le da el nombre de *CDMX*. Es una entidad federativa mexicana, considerada oficialmente la capital del país. Se encuentra en el Valle de México. Se divide administrativamente en 16 demarcaciones territoriales o delegaciones. Su población

es de 8.9 millones de habitantes aproximadamente; sin embargo, cuando se considera también la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), suma entonces una población total de más de 21 millones de habitantes, lo que la posiciona como una de las mayores aglomeraciones urbanas del mundo y la más grande del continente americano y del mundo hispanoparlante (Anónimo, 2017).

#### a) Orografía

La CDMX se encuentra rodeada de complejos montañosos de origen volcánico; al oriente por la Sierra Nevada (su cima más elevada sobrepasa los 5000 m), al sur por las serranías del Ajusco y Chichinautzin (su cima más elevada alcanza los 4000 m), al poniente la Sierra de las Cruces (que supera los 3000 m). La parte media de la cuenca está bloqueada por la Sierra Guadalupe (donde las cimas alcanzan los 2600 m), la cuenca se localiza en el corazón del eje, lo cual da a la región condiciones atmosféricas distintas debido a su altitud, régimen variable en la dinámica hídrica y condiciones muy particulares de riqueza biológica (Barrera-López, 2012; López-Carrasco, 2015).

#### b) Hidrografía

El agua de los ríos que aún bajan a la Ciudad de México es conducida al lago de Texcoco o al Gran Canal del Desagüe para ser drenada hacia el Golfo de México, a través del sistema fluvial Tula-Moctezuma-Pánuco. Los únicos cursos de agua que sobreviven en la entidad federativa nacen en la Sierra de las Cruces o en el Ajusco, y son de poco caudal. Muchos de ellos corren entre barrancas que han sido ocupadas por asentamientos humanos, lo que pone en peligro tanto a los habitantes que las ocupan como a los ecosistemas asociados con el río. El más largo de estos ríos es el Magdalena, que corre por el área protegida de Los Dínamos, antes de ser entubado y desembocar en el río Churubusco. Los ríos Churubusco, de La Piedad y Consulado corren bajo las grandes avenidas que llevan sus nombres (Barrera-López, 2012).

En la actualidad con el crecimiento de la población y la contaminación han generado que se pierdan cauces y ríos, siendo utilizados estos mismos como receptores de aguas residuales. Este ecocidio ha dado como resultado que el agua en la Ciudad de México sea insuficiente y sea necesario traerla desde lugares más lejanos. Actualmente las autoridades delegacionales han presentado un proyecto de recuperación, enfocando la problemática a la recuperación de ríos y barrancas en la Ciudad de México. Las diferentes problemáticas, entre las que destacan la invasión de zonas federales, son las de la construcción de viviendas en zonas de riesgo, necesidad de saneamiento de cauces y barrancas, desazolves, falta de plantas de tratamiento de aguas residuales, entre otras (Soto-Ríos et al., 2010).

### c) Clima

Por su posición geográfica, la Ciudad de México (CDMX) es una zona de tierras templadas. La presencia de altas montañas es un factor que impide el paso de las nubes de lluvia que provienen del Golfo de México o del océano Pacífico. Por ello, las precipitaciones en la capital mexicana no son abundantes. La temporada húmeda en el Distrito Federal abarca de mayo a noviembre, aunque la pluviosidad es mayor entre los meses de junio y agosto (Anónimo, 2017).

La temperatura anual promedio varía entre 12 y 16°C, dependiendo de la altitud de la delegación. Las más bajas temperaturas usualmente registradas durante enero y febrero, pueden ir de -2 a -5°C, usualmente acompañadas de nevadas en las regiones del sur como el Ajusco. Mientras que las máximas temperaturas entre la primavera y verano pueden alcanzar los 32°C. En la mayor parte de su territorio se presenta clima templado subhúmedo (87%) En el resto se encuentra clima seco y semi seco (7%) y templado húmedo (6%). La temperatura más alta, mayor a 25°C, se presenta en los meses de marzo a mayo y la más baja, alrededor de 5°C, en el mes de enero (Barrera-López, 2012).

### **2.8.2. San Joaquín, Querétaro, México**

El municipio de San Joaquín se encuentra localizado al centro este del estado de Querétaro, México, y a 135 kilómetros de la capital del estado. Cuenta con una extensión territorial de 500 km<sup>2</sup> la cual equivale al 2.4% de la superficie del estado de Querétaro. San Joaquín se ubica entre los paralelos 21°07' y 20°52' de latitud norte, los meridianos 99°21' y 99°42' de longitud oeste. Colinda al norte con los municipios de Pinal de Amoles, Jalpan de Serra y el estado de Hidalgo, al este con el estado de Hidalgo y el municipio de Cadereyta de Montes; al oeste con los municipios de Cadereyta de Montes y Pinal de Amoles. Este municipio cuenta con 74 localidades y una población total de 7634 habitantes (Anónimo, 2016).

#### **a) Orografía**

Se encuentra ubicado en la Sierra Gorda, la cual se caracteriza por tener un relieve montañoso. Posee elevaciones que alcanzan los 2680 metros de altura y cañones profundos de hasta 700 metros. Sus principales cumbres son los cerros: Maguey Verde (2300 msnm), Mojonero (2340 msnm) y San Antonio (2680 msnm). Sus suelos se formaron en los períodos Jurásico y Cretácico. Su uso principalmente es minero, ganadero, forestal y agrícola (Robles-Gutiérrez, 2015).

#### **b) Hidrografía**

El municipio pertenece a la región hidrológica Pánuco. Sus recursos hidrológicos son proporcionados por el río Extoraz, además de algunos arroyos de poco afluente, los cuales desembocan en el Río San Lorenzo. Cuenta con varios manantiales, así como presas, bordos y sistemas de canales (Robles-Gutiérrez, 2015).

#### **c) Clima**

Templado y húmedo, ligeramente frío, pero el clima cambia durante el día, todo el tiempo. La temperatura media anual es de 14°C, con máxima de 30°C y mínima de

-3°C. El régimen de lluvias se registra entre los meses de mayo y agosto, contando con una precipitación media de 1,150 mm. Los meses más calurosos son abril y mayo; y los más fríos diciembre y enero (Anónimo, 2016).

## **2.9. Técnica analítica**

Las técnicas utilizadas comúnmente para determinar mercurio total son la espectroscopía de absorción atómica acoplada con generador de hidruros (*EAA-GH*), la espectrometría de fluorescencia atómica (*EFA*), de masas con plasma acoplada inductivamente (*ICP-MS*) y de emisión óptica con plasma acoplada Inductivamente (*ICP-OES*), siendo la *EAA-GH* y el *ICP-OES* las técnicas más empleadas para cuantificar mercurio total en muestras acuosas, debido a que ambas técnicas son confiables y accesibles (Rangel-García, 2015).

Para este estudio se eligió utilizar la *EAA-GH* dado que ha demostrado ser una técnica confiable para el análisis de mercurio total, además de ser la más accesible de entre las mencionadas anteriormente (USEPA, 1994). Otra razón es que se busca la optimización del método de análisis de mercurio en aerosoles atmosféricos por esta técnica.

### **2.9.1. Generalidades de la técnica de espectroscopía de absorción atómica acoplada a generador de hidruros (EAA-GH).**

La espectroscopía de absorción atómica acoplada a generador de hidruros es utilizada para evaluar la concentración de un analito en una muestra: Se basa en gran medida en la ley de Lambert-Beer. Lo que ocurre durante este proceso es que los electrones de los átomos, una vez pasados por la ionización, son promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía, es decir, la radiación de una determinada longitud de onda. Esta cantidad de energía, se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular (Willard et al., 1991).

En química analítica, la espectroscopía de absorción atómica es una técnica para determinar la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra. Puede utilizarse para analizar la concentración de más de 62 metales diferentes en una disolución aunque específicamente la espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros permite cuantificar metales en el orden de partes por billón (ppb), tales como: As, Se, Hg, Sn, Pb, Sb, Ge, Bi y Te, que tienen la propiedad de formar hidruros metálicos estables (Willard et al., 1991).

La muestra disuelta en ácido clorhídrico se mezcla con un agente reductor, tal como una solución de zinc y ácido clorhídrico, cloruro de estaño o borohidruro de sodio. Esta reacción produce hidrógeno atómico (H) que reacciona con los metales en su forma oxidada más estable con la finalidad de formar hidruros volátiles. Estos hidruros son transportados por medio de un gas inerte, generalmente nitrógeno (N<sub>2</sub>), a la cámara de ionización, que es calentada por una llama, generalmente de aire-acetileno, a una temperatura optimizada para producir la atomización del analito (Willard et al., 1991).

Para el análisis de mercurio se utiliza el método de vapor frío. Esto gracias a que el mercurio forma vapor atómico a temperatura ambiente, el cual es arrastrado por un gas inerte, nitrógeno generalmente, hasta la celda de medida. Después de este paso la muestra debe ser iluminada por la luz, la cual es transmitida y medida por un detector (Willard et al., 1991).

Para esta técnica se utiliza una lámpara de cátodo hueco. Esta clase de lámparas tiene en el interior un cátodo cilíndrico de metal que contiene el metal de excitación, y un ánodo. Se aplica un alto voltaje a través del ánodo y el cátodo, los átomos del metal en el cátodo se excitan y producen radiación con una determinada longitud de onda (Willard et al., 1991).

Debe utilizarse una lámpara de corrección de deuterio, con el fin de medir la emisión de fondo (Willard et al., 1991).

### 2.9.2. Método de análisis

Debido a que no existe método alguno que indique como llevar a cabo el análisis de mercurio en aerosoles atmosféricos, ni en México ni en el extranjero, por medio de la técnica de espectroscopía de absorción atómica (*EAA-GH*) mediante vapor frío (*VF*), se decidió basarse en el método 7470A de la *EPA* de los Estados Unidos (*USEPA*, 1994).

El propósito del método 7470A es determinar el mercurio total en agua potable, subterránea, de mar, superficial, salobre, así como también en agua residual de tipo industrial y de uso doméstico (también llamado método 245.1) (*USEPA*, 1994). A este método se le harán cambios con el fin de optimizarlo y adecuarlo al propósito de esta investigación anteriormente mencionado.

En la Tabla 1 se muestran los reactivos que se utilizan por medio de este método.

**Tabla 1** Reactivos utilizados en el método 7470A de la *EPA* (*USEPA*, 1994)

Reactivo	Concentración	Unidades
Agua	Tipo ASTM II	
Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )	50	%
Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	0.5	N
Mercurio (Hg)	0.1 - 10	$\mu\text{g/L}$
Permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ )	5	% m/v
Persulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )	5	% m/v
Clorhidrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ )	12	% m/v

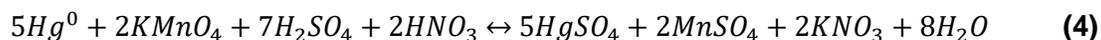
En la Tabla 2 se observa el modo de preparación de la muestra antes del análisis. Esto para después poder comparar con los utilizados en esta investigación y mostrar las diferencias y adaptaciones hechas al método 7470A.

**Tabla 2** Procedimiento descrito en el método 7470A de la EPA para la preparación de 100 mL de muestra (USEPA, 1994)

Paso	Reactivo	Alícuota (mL)
1	Muestra con Hg	La indicada según los niveles de concentración de Hg en la muestra
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5
3	HNO <sub>3</sub>	2.5
4	KMnO <sub>4</sub>	15
5	Dar 15 min de tiempo a la reacción	
6	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	8
7	Calentar a baño maría por 2 h a 95°C.	
8	Enfriar a temperatura ambiente	
9	NH <sub>2</sub> OH•HCl	6

Por lo tanto las reacciones propuestas mediante dicho método son las siguientes:

Primero se busca la oxidación total del mercurio en la muestra por medio de permanganato en medio bastante ácido (Reacción 4):



Posteriormente al mercurio que pueda no estar en su forma oxidada se le agrega persulfato de potasio con el fin de oxidarlo también (Reacción 5):



## 2.10. Aseguramiento de la calidad

El aseguramiento de la calidad analítica forma parte imprescindible de la administración de laboratorios que busca demostrar y evaluar de manera transparente, objetiva y documentada la validez de los procedimientos utilizados en

el laboratorio para generar datos confiables, mediante la participación de un tercero. El aseguramiento de calidad presupone la existencia de un sistema de control de calidad de las mediciones, de un sistema de evaluación de la calidad y de un sistema de documentación que proporcione evidencia objetiva de su existencia. La ausencia de cualquiera de estos componentes compromete la validez de los resultados analíticos (EURACHEM/CITAC, 2016).

#### **2.10.1. Acreditación de laboratorios**

El reconocimiento formal de la competencia técnica de un laboratorio en la realización de los análisis o pruebas específicas, corresponde a la acreditación del laboratorio. La acreditación es el resultado final de una evaluación (auditoría analítica) realizada por un equipo evaluador (auditores) que tienen la experiencia, los conocimientos científicos y técnicos suficientes para verificar que los requerimientos establecidos en una normativa definida, se cumplan (EURACHEM/CITAC, 2016).

#### **2.10.2. Auditoría analítica**

La evaluación cubre dos áreas generales distintas: aspectos organizacionales y aspectos técnicos. Los auditores deben tener la formación y el criterio suficiente para evaluar no sólo el cumplimiento de la normativa, sino también, que los métodos y procedimientos establecidos por el laboratorio se ajusten al propósito de los mismos (EURACHEM/CITAC, 2016; Norma Mexicana NMX-EC-17025-IMNC, 2006).

#### **2.10.3. Sistema de aseguramiento de calidad**

Las directrices de un sistema de aseguramiento de calidad consisten básicamente en seguir las buenas prácticas de laboratorio, las cuales pueden resumirse en la iniciativa desarrollada en el Reino Unido para promoverlas, denominada Mediciones

Analíticas Válidas y basada en seis principios generales aplicables a cualquier laboratorio (Norma Mexicana NMX-EC-17025-IMNC, 2006):

- 1) Las mediciones analíticas deben hacerse para satisfacer un requisito acordado
- 2) Las mediciones analíticas deben hacerse utilizando métodos y equipo que han sido probados para asegurar que son adecuados para el propósito buscado
- 3) El personal que realiza las mediciones debe ser calificado y competente para realizar la tarea
- 4) Debe haber una evaluación rutinaria independiente del desempeño del laboratorio
- 5) Las mediciones realizadas en un lugar deben ser consistentes con aquellas realizadas en otra parte
- 6) Las organizaciones que realizan mediciones analíticas deben tener procedimientos bien definidos de control y aseguramiento de calidad.

El cumplimiento de estos principios garantiza las buenas prácticas y son acordes con cualquier esquema que se utilice para evaluar la eficacia y eficiencia técnica del sistema de aseguramiento de calidad de un laboratorio (Norma Mexicana NMX-EC-17025-IMNC, 2006).

Los parámetros de validación que se eligieron para poder asegurar la calidad de los resultados son los siguientes:

### Robustez

La robustez se define como una medida de la capacidad del método analítico y demuestra que no resulta afectado por pequeñas pero deliberadas variaciones en los parámetros del método proporcionando una indicación de su confiabilidad durante su uso normal (CENAM, 2005).

### Intervalo lineal y de trabajo

El intervalo lineal es la característica de tener una relación proporcional entre el parámetro analizado y el resultado deseado. La transformación matemática se lleva a cabo por medio de una función lineal. Esta función se puede aplicar solamente en un intervalo de concentración limitado, en el cual existe proporcionalidad (CENAM, 2005).

Por otro lado, el intervalo de trabajo está definido dentro del intervalo lineal siendo aquel en el que se obtiene una mejor precisión de los resultados (CENAM, 2005).

### Sensibilidad

La sensibilidad se entiende como el cambio en la respuesta del instrumento que corresponde a un cambio en la concentración del analito. Por lo tanto, ésta es la pendiente de la curva promedio obtenida (CENAM, 2005).

### Límites de detección y cuantificación

Estos parámetros indican a partir de qué concentración el equipo detecta al analito sin ser confiable su cuantificación (límite de detección) y a partir de qué concentración ya da un valor confiable de cuantificación (límite de cuantificación) (CENAM, 2005).

### Reproducibilidad

La precisión en condiciones de reproducibilidad son las condiciones según las cuales los resultados independientes de una prueba se obtienen cambiando una de las variables de la operación (CENAM, 2005).

## Repetibilidad

La repetibilidad es la proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo analito realizadas bajo las mismas condiciones de medición (CENAM, 2005).

Cabe mencionar que, debido a que no existe material de referencia certificado para aerosoles atmosféricos se decidió no evaluar el porcentaje de recobro en esta etapa de la investigación.

## **CAPÍTULO III**

### **3. ANTECEDENTES**

#### **3.1. Impactos ambientales por mercurio**

En la naturaleza hay infinidad de yacimientos que proveen rocas o minerales rojos, siendo los más comunes los depósitos de óxidos de hierro, que dependiendo de su pureza y estado de oxidación química, abarcan una porción del espectro de los colores que se consideran como los tonos cálidos, ya sea que se presenten como mantos, vetas o cuerpos conspicuos (UNEP, 2013). En la gama de minerales rojos, el cinabrio o sulfuro de mercurio en el México antiguo jugó un papel muy importante. Esto debido a sus propiedades físicas y químicas. Más aún, su “relativa escasez” hizo que este mineral fuera un producto apreciado y considerado como importante por varias sociedades (Hernández-Silva et al., 2009).

##### **3.1.1. Impactos ambientales en el mundo por mercurio**

Caso Minamata, Japón. (1953-1960): En abril de 1956 una joven muchacha habitante del Distrito de Tsukinoura de la Ciudad de Minamata fue internada en el hospital de la planta de Chisso, quejándose de un severo adormecimiento de sus extremidades e incapacidad para comer y hablar (Bell et al., 2014; Ministerio del Medio Ambiente de Japón, 2013). Debido a que se observó un número creciente de personas que padecían síntomas de desorden neurotóxico, se comenzaron a crear iniciativas, una de ellas fue la solicitud de que se investigara cuál era la causa. En julio de 1959, el Equipo de Investigación de la Enfermedad de Minamata de la Facultad de Medicina de la Universidad de Kumamoto informó que habían llegado a la conclusión de que la sustancia causante de la enfermedad de Minamata era un compuesto de mercurio, probablemente un compuesto organomercurio que se hallaba en los peces que ahí se recolectaban, ya que ésta era una bahía pesquera. Después se supo que el mercurio llegó a los peces debido a que la empresa

Shinn-Nippon Chisso Hiryo K.K., empresa química que utilizaba cloruro de mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ) y sulfato de mercurio ( $\text{HgSO}_4$ ) como catalizadores para la producción de cloruro de vinilo, desechaba el dimetilmercurio ( $\text{CH}_3\text{HgCH}_3$ ) que obtenía como subproducto en la bahía (Ministerio del Medio Ambiente de Japón, 2013). Se contabilizaron un total de 111 víctimas de muerte y más de 400 casos con problemas neurológicos. De hecho se calcula que entre 1932 y 1968 se vertieron 81 toneladas de mercurio en la bahía (Ministerio del Medio Ambiente de Japón, 2013).

Caso Irak: En 1972 se registró una intoxicación masiva por consumo de pan, elaborado de forma casera a partir de harina de trigo, cuyo grano fue importado desde México y Estados Unidos. El inicio de la tragedia se origina en la apremiante escasez de granos para abastecer a la población como consecuencia de un prolongado período de sequía. Los granos importados habían sido tratados con dimetilmercurio ( $\text{CH}_3\text{HgCH}_3$ ) y la advertencia en cada saco sobre la prohibición de utilizar estos granos como alimentos sino solamente para cultivo estaba rotulada en inglés y en español. Los granos fueron distribuidos entre los agricultores quienes, ante el apremio de la hambruna, utilizaron parte para preparar alimentos. El desconocimiento del significado de los rótulos por razones idiomáticas y las dificultades gubernamentales para difundir una efectiva advertencia, hicieron el resto. Tres meses después de haberse iniciado la distribución, los casos de envenenamiento seguido de muerte se multiplicaron en el interior del país. La crisis se agigantó al constatarse que la contaminación se había extendido al ganado haciendo del consumo de carne de reses contaminadas una nueva e imprevista vía de propagación (Bell et al., 2014; Bose-O'Reilly et al., 2016; Figueroas, 2009).

La epidemia que cursó con afectación neurológica con síntomas de parestesia, ataxia, sordera y constricción visual, afectó a más de 6,500 personas con 459 muertes (Figueroas, 2009; Marumoto et al., 2015).

### **3.1.2. Impactos ambientales en México por mercurio**

En México la producción de mercurio proviene de yacimientos que se localizan principalmente en los estados de San Luís Potosí, Querétaro y Guerrero. Los más importantes sin duda han sido los de la Sierra Gorda Queretana, particularmente los de la región de San Joaquín, donde se han censado numerosas minas grandes y pequeñas, modernas, coloniales y prehispánicas (Hernández-Silva et al., 2009).

La actividad minera vigente en Taxco está asociada a la explotación de plata, plomo, zinc, cobre y antimonio, entre otros (Soto-Ríos et al., 2010).

La mineralización se manifiesta a través de yacimientos en bocaminas, terreros y jales expuestos a las corrientes de agua y vientos existentes (Martínez-Fuentes, 2016).

Un caso es el de Taxco, Guerrero, México. Ahí se han hallado altos niveles de mercurio en sangre de las mujeres que viven cerca de las minas (Soto-Ríos et al., 2010).

### **3.1.3. Convenio de Minamata sobre mercurio**

A lo largo de los últimos años ha aumentado el conocimiento científico sobre los daños provocados por el mercurio en el ser humano y en el ambiente y aunque algunos gobiernos han querido instaurar regulaciones sobre el uso de este metal, esto no sirve de nada si actúa solo ya que el mercurio es un contaminante de carácter global (Bell et al., 2014).

Por esto, los gobiernos iniciaron negociaciones intergubernamentales con el propósito de preparar un tratado mundial, jurídicamente vinculante, sobre mercurio, y así, en octubre de 2013 fue adoptado el convenio de Minamata sobre mercurio (Bell et al., 2014).

El objetivo del Convenio de Minamata sobre mercurio es “proteger la salud humana y el medio ambiente de las liberaciones antropogénicas de mercurio y compuestos de mercurio” (Bell et al., 2014).

En general, el convenio busca reducir el suministro y comercio de mercurio, eliminar gradualmente o reducir determinados productos y procesos que usan mercurio y controlar las emisiones y liberaciones de mercurio. Cabe destacar que el uso del mercurio en la extracción de oro artesanal y en pequeña escala (*ASGM*, en inglés) está reconocido como una de las mayores fuentes mundiales de contaminación atmosférica por mercurio en la actualidad, y el convenio sobre mercurio incluye disposiciones para evaluar y reducir al mínimo el uso de mercurio en la *ASGM*. Otra importante fuente antropogénica de contaminación por mercurio en el ambiente es la proveniente de los combustibles fósiles, de la cual también se espera una reducción significativa en la emisión de este contaminante (Ancora et al., 2016; Evers et al., 2016).

## CAPÍTULO IV

### 4. METODOLOGÍA

#### 4.1. Sitios de muestreo

##### 4.1.1. Ciudad de México

La Ciudad de México es una zona con una densidad de población bastante alta comparándola con los demás estados de la República Mexicana. Esto trae como consecuencia un denso flujo vehicular que a su vez emite a la atmósfera altas concentraciones de material particulado debido a la combustión de combustibles fósiles (Barrera-López, 2012).

El muestreo se realizó en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA), edificio localizado en la Ciudad Universitaria (CU), dentro del campus universitario ( $19^{\circ}19'50''$  norte y  $99^{\circ}11'03''$  oeste) al suroeste de la Ciudad de México (Figura 10).



**Figura 10** Mapa orográfico de las delegaciones de la Ciudad de México (CDMX) (UNAM, Instituto de Geografía) (Fuente: Global Mapper 18.2, 2015)

Este sitio está caracterizado por construcciones académicas dispersas entre zonas con alta vegetación, rodeado de un circuito escolar con intensa y continua carga vehicular (López-Carrasco, 2015).

#### **4.1.2. San Joaquín, Querétaro, México**

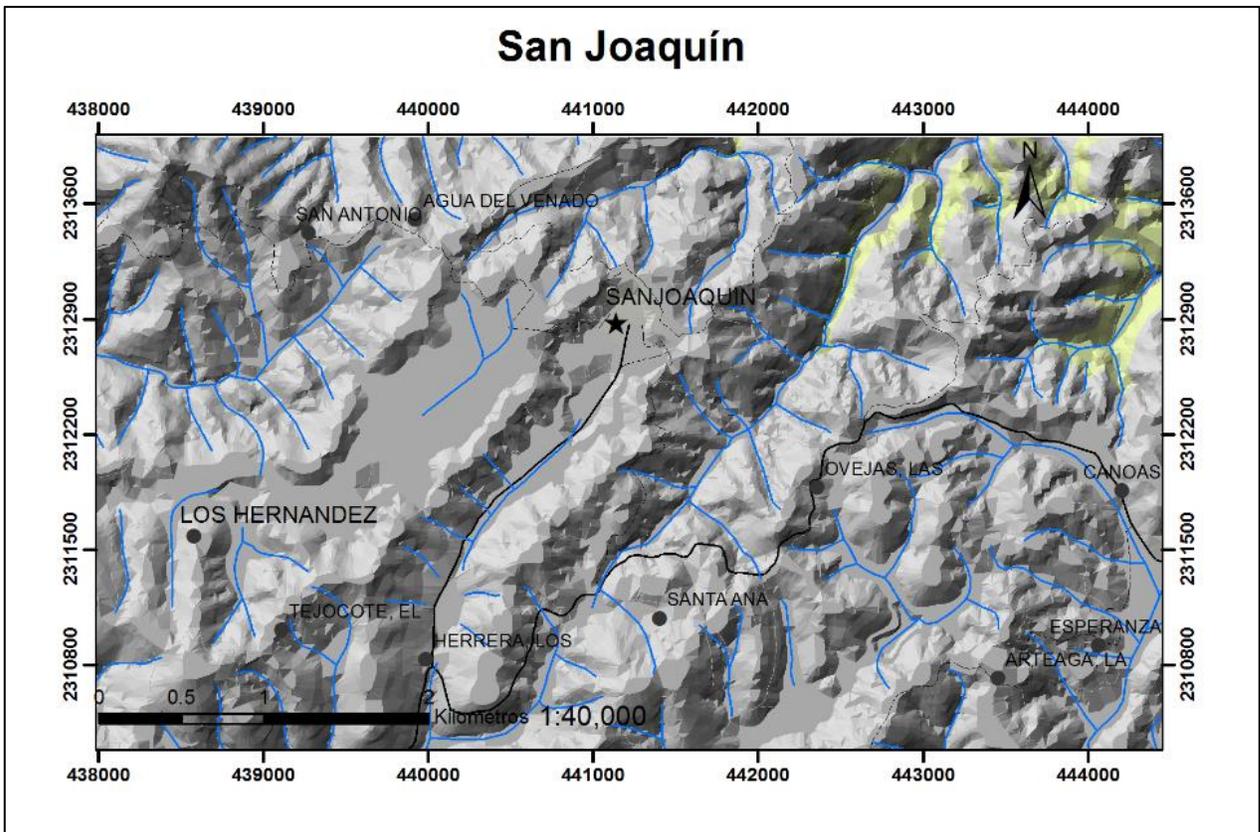
En México la producción de mercurio proviene de yacimientos que se localizan principalmente en los estados de San Luis Potosí, Querétaro y Guerrero. Los más importantes, sin embargo, han sido los de la Sierra Gorda Queretana, particularmente los de la región de San Joaquín-Peñamiller donde se han censado numerosas minas, grandes y pequeñas (Hernández-Silva et al., 2009).

Desde el Siglo IV hasta el Siglo XV, la región de San Joaquín fue usada por la población prehispánica como fuente de explotación del cinabrio (HgS). Inclusive existen registros que demuestran que habitantes de Ranas y Toluquilla, las cuales se encuentran en la región serrana del sur de la Sierra Gorda, se dedicaban a la extracción y manejo de dicho mineral (Hernández-Silva et al., 2009).

También en la década de los sesentas del siglo XX principia la bonanza del mercurio, colocando a Querétaro como primer productor nacional, siendo San Joaquín, Peñamiller y Pinal de Amoles los principales productores (García-Mercado, 2016).

En la actualidad, la explotación minera de mercurio está vedada en la región de San Joaquín, Querétaro, México (Figura 11) ya que la presencia de mercurio en bocaminas, terreros y jales expuestos a las corrientes de agua y vientos lo dispersan en toda el área, por lo que existe un alto nivel de contaminación por este elemento altamente tóxico (Hernández-Silva, 2009).

Por lo anterior se seleccionó este sitio, ubicando el equipo de seguimiento a una altura de 1694 msnm y a 8 m sobre el nivel del suelo.



**Figura 11** Mapa orográfico e hidrográfico de San Joaquín (SJ), Querétaro, México (Fuente: Global Mapper 18.2, 2015)

### 4.1.3. Campañas de muestreo

Los sistemas meteorológicos predominantes definen claramente dos épocas climáticas con particularidades bien definidas: la temporada de “húmedas” (de junio a octubre), caracterizada por un alto contenido de humedad y la temporada de “secas” que se identifica con humedad relativa baja. La época de secas puede ser subdividida en dos: seca-caliente (marzo – mayo), en la cual predomina aire con características tropicales pero seco, y la época seca-fría (noviembre-febrero) cuyos rasgos meteorológicos la definen como aire de tipo polar con bajo contenido de humedad (García-Martínez, 2007). Con base en esto, se realizaron 3 campañas de muestreo, 1 por cada época climática del año durante el 2015 recolectándose un total de 134 filtros.

La primera campaña fue realizada solamente en la Ciudad de México mientras que la segunda y tercera campañas, fueron realizadas de manera simultánea tanto en la Ciudad de México, México (CDMX) como en San Joaquín, Querétaro, México (SJ).

a) Ciudad de México (CDMX)

La primera campaña fue realizada del 19 de enero al 19 de marzo de 2015, obteniéndose un total de 60 filtros en este periodo. La segunda campaña fue realizada del 13 de junio al 2 de julio de 2015, obteniéndose 20 filtros para este periodo. Por último, la tercera campaña fue realizada del 28 de noviembre al 16 de diciembre de 2015, logrando recolectar 19 filtros. Esto dio un total de 99 filtros recolectados en CDMX durante el año de muestreo para su posterior análisis.

b) San Joaquín (SJ), Querétaro, México

La segunda campaña fue realizada del 14 de junio al 1 de julio de 2015, obteniéndose 17 filtros para este periodo. La tercera campaña fue realizada del 28 de noviembre al 15 de diciembre de 2015, logrando recolectar 18 filtros. Esto dio un total de 35 filtros recolectados durante el año de muestreo en San Joaquín, Querétaro, México (SJ) para su posterior análisis.

## **4.2. Técnica de muestreo**

### **4.2.1. Filtros**

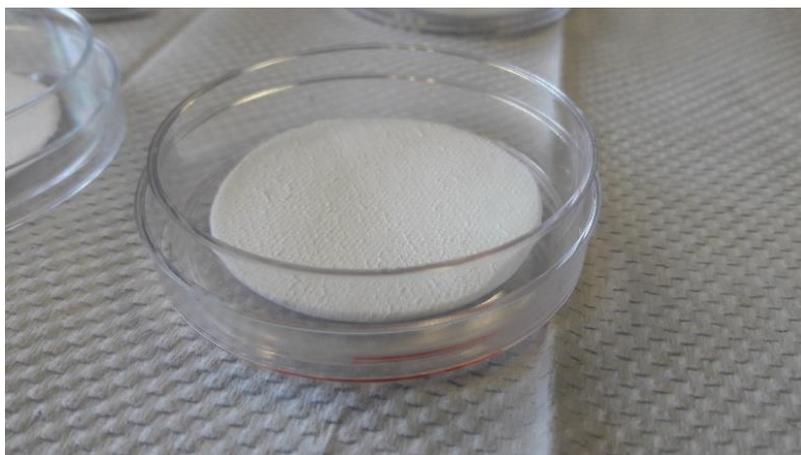
a) Selección de filtros

Se decidió la utilización de filtros de cuarzo (Figura 12) durante todo este trabajo. Son fabricados con microfibras de cuarzo pura ( $\text{SiO}_2$ ) sin ligantes ni aditivos, debido a que son indicados para el control de la contaminación atmosférica y para la

determinación de partículas a altas temperaturas, entre otras características. Por ejemplo, presentan contenido extremadamente bajo en metales pesados, una excelente retención de partículas muy finas por mecanismos de adsorción de las fibras de cuarzo, sin olvidar que presentan una permeabilidad muy elevada al aire, lo cual permite el paso de grandes volúmenes de aire. Además, este tipo de filtros presentan una excelente estabilidad química lo cual permitirá que el analito de interés no sufra reacciones secundarias, sino que se adherirá al filtro. La Tabla 3 presenta algunas de sus características.

**Tabla 3** Características del filtro

FILTRO	
Material	Cuarzo
Diámetro	47 mm
Tamaño de poro	0.45 $\mu\text{m}$
Marca	Pall Life Sciences®
Proveedor	Tecnología Cromatográfica S.A. de C.V., CDMX



**Figura 12** Filtro de cuarzo

#### b) Pretratamiento de los filtros

Los filtros son colocados en recipientes de porcelana, dejando expuesto el lado que estará en contacto con la muestra (Figura 13). Estos son introducidos a la mufla alcanzando una temperatura de 600°C durante un tiempo de 6 h.



**Figura 13** Acondicionamiento de los filtros

Una vez terminado el proceso de calentamiento se dejan en reposo durante 12 h para estabilizar los filtros a temperatura ambiente dentro de la mufla. Después estos filtros son colocados en cajas Petri las cuales no son cerradas, y son colocadas dentro de desecadores durante 6 h más para la correcta absorción de humedad presente en los filtros (Figura 14).



**Figura 14** Filtros en desecador

Una vez pasado el tiempo se procede al pesado de los filtros en una balanza analítica la cual está calibrada y se encuentra resguardada con las condiciones atmosféricas controladas (Figura 15).



**Figura 15** Balanza analítica Sartorius

Posteriormente son colocadas nuevamente en cajas Petri debidamente identificadas y selladas con papel Parafilm, para su almacenamiento hasta su uso en el muestreo (Figura 16).



**Figura 16** Filtros sellados

#### 4.2.2. Equipo de seguimiento

Los procesos aerodinámicos por los cuales las partículas realizan el depósito en el equipo de seguimiento a través de aire ambiente son bastante complejos y dependen de muchos factores físicos asociados con el equipo mismo, el ambiente que lo rodea y las propiedades de las partículas.

Para realizar el muestreo de este trabajo fueron utilizados 2 equipos MiniVol® (*MiniVol portable air sample, Airmetrics*) (Figura 17). Los cuales fueron colocados en ambos sitios de muestreo, en el caso de las campañas de muestreo simultáneas. El principio de funcionamiento de este equipo consiste en una filtración selectiva de partículas suspendidas en el aire por la acción de una bomba de succión con un flujo específico de 5 L/min. Además, funciona por medio de una batería con vida útil de 48 h lo cual lo hace idóneo para muestrear en lugares donde la energía eléctrica no es estable como en las altas montañas.



**Figura 17** Fotografía del equipo Minivol Airmetrics

Este equipo permite el seguimiento de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  debido a su cabezal (Figura 18) que contiene dos trampas de material particulado; la plateada que es para  $PM_{10}$  (Figura 19) y la dorada que es para  $PM_{2.5}$  (Figura 19).

Para este trabajo se eligió trabajar con  $PM_{2.5}$  ya que según la literatura, este tipo de partículas provienen de reacciones químicas atmosféricas entre las cuales estarán presente los metales pesados. Además, este tipo de partículas presentan un mayor efecto de riesgo a la salud humana debido a su tamaño que les facilita atravesar las fosas nasales y pueden llegar fácilmente a pulmones. Se trabajó con un flujo de 5 L/min y se realizó el seguimiento diario por un lapso de 23.5 h, comenzando a las 11:40 a.m.

En resumen, todas estas características hicieron de este equipo el idóneo para realizar el seguimiento de las muestras de aerosoles atmosféricos.

Una vez recolectada cada muestra en el filtro, fue colocada dentro de su respectiva caja Petri (previamente identificada), sellada con papel Parafilm y almacenada para su posterior análisis a  $4^{\circ}C$ .



**Figura 18** Cabezal



**Figura 19** Trampas dentro del cabezal

### 4.3. Análisis químico de los filtros

#### 4.3.1. Tratamiento

Los filtros fueron retirados de la refrigeración durante 4 h para buscar su acondicionamiento a temperatura ambiente. Después se retiró el Parafilm y fueron colocados dentro de un desecador durante 24 h para la absorción de la humedad que pudiera estar presente en los filtros. Una vez pasado el tiempo fueron nuevamente pesados los filtros para conocer la masa seca de la muestra recolectada.

#### 4.3.2. Digestión ácida de filtros asistida por microondas

Se colocó 75% del filtro con la muestra dentro de un vaso de digestión HP-500, a los cuales se les agregaron 10 mL de  $\text{HNO}_3$  3.2 mol/L y 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (28%). Se dejaron los vasos en reposo durante 24 h para estabilizar la reacción (Figura 20).



*Figura 20 Filtro colocado en vaso HP-500*

Una vez pasado el tiempo, los vasos fueron preparados para introducirse en el horno de microondas Mars5® (Figura 21) bajo las condiciones descritas en la Tabla 4 (Martínez-Fuentes, 2016).



**Figura 21** Vasos HP-500 preparados para digestión en microondas

**Tabla 4** Condiciones de digestión en horno de microondas (Martínez-Fuentes, 2016)

Horno de microondas					
Potencia (Watts)	Tiempo de rampa (min)	Presión (kPa)	Temperatura (°C)	Tiempo a temperatura constante (min)	Tiempo total (min)
1200	20	1724	180	10	30

Las muestras fueron sometidas a una rampa de temperatura durante 20 min hasta alcanzar los 180°C. Posteriormente permanecieron 10 min adicionales a temperatura constante (180°C). El proceso dura 30 min.

Después, las muestras fueron colocadas en reposo durante otras 24 h hasta alcanzar la estabilización dentro de los vasos debido a la alta presión y alta temperatura. Los vasos se despresurizaron y la muestra fue decantada dentro de

matraces aforados de 50 mL, a los cuales se les agrega agua desionizada hasta la marca de aforo.

Posteriormente, la muestra fue vertida en botellas de polietileno de alta densidad las cuales se lavaron con agua desionizada ASTM grado Tipo II tratadas previamente con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 3 M. Esto se hizo siguiendo el procedimiento de limpieza de las botellas de acuerdo con el método descrito por la Norma Mexicana NMX-AA-051-2001. Finalmente, las botellas fueron debidamente etiquetadas y almacenadas a 4°C hasta su posterior análisis.

#### **4.4. Método de preparación de muestra**

##### **4.4.1. Optimización del método de análisis**

Como ya se dijo en la sección 2.9.2 de esta tesis, el estudio se basó en el método 7470A de la Agencia de Protección Ambiental Estadounidense (*USEPA, 1994*); sin embargo, se buscó la optimización de dicho método ya que utiliza gran cantidad de reactivos. Por lo tanto, produce una mayor cantidad de residuos.

La modificación que se le hizo fue eliminar el uso de persulfato de potasio ya que el permanganato de potasio en medio ácido es bastante oxidante. También se eliminó el uso de ácido sulfúrico debido a que el ácido nítrico puede generar por sí solo el medio para que el permanganato sea un oxidante. Por último, se disminuyó la concentración del clorhidrato de hidroxilamina. Esto porque su único fin es eliminar el exceso de permanganato, es decir, no reacciona con el mercurio.

No se hizo un control con el método original, ya que anteriormente este método modificado ya había sido estudiado para analizar mercurio en agua potable. En dicho estudio se obtuvieron resultados confiables con un 98.4% de porcentaje de recobro, demostrando así que los cambios realizados no afectan los resultados

(Rangel-García, 2015). Por esta razón se decidió retomar para hacer el mismo estudio pero ahora con diferente matriz.

En la Tabla 5 se mencionan las concentraciones de los reactivos utilizados.

**Tabla 5** Reactivos propuestos para optimizar el método 245.1 de la EPA (USEPA, 1994)

Reactivo	Concentración	Unidades
Agua	Tipo ASTM II	
Ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> )	50	%
Mercurio (Hg)	0.1 - 10	µg/L
Permanganato de potasio (KMnO <sub>4</sub> )	5	% m/v
Clorhidrato de hidroxilamina (NH <sub>2</sub> OH.HCl)	10	% m/v

Al disminuir el número de reactivos, también disminuye el número de pasos del método. De ser un método con 9 pasos, ahora quedó uno con solamente 5 pasos.

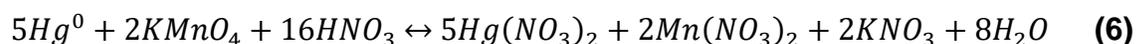
En la Tabla 6 se describen los pasos a seguir.

**Tabla 6** Procedimiento modificado para la preparación de 100 mL de muestra

Paso	Reactivo	Alícuota (mL)
1	Muestra con Hg	La indicada según los niveles de concentración de mercurio en la muestra
2	HNO <sub>3</sub>	6
3	KMnO <sub>4</sub>	5
4	Dar 15 min de tiempo a la reacción	
5	NH <sub>2</sub> OH.HCl	La necesaria para eliminar exceso de KMnO <sub>4</sub>

Por lo tanto la reacción propuesta mediante dicho método es la siguiente:

Al igual que en el método 7470A, se busca la oxidación total del mercurio en la muestra por medio de permanganato en medio bastante ácido.



#### 4.4.2. Metodología de la validación

Para realizar la validación del método se utilizó una disolución estándar de mercurio (Hg) 1,000 mg/L trazable al Instituto Nacional de Estándares y Tecnología Estadounidense (*National Institute of Standards and Technology; NIST*).

Con la disolución estándar se prepararon 192 curvas de calibración para su posterior análisis, donde cada curva se analizó por triplicado. Cada curva tuvo 7 puntos de concentración conocida (1, 2, 4, 6, 8, 10 y 12 µg/L de Hg). Esto se hizo con el fin de poder evaluar el coeficiente de correlación, la pendiente y la ordenada al origen de cada una de ellas. Cabe mencionar que los puntos fueron propuestos para poder hacer las pruebas y posteriormente evaluar los parámetros.

#### Robustez

Para la evaluación de este parámetro se realizó un diseño de bloques aleatorios (Anexo I) del cual se obtuvieron 64 experimentos a realizar. Todos se realizaron por triplicado, dando un total de 192 curvas de calibración. A dichos experimentos se les modificaba una variable de las 10 empleadas.

En la Tabla 7 se hace un esquema tanto de las variables que se modificaron, como de los valores que se usaron para evaluar la robustez. A las variables les fue asignada una clave para el posterior análisis de varianza

**Tabla 7** Variables y condiciones con las que se evaluó la robustez del método

Clave	Variable	Condición 1	Condición 2
A	Flujo de N <sub>2</sub>	1 bar	2 bar
B	Marca de estándar Hg	Crescent Chemical Co., Inc®	High-Purity Standards®

**Tabla 7** Variables y condiciones con las que se evaluó la robustez del método (continuación)

Clave	Variable	Condición 1	Condición 2
C	Tiempo de calentamiento de la lámpara	1 h	2 h
D	Hora del día en que se analizaba	12 h	18 h
E	Tiempo de <i>software</i>	50 s	70 s
F	Tiempo de vida de NaBH <sub>4</sub>	1 día	3 días
G	Concentración de NaBH <sub>4</sub>	0.6 % m/v	0.4% m/v
H	Concentración de HCl	11 % v/v	18.5 % v/v
I	Concentración de KMnO <sub>4</sub>	3% m/v	5% m/v
J	Concentración de HNO <sub>3</sub>	35 % v/v	70 % v/v

#### Intervalo lineal y de trabajo

Para evaluar este parámetro, el intervalo de concentraciones debe tener un coeficiente de correlación ( $r^2$ ) mayor o igual a 0.99 para cada curva.

Posteriormente, a dichas curvas de calibración se les aplicó un análisis de los residuos para así poder comprobar que el modelo lineal se ajusta bien para todas ellas.

Para poder evaluar el intervalo de trabajo se prosiguió a hacer un análisis estadístico de los datos. Se graficó el porcentaje del coeficiente de variación (% CV) de los resultados de cada curva (cabe recordar que cada curva se analizó por triplicado) con respecto de las concentraciones ( $\mu\text{g/L}$ ). Esto se hizo para saber a partir de cuál intervalo de concentraciones se presentaba un menor coeficiente de variación entre los resultados obtenidos.

El porcentaje de coeficiente de variación (%CV), se calcula según la siguiente ecuación:

$$\%CV = \frac{\sigma}{\mu} \quad (7)$$

donde:

$\%CV$ , es el porcentaje del coeficiente de variación que hay entre los resultados del triplicado de cada curva.

$\sigma$ , es la desviación estándar de los resultados del triplicado de cada curva

$\mu$ , es el promedio de los resultados del triplicado de cada curva

### Sensibilidad analítica

Para evaluar este parámetro se calculó el promedio de las absorbancias obtenidas para cada una de las concentraciones así como también se obtuvo una nueva desviación estándar de las absorbancias, para obtener una sola curva de calibración.

### Límites de detección y cuantificación

Ambos parámetros son calculados a partir de las mediciones de absorbancia en los blancos. Para evaluar dichos parámetros se evaluó la absorbancia presentada en los blancos de las curvas de calibración analizadas.

Posteriormente se utilizaron las ecuaciones 8 y 9 para calcular el valor de los límites.

$$LD = \text{Absorbancia promedio} + 3\sigma \quad (8)$$

$$LC = \text{Absorbancia promedio} + 10\sigma \quad (9)$$

donde LD es el límite de detección, LC el límite de cuantificación y  $\sigma$  es la desviación estándar de las absorbancias.

### Reproducibilidad

Este parámetro se evaluó cuantificando la concentración de la misma muestra, en el mismo equipo, con el mismo analista pero variando el día de operación.

### Repetibilidad

Para evaluar este parámetro se analizó la concentración de la misma muestra sometida a las mismas condiciones (mismo día, mismo analista, mismo equipo).

#### **4.4.3. Preparación para el análisis por espectroscopía de absorción atómica acoplada a generador de hidruros por el método de vapor frío (VF-EAA-GH)**

El análisis de mercurio total se realizó en el Laboratorio de Aerosoles Atmosféricos del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), con un espectrofotómetro de absorción atómica marca GBC, modelo 932 AA. Este equipo se acopló a un generador de hidruros marca GBC, modelo HG3000 (Figura 22). Se utilizó una lámpara de cátodo hueco monoelemental de mercurio la cual fue adquirida al momento de comenzar las pruebas (marca: Photron lamps).

Las características de los reactivos utilizados se mencionan en la Tabla 8.

**Tabla 8** Características de los reactivos utilizados

Reactivo	Marca	Lote
Estándar de Hg (1 000 mg/L)	High Purity	1207328
Ácido clorhídrico (HCl)	Meyer	C1011592
Borohidruro de sodio (NaBH <sub>4</sub> )	Sigma	671H34S2
Ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> )	Meyer	C0812338
Hidróxido de sodio (NaOH)	ISO	B886298

**Tabla 8** Características de los reactivos utilizados (continuación)

Reactivo	Marca	Lote
Permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ )	JTBaker	N28C62
Clorhidrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ )	Meyer	F0709301



**Figura 22** Espectrofotómetro de absorción atómica acoplado a un generador de hidruros (EAA-GH)

### Preparación de los reactivos

#### **Preparación del borohidruro de sodio**

En un matraz aforado de 500mL se colocan 2.5 g de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) disueltos en 250 mL de agua desionizada.

Se agregan 3 g de borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) grado reactivo de laboratorio.

La disolución se afora con agua desionizada y se homogeneiza.

## **Preparación de estándares**

Se tomó 1 mL de una disolución estándar de mercurio de 1 000 ppm (mg/L) y se colocó en un matraz aforado de 100 mL para su posterior aforo con agua desionizada.

Se tomó 1 mL de la disolución anterior y se colocó en un matraz aforado de 100 mL para su posterior aforo con agua desionizada, obteniendo una concentración de 100 µg/L.

Se tomaron alícuotas de la disolución anterior de 1, 2, 3, 4, 5 y 6 mL, y se colocaron en matraces aforados de 50 mL con el fin de obtener concentraciones finales de 2, 4, 6, 8, 10 y 12 µg/L de mercurio (Hg). A cada matraz se le adicionaron 3 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado, 2.5 mL de permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>) al 5% y aproximadamente 1 mL de hidroxilamina al 10% (NH<sub>2</sub>OH.HCl).

El blanco de la curva se preparó de la misma forma que las disoluciones anteriores, sólo que sin el estándar de mercurio. Por último se aforó con agua desionizada a 50 mL.

## **Preparación de la muestra para análisis de mercurio**

Al haber realizado pruebas preliminares de análisis a las muestras, se observó que todas las muestras dieron resultados de concentraciones por debajo del límite de concentración, lo cual no es permitido por cuestiones del sistema de gestión de calidad interno del laboratorio. Por lo tanto, se concluyó analizar las muestras por medio de estándar interno, fortificándolas de manera tal que los resultados estuvieran dentro del intervalo de trabajo (6-8 µg/L).

Para el análisis de mercurio se toman alícuotas de 25 mL de cada muestra y se colocan en un matraz aforado de 50 mL.

Se agregan 30 mL de una disolución de mercurio (Hg) de 10 µg/L.

Se adicionan 3 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado y 2.5 mL de permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>) al 5%.

Posteriormente se adiciona aproximadamente 1 mL de hidroxilamina al 10% (NH<sub>2</sub>OH.HCl).

Se afora la disolución con agua desionizada y se homogeneiza para el análisis.

## CAPÍTULO V

### 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la escritura de esta tesis se usó el punto decimal (DOF, 2009).

#### 5.1. Resultados de validación

Mediante trabajos de investigación previamente realizados en el laboratorio de investigación, ya se había estimado el intervalo lineal del método (0-20  $\mu\text{g/L}$ ) (Rangel-García, 2015); sin embargo, no se había hecho una validación de manera correcta. Con base en esto se pudieron diseñar los experimentos necesarios para evaluar los parámetros de validación aquí propuestos, de una manera correcta.

##### 5.1.1. Robustez

Cada vez que se preparaba una de las ciento noventa y dos (192) curvas de calibración, se preparaba una muestra con disolución de estándar de mercurio de concentración conocida (6  $\mu\text{g/L}$ ). Se eligió esta concentración ya que se encuentra a la mitad de la curva de calibración. Al terminar de analizar cada curva, se analizaba dicha muestra con la curva (esto se hizo por triplicado). De este análisis se obtuvo un valor de absorbancia con el cual se realizó el análisis de varianza multifactorial (*Analysis of Variance, ANOVA*) y con el cual se evaluó la robustez (Tabla 9). En la Tabla 7 se definieron las claves de la Tabla 9.

**Tabla 9** Análisis de varianza de la absorbancia de las pruebas de robustez

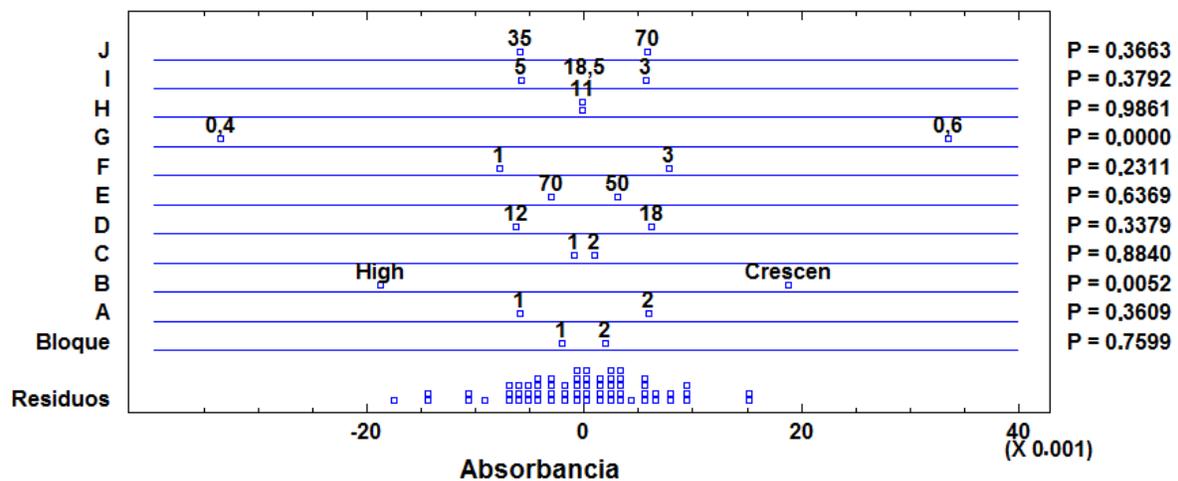
<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
BLOQUE	0.00000484	1	0.00000484	0.09	0.7599
A	0.00004356	1	0.00004356	0.85	0.3609

**Tabla 9** Análisis de varianza multifactorial de la absorbancia de las pruebas de robustez (continuación)

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
B	0.000435766	1	0.000435766	8.50	0.0052
C	0.0000011025	1	0.0000011025	0.02	0.8840
D	0.0000479556	1	0.0000479556	0.94	0.3379
E	0.00001156	1	0.00001156	0.23	0.6369
F	0.0000752556	1	0.0000752556	1.47	0.2311
G	0.00138384	1	0.00138384	26.99	0.0000
H	1.5625E-8	1	1.5625E-8	0.00	0.9861
I	0.0000403225	1	0.0000403225	0.79	0.3792
J	0.0000425756	1	0.0000425756	0.83	0.3663
RESIDUOS	0.00266578	52	0.000051265		
TOTAL	0.00475257	63			

G/ son los grados de libertad

En la Figura 23 se muestra el gráfico del análisis de la varianza multifactorial.



**Figura 23** Gráfico del análisis de varianza multifactorial del diseño de experimentos

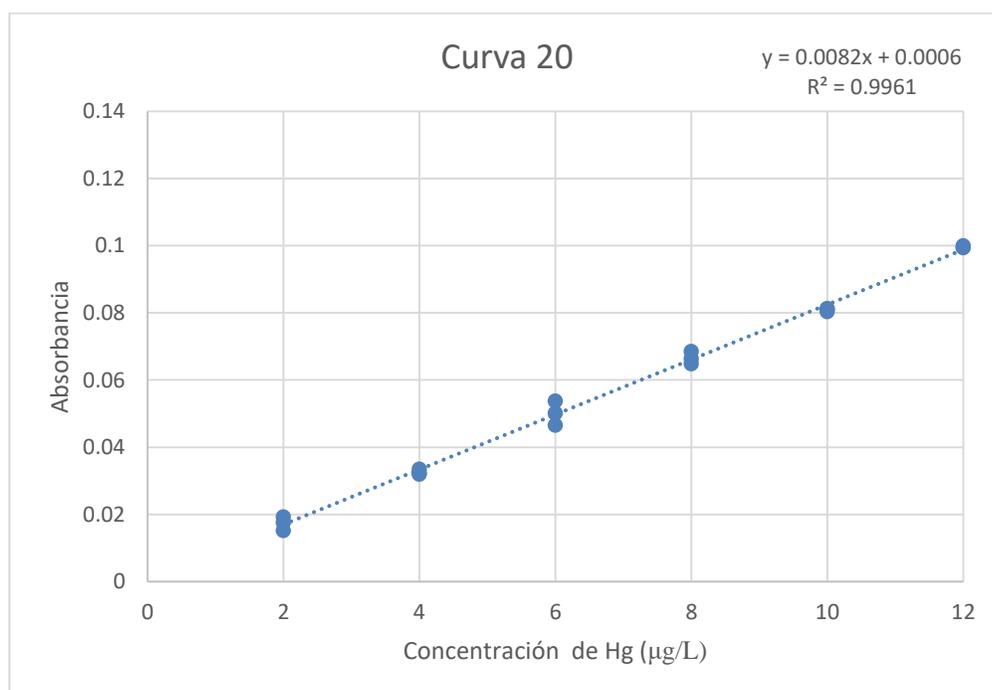
El análisis de varianza descompone la variabilidad de absorbancia en contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados tipo III (por omisión), la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que para la marca del estándar utilizado (B) y

para la concentración de borohidruro de sodio (G) los valores-P son menores que 0.05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la absorbancia con un 95.0% de nivel de confianza.

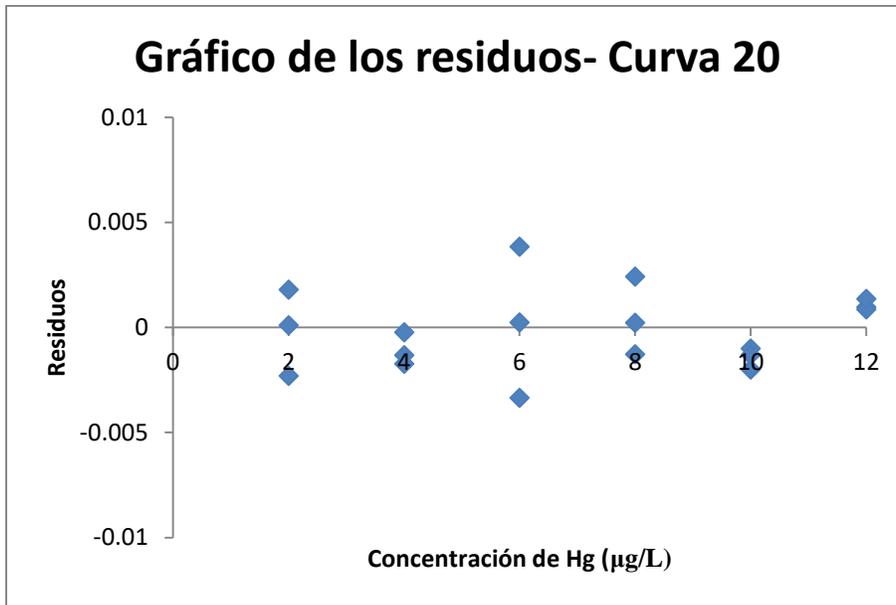
### 5.1.2. Intervalo lineal y de trabajo

Una vez que se evaluó la robustez y sabiendo cuáles son los factores que tienen un efecto estadísticamente significativo sobre los resultados de la absorbancia, se prosiguió a descartar las curvas de calibración hechas con el estándar de la marca *High Purity*® con el fin de evaluar los siguientes parámetros utilizando un mismo estándar (*Crescent Chemical Co.*®). Esto dejó un total de noventa y seis (96) curvas.

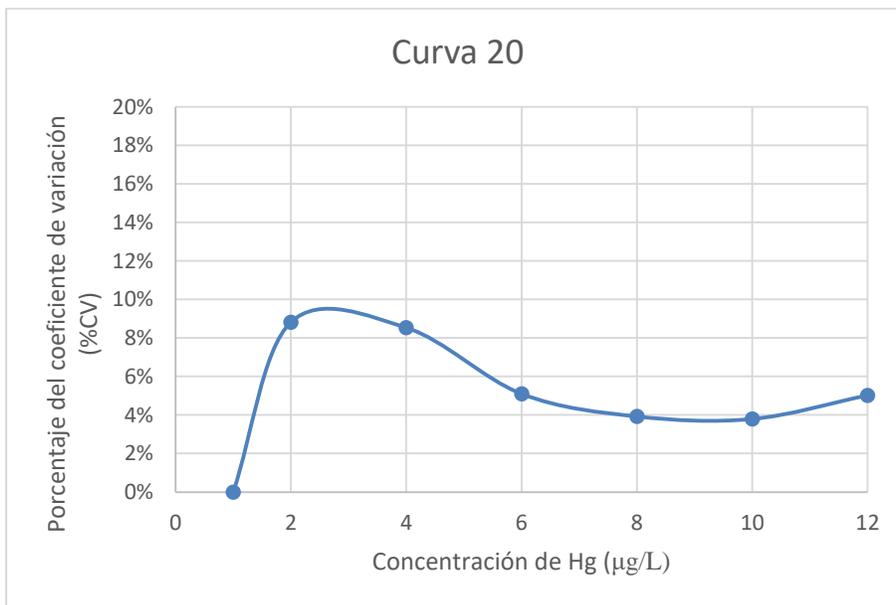
Para describir el procedimiento se utilizó de ejemplo la curva 20. A esta curva se le aplicó una regresión lineal (Figura 24), un análisis de residuos (Figura 25) y un análisis del coeficiente de variación de los resultados (Figura 26).



**Figura 24** Curva de regresión lineal a la curva de calibración número 20



**Figura 25** Gráfico de residuos de la curva 20



**Figura 26** Gráfico de coeficiente de variación de la curva 20

En las 96 curvas se observó que el coeficiente de variación para la concentración de mercurio de 1 µg/L es siempre mayor a 10, por lo que se decidió omitir este valor en todas las curvas para poder volver a aplicar de nuevo una regresión lineal, un análisis de residuos y el análisis del coeficiente de variación de los resultados (Las gráficas son presentadas en los Anexos II, III y IV).

De este análisis de regresión lineal se obtuvo el valor del coeficiente de correlación ( $R^2$ ), la pendiente (m) y la ordenada al origen (b) (Tabla 10). Esto se hizo para el intervalo de concentraciones de 2 a 12  $\mu\text{g/L}$ .

**Tabla 10** Valores obtenidos de la regresión lineal de las 76 curvas obtenidas para el análisis de los parámetros de validación

<b>Curva</b>	<b>Coeficiente de correlación (<math>R^2</math>)</b>	<b>Pendiente (m)</b>	<b>Ordenada al origen (b)</b>
1	0.9924	0.0099	-0.0024
2	0.9958	0.0093	-0.0031
3	0.9933	0.0091	-0.0020
4	0.9964	0.0083	-0.0025
5	0.9940	0.0076	-0.0003
6	0.9972	0.0101	-0.0024
7	0.9971	0.0096	0.0001
8	0.9965	0.0100	-0.0008
9	0.9946	0.0071	-0.0003
10	0.9928	0.0062	-0.0020
11	0.9938	0.0060	0.0007
12	0.9900	0.0076	-0.0015
13	0.9913	0.0059	0.0020
14	0.9945	0.0095	0.0013
15	0.9949	0.0088	-0.0022
16	0.9961	0.0082	0.0006
17	0.9917	0.0103	-0.0020
18	0.9919	0.0086	-0.0010
19	0.9903	0.0083	0.0016
20	0.9912	0.0085	-0.0011
21	0.9903	0.0085	-0.0017
22	0.9912	0.0087	-0.0032
23	0.9943	0.0111	-0.0002
24	0.9944	0.0098	-0.0027
25	0.9933	0.0094	0.0011
26	0.9907	0.0074	-0.0009
27	0.9908	0.0077	0.0027
28	0.9910	0.0086	-0.0055
29	0.9900	0.0083	-0.0014
30	0.9943	0.0089	0.0007
31	0.9926	0.0085	-0.0045
32	0.9928	0.0082	-0.0028

**Tabla 10** Valores obtenidos de la regresión lineal de las 76 curvas obtenidas para el análisis de los parámetros de validación (continuación)

<b>Curva</b>	<b>Coefficiente de correlación (R<sup>2</sup>)</b>	<b>Pendiente (m)</b>	<b>Ordenada al origen (b)</b>
33	0.9907	0.0094	-0.0091
34	0.9905	0.0105	-0.0058
35	0.9926	0.0114	-0.0020
36	0.9913	0.0086	-0.0060
37	0.9903	0.0075	-0.0026
38	0.9911	0.0064	0.0051
39	0.9912	0.0078	0.0046
40	0.9900	0.0080	-0.0004
41	0.9906	0.0074	-0.0007
42	0.9910	0.0066	0.0065
43	0.9914	0.0112	-0.0067
44	0.9902	0.0112	-0.0008
45	0.9958	0.0118	-0.0044
46	0.9916	0.0080	-0.0023
47	0.9915	0.0069	0.0034
48	0.9941	0.0098	-0.0042
49	0.9907	0.0096	-0.0040
50	0.9939	0.0081	0.0037
51	0.9907	0.0078	0.0000
52	0.9901	0.0078	0.0055
53	0.9932	0.0093	-0.0004
54	0.9915	0.0083	0.0000
55	0.9947	0.0081	-0.0010
56	0.9963	0.0101	-0.0045
57	0.9909	0.0095	0.0007
58	0.9921	0.0094	-0.0022
59	0.9943	0.0077	0.0021
60	0.9921	0.0108	-0.0018
61	0.9940	0.0103	-0.0070
62	0.9935	0.0102	-0.0050
63	0.9919	0.0099	-0.0006
64	0.9902	0.0095	-0.0036
65	0.9944	0.0098	0.0023
66	0.9950	0.0099	0.0003
67	0.9915	0.0101	-0.0048
68	0.9907	0.0096	0.0012
69	0.9939	0.0093	0.0025
70	0.9921	0.0088	0.0041

**Tabla 10** Valores obtenidos de la regresión lineal de las 76 curvas obtenidas para el análisis de los parámetros de validación (continuación)

Curva	Coefficiente de correlación (R <sup>2</sup> )	Pendiente (m)	Ordenada al origen (b)
71	0.9907	0.0097	-0.0061
72	0.9932	0.0088	0.0047
73	0.9959	0.0089	-0.0044
74	0.9951	0.0089	-0.0055
75	0.9923	0.0093	0.0001
76	0.9918	0.0091	0.0069
Promedio	0.9927	0.0089	-0.001
Desviación estándar	0.002	0.0013	0.0033

Se estableció que todas las curvas que no cumplieran con un valor de factor de correlación mayor o igual a 0.99 serían descartadas para el análisis de los demás parámetros de validación. Esto dejó un total de setenta y seis (76) curvas de calibración realizadas y analizadas. Posteriormente se les aplicó un análisis de residuos para corroborar si se ajustaron al modelo lineal (Anexo III).

Viendo la Tabla 10 se observó que el intervalo lineal está entre 2 y 12 µg/L ya que el coeficiente de correlación es mayor a 0.99. Además con el análisis de residuos (Figura 25) se observó que así es, ya que mostraron un comportamiento completamente aleatorio. Cabe mencionar que cada curva de calibración se analizó por triplicado.

Al observar las gráficas del porcentaje del coeficiente de variación contra concentración (Anexo IV) se demostró que a partir de 6 µg/L se obtuvo una menor desviación estándar, por lo que se eligió establecer el intervalo de trabajo entre 6 y 8 µg/L

### 5.1.3. Sensibilidad

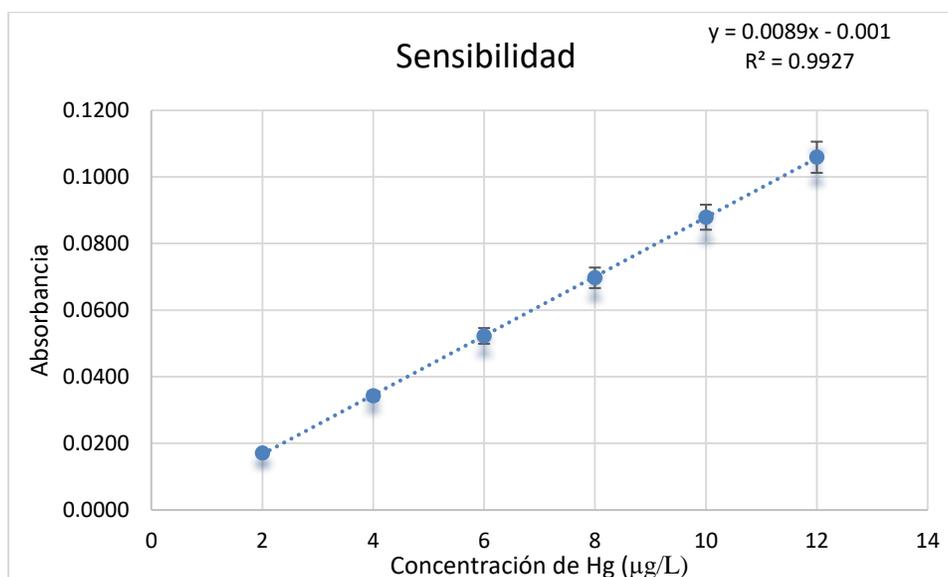
De las 76 curvas de calibración se obtuvo una promedio con la cual se evaluó este parámetro. En la Tabla 11 se presentan los datos promedio de la absorbancia que

se obtuvieron para cada concentración, así como también, su incertidumbre asociada.

**Tabla 11** Datos de la curva de calibración promedio (concentración, absorbancia e incertidumbre)

Concentración ( $\mu\text{g/L}$ )	Absorbancia
2	$0.0171 \pm 0.0005$
4	$0.0343 \pm 0.0013$
6	$0.0523 \pm 0.0024$
8	$0.0697 \pm 0.0031$
10	$0.0879 \pm 0.0038$
12	$0.1059 \pm 0.0047$

La curva de calibración promedio que se obtuvo con los datos de la Tabla 11 se presenta a continuación (Figura 27).



**Figura 27** Curva de calibración promedio obtenida de las 76 curvas con las que se trabajó

La curva de calibración promedio (Figura 27) es aceptable ya que tiene un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) mayor a 0.99 lo cual habla de una buena linealidad. De la ecuación que se obtuvo por la regresión lineal se pudo obtener la pendiente (m) y la ordenada al origen (b).

Debido a la ecuación (10) que es la ecuación de una recta que se obtuvo por medio de la regresión lineal (Figura 27), se sabe que la sensibilidad es 0.0089 ya que la sensibilidad es la pendiente (m).

$$\text{Absorbancia} = m(C) + b \quad (10)$$

donde C es la concentración ( $\mu\text{g/L}$ )

La incertidumbre se obtiene por medio de la ecuación 11 presentada a continuación.

$$v = \sqrt{\sigma^2/n} \quad (11)$$

donde (v) es la incertidumbre, ( $\sigma$ ) es la desviación estándar (0.0013) y (n) es el número de muestras analizadas (76). Por lo tanto se obtuvo que la incertidumbre es igual a  $2 \times 10^{-4}$ .

#### 5.1.4. Límites de detección y cuantificación

En la Tabla 12 se colocan los datos promedio que se obtuvieron para los blancos de las 76 curvas de calibración analizadas

**Tabla 12** Valores promedio de las absorbancias detectadas para los distintos blancos utilizados en las diferentes curvas de calibración

Absorbancia promedio	-0.0001
Desviación estándar	0.0031

Con los datos de la Tabla 12 y usando las ecuaciones 8, 9 y 11; se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 13.

**Tabla 13** Límites de detección y cuantificación en términos de absorbancia

	Valores en términos de absorbancia	Incertidumbre
Límite de detección	0.0091	0.0004
Límite de cuantificación	0.0309	0.0004

A dichos datos se les hace un cambio de variable (Tabla 13) para poder reportar estos parámetros en términos de concentración (Tabla 14) utilizando la ecuación de la recta (Ecuación 10) obtenida durante la regresión lineal promedio (Figura 27).

**Tabla 14** Límites de detección y cuantificación en términos de concentración

	Valores en términos de absorbancia	Incertidumbre
Límite de detección	1.1 $\mu\text{g/L}$	0.16 $\mu\text{g/L}$
Límite de cuantificación	3.6 $\mu\text{g/L}$	0.16 $\mu\text{g/L}$

### 5.1.5. Reproducibilidad

La desviación estándar obtenida para la reproducibilidad y su incertidumbre asociada se colocan en la Tabla 15.

**Tabla 15** Desviación estándar ( $\sigma$ ) de reproducibilidad, porcentaje e incertidumbre ( $\nu$ )

	Desviación estándar ( $\sigma$ )	Porcentaje de reproducibilidad	Incertidumbre ( $\nu$ )
Reproducibilidad	0.0408 $\mu\text{g/L}$	4.08%	1.36%

### 5.1.6. Repetibilidad

La desviación estándar obtenida para la repetibilidad y su incertidumbre asociada se colocan en la Tabla 16.

**Tabla 16** Desviación estándar ( $\sigma$ ) de repetibilidad, porcentaje e incertidumbre ( $\nu$ )

	Desviación estándar ( $\sigma$ )	Porcentaje de repetibilidad	Incertidumbre ( $\nu$ )
Reproducibilidad	0.0017 $\mu\text{g/L}$	0.17%	0.06%

### 5.1.7. Resumen de validación

En la Tabla 17 se enlistan a modo de resumen los valores obtenidos durante la validación.

**Tabla 17** Resumen de la validación

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Robustez	Las variables que causaron un efecto estadísticamente considerable fueron (B y G) las cuales se encuentran definidas en la Tabla 7
Intervalo lineal	(2 -12) µg/L
Intervalo de trabajo	(6 – 8) µg/L
Sensibilidad	(0.0089±0.0002) L/µg
Límite de detección	(1.1 ± 0.16) µg/L
Límite de cuantificación	(3.6 ± 0.16) µg/L
Reproducibilidad	(4.08 ± 1.36) %
Repetibilidad	(0.19 ± 0.06) %

## 5.2. Resultados de los análisis de las muestras de aerosoles atmosféricos

A los resultados obtenidos se les aplicó como base una estadística descriptiva iniciando con el recuento, ordenación y clasificación de los datos de cada una de las variables medidas y observadas durante el desarrollo del proyecto. Se obtuvieron las medidas de tendencia central y las medidas de dispersión para resumir, describir y comparar de forma rápida el universo de los resultados.

En el Anexo V se observan las rosas de viento para cada sitio y mes del año de muestreo del 2015. En las Tablas [de la 18 a la 22] se presenta la media de la concentración de mercurio (Hg) que se obtuvo durante el análisis para cada muestra, así como su incertidumbre asociada.

A dichos valores se les aplicó una prueba de Grubbs al 95% de confianza con la finalidad de saber si había datos atípicos y pudieran ser rechazados. También se realizó una estadística descriptiva con base en los diagramas de caja y bigotes (Figuras 28 a 32) con el fin de estudiar la dispersión en los resultados.

## 5.2.1. Ciudad de México

### 5.2.1.1. Campaña uno (Del 19 de enero al 19 de marzo del 2015)

En la Tabla 18 se presenta la media de concentración de mercurio, su incertidumbre y si el valor se considera como dato atípico para las muestras de la campaña uno.

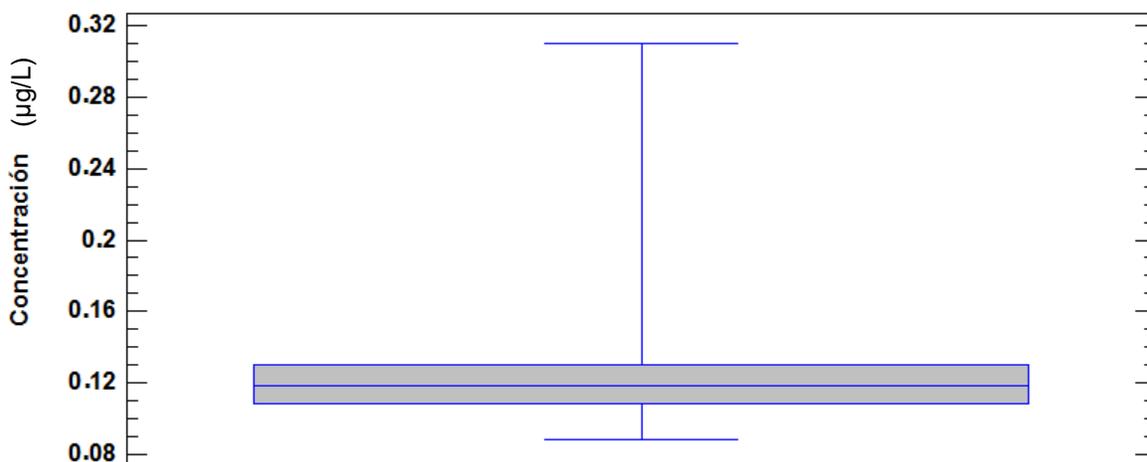
**Tabla 18** Concentración de mercurio en la campaña uno de muestreo en la Ciudad de México (CDMX) (Del 19 de enero al 19 de marzo del 2015)

Muestra	Fecha	Concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Incertidumbre	Prueba Grubbs	Rechazado
CDMX-1	19/01/2015	0.1302	0.0005	0.1234	No
CDMX-2	20/01/2015	0.3103	0.0056	5.1289	Sí
CDMX-3	21/01/2015	0.1574	0.0068	0.8786	No
CDMX-4	22/01/2015	0.2670	0.0005	3.9252	Sí
CDMX-5	23/01/2015	0.1474	0.0041	0.6028	No
CDMX-6	24/01/2015	0.1540	0.0033	0.7858	No
CDMX-7	25/01/2015	0.1361	0.0024	0.2883	No
CDMX-8	26/01/2015	0.1254	0.0040	-0.0107	No
CDMX-9	27/01/2015	0.1128	0.0051	-0.3612	No
CDMX-10	28/01/2015	0.1340	0.0020	0.2290	No
CDMX-11	29/01/2015	0.1205	0.0039	-0.1447	No
CDMX-12	30/01/2015	0.1338	0.0055	0.2239	No
CDMX-13	31/01/2015	0.1587	0.0053	0.9147	No
CDMX-14	01/02/2015	0.1228	0.0082	-0.0828	No
CDMX-15	02/02/2015	0.1209	0.0046	-0.1344	No
CDMX-16	03/02/2015	0.1067	0.0040	-0.5288	No
CDMX-17	04/02/2015	0.1171	0.0008	-0.2401	No
CDMX-18	05/02/2015	0.1039	0.0025	-0.6087	No
CDMX-19	06/02/2015	0.1119	0.0039	-0.3844	No
CDMX-20	07/02/2015	0.0892	0.0037	-1.0159	No
CDMX-21	08/02/2015	0.1160	0.0020	-0.2710	No
CDMX-22	09/02/2015	0.1140	0.0026	-0.3277	No
CDMX-23	10/02/2015	0.1274	0.0018	0.0460	No
CDMX-24	11/02/2015	0.1089	0.0034	-0.4695	No
CDMX-25	12/02/2015	0.1178	0.0019	-0.2220	No
CDMX-26	13/02/2015	0.1090	0.0018	-0.4643	No
CDMX-27	14/02/2015	0.1295	0.0026	0.1053	No
CDMX-28	15/02/2015	0.1061	0.0054	-0.5468	No
CDMX-29	16/02/2015	0.0898	0.0047	-1.0004	No

**Tabla 18** Concentración de mercurio en la campaña uno de muestreo en la Ciudad de México (CDMX) (Del 19 de enero al 19 de marzo del 2015) (Continuación)

<b>Muestra</b>	<b>Fecha</b>	<b>Concentración (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>Incertidumbre</b>	<b>Prueba Grubbs</b>	<b>Rechazado</b>
CDMX-30	17/02/2015	0.0901	0.0036	-0.9901	No
CDMX-31	18/02/2015	0.1200	0.0045	-0.1591	No
CDMX-32	19/02/2015	0.1219	0.0001	-0.1080	No
CDMX-33	20/02/2015	0.1335	0.0028	0.2162	No
CDMX-34	21/02/2015	0.1061	0.0042	-0.5471	No
CDMX-35	22/02/2015	0.1795	0.0046	1.4951	No
CDMX-36	23/02/2015	0.1232	0.0041	-0.0723	No
CDMX-37	24/02/2015	0.1076	0.0024	-0.5037	No
CDMX-38	25/02/2015	0.1305	0.0019	0.1320	No
CDMX-39	26/02/2015	0.1079	0.0025	-0.4960	No
CDMX-40	27/02/2015	0.1249	0.0019	-0.0238	No
CDMX-41	28/02/2015	0.1286	0.0042	0.0783	No
CDMX-42	01/03/2015	0.1131	0.0014	-0.3505	No
CDMX-43	02/03/2015	0.1181	0.0031	-0.2127	No
CDMX-44	03/03/2015	0.1102	0.0018	-0.4322	No
CDMX-45	04/03/2015	0.1074	0.0031	-0.5088	No
CDMX-46	05/03/2015	0.1302	0.0009	0.1243	No
CDMX-47	06/03/2015	0.1214	0.0010	-0.1208	No
CDMX-48	07/03/2015	0.1282	0.0040	0.0681	No
CDMX-49	08/03/2015	0.1856	0.0040	1.6636	No
CDMX-50	09/03/2015	0.1136	0.0012	-0.3378	No
CDMX-51	10/03/2015	0.1131	0.0041	-0.3505	No
CDMX-52	11/03/2015	0.1289	0.0035	0.0886	No
CDMX-53	12/03/2015	0.1062	0.0026	-0.5445	No
CDMX-54	13/03/2015	0.1106	0.0007	-0.4220	No
CDMX-55	14/03/2015	0.1144	0.0031	-0.3148	No
CDMX-56	15/03/2015	0.0917	0.0033	-0.9453	No
CDMX-57	16/03/2015	0.1039	0.0036	-0.6083	No
CDMX-58	17/03/2015	0.1062	0.0037	-0.5445	No
CDMX-59	18/03/2015	0.0884	0.0009	-1.0372	No
CDMX-60	19/03/2015	0.1015	0.0008	-0.6747	No

En la Figura 28 se muestra el diagrama de caja y bigotes de los resultados obtenidos para la campaña uno de muestreo en la Ciudad de México (CDMX).



**Figura 28** Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de mercurio durante la campaña uno de muestreo en la Ciudad de México (CDMX) (Tabla 18) (Del 19 de enero al 19 de marzo del 2015)

#### 5.2.1.2. Campaña dos (Del 13 de junio al 2 de julio del 2015)

En la Tabla 19 se presenta la media de concentración de mercurio, su incertidumbre y si el valor se considera como dato atípico para las muestras de la campaña dos.

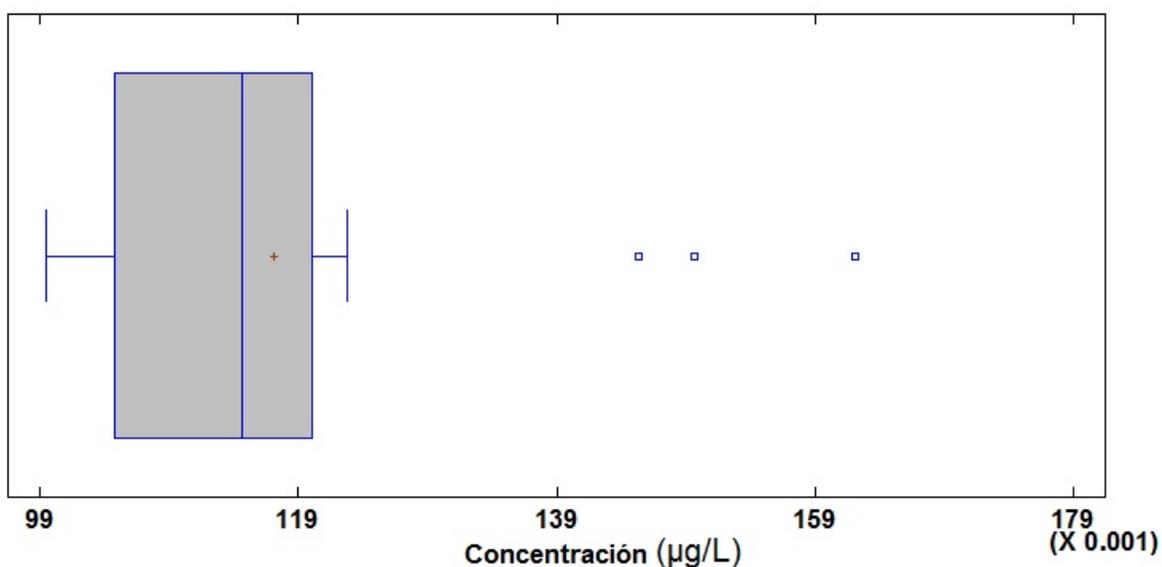
**Tabla 19** Concentración de mercurio en la campaña dos de muestreo en la Ciudad de México (CDMX) (Del 13 de junio al 2 de julio del 2015)

Muestra	Fecha	Concentración (µg/m <sup>3</sup> )	Incertidumbre	Prueba Grubbs	Rechazado
CDMX-61	13/06/2015	0.1147	0.0031	-0.1480	No
CDMX-62	14/06/2015	0.1193	0.0034	0.1316	No
CDMX-63	15/06/2015	0.1228	0.0072	0.3444	No
CDMX-64	16/06/2015	0.1146	0.0017	-0.1541	No
CDMX-65	17/06/2015	0.1496	0.0057	1.9857	No
CDMX-66	18/06/2015	0.1453	0.0043	1.7182	No
CDMX-67	19/06/2015	0.1208	0.0050	0.2228	No
CDMX-68	20/06/2015	0.1154	0.0027	-0.1055	No
CDMX-69	21/06/2015	0.1041	0.0034	-0.7985	No
CDMX-70	22/06/2015	0.1621	0.0049	2.7455	Si
CDMX-71	23/06/2015	0.1046	0.0029	-0.7681	No
CDMX-72	24/06/2015	0.1100	0.0031	-0.4337	No
CDMX-73	25/06/2015	0.1050	0.0026	-0.7438	No
CDMX-74	26/06/2015	0.1165	0.0014	-0.0386	No
CDMX-75	27/06/2015	0.1163	0.0030	-0.0508	No
CDMX-76	28/06/2015	0.0995	0.0037	-1.0781	No

**Tabla 19** Concentración de mercurio en la campaña dos de muestreo en la Ciudad de México (CDMX) (Del 13 de junio al 2 de julio del 2015) (continuación)

Muestra	Fecha	Concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Incertidumbre	Prueba Grubbs	Rechazado
CDMX-77	29/06/2015	0.1106	0.0055	-0.3973	No
CDMX-78	30/06/2015	0.1023	0.0049	-0.9079	No
CDMX-79	01/07/2015	0.1022	0.0021	-0.9140	No
CDMX-80	02/07/2015	0.1071	0.0056	-0.6100	No

En la Figura 29 se muestra el diagrama de caja y bigotes de los resultados obtenidos para la campaña dos de muestreo (Tabla 19) en la Ciudad de México (CDMX).



**Figura 29** Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de mercurio durante la campaña dos de muestreo en la Ciudad de México (CDMX) (Tabla 19) (Del 13 de junio al 2 de julio del 2015)

### 5.2.1.3. Campaña tres (Del 28 de noviembre al 16 de diciembre del 2015)

En la Tabla 20 se presenta la media de concentración de mercurio, su incertidumbre y si el valor se considera como dato atípico para las muestras de la campaña tres.

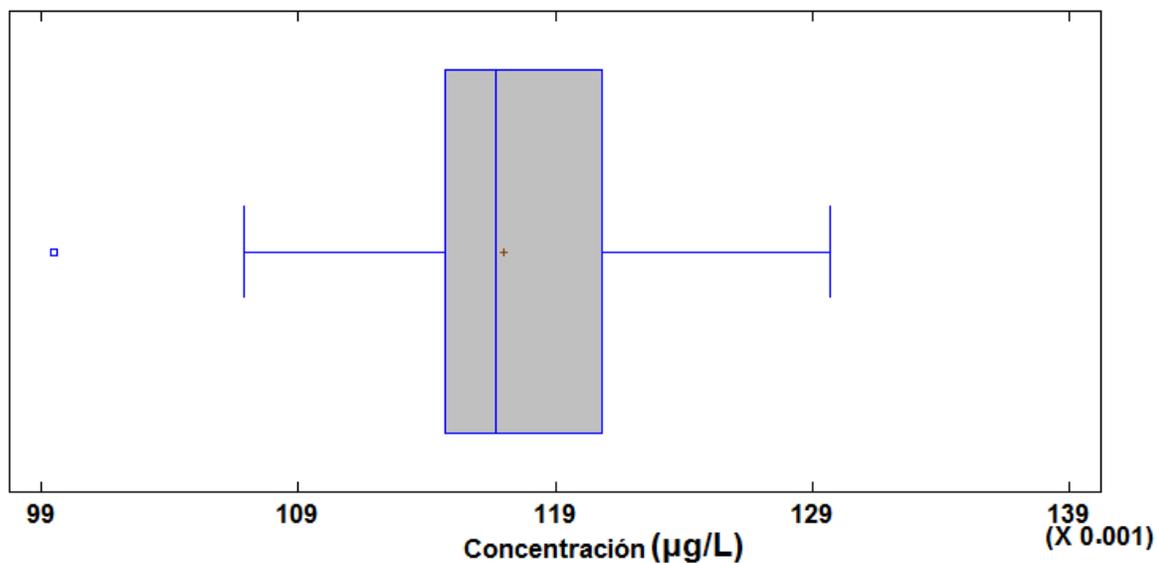
**Tabla 20** Concentración de mercurio en la campaña tres de muestreo en la Ciudad de México (CDMX) (Del 28 de noviembre al 16 de diciembre del 2015)

Muestra	Fecha	Concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Incertidumbre	Prueba Grubbs	Rechazado
CDMX-81	28/11/2015	0.1147	0.0016	-0.3404	No

**Tabla 20** Concentración de mercurio en la campaña tres de muestreo en la Ciudad de México (CDMX) (Del 28 de noviembre al 16 de diciembre del 2015) (continuación)

Muestra	Fecha	Concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Incertidumbre	Prueba Grubbs	Rechazado
CDMX-82	29/11/2015	0.1069	0.0029	-1.5019	No
CDMX-83	30/11/2015	0.0995	0.0009	-2.6106	No
CDMX-84	01/12/2015	0.1198	0.0043	0.4251	No
CDMX-85	02/12/2015	0.1240	0.0018	1.0455	No
CDMX-86	03/12/2015	0.1181	0.0016	0.1612	No
CDMX-87	04/12/2015	0.1174	0.0016	0.0688	No
CDMX-88	05/12/2015	0.1112	0.0024	-0.8683	No
CDMX-89	06/12/2015	0.1159	0.0014	-0.1556	No
CDMX-90	07/12/2015	0.1297	0.0041	1.9034	No
CDMX-91	08/12/2015	0.1185	0.0026	0.2272	No
CDMX-92	09/12/2015	0.1167	0.0013	-0.0368	No
CDMX-93	10/12/2015	0.1163	0.0024	-0.1028	No
CDMX-94	11/12/2015	0.1208	0.0016	0.5703	No
CDMX-95	12/12/2015	0.1151	0.0035	-0.2744	No
CDMX-96	13/12/2015	0.1237	0.0015	1.0059	No
CDMX-97	14/12/2015	0.1152	0.0017	-0.2612	No
CDMX-98	15/12/2015	0.1123	0.0029	-0.6968	No
CDMX-99	16/12/2015	0.1266	0.0048	1.4415	No

En la Figura 30 se muestra el diagrama de caja y bigotes de los resultados obtenidos para la campaña tres de muestreo (Tabla 20) en la Ciudad de México (CDMX).



**Figura 30** Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de mercurio durante la campaña tres de muestreo en la Ciudad de México (CDMX) (Tabla 20) (Del 28 de noviembre al 16 de diciembre del 2015)

## 5.2.2. San Joaquín (SJ), Querétaro, México

Para este sitio no hubo campaña uno de muestreo debido a que no se contaba con los permisos necesarios para colocar el segundo equipo de seguimiento y así poder trabajar de manera simultánea.

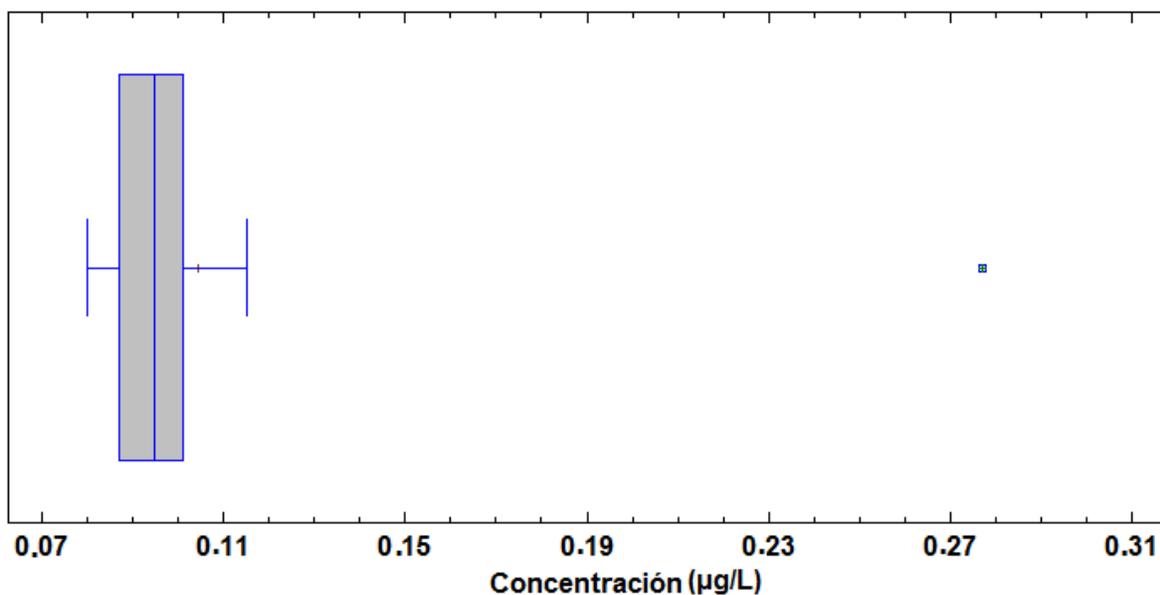
### 5.2.2.1. Campaña dos (Del 14 de junio al 1 de julio del 2015)

En la Tabla 21 se presenta la media de concentración de mercurio, su incertidumbre y si el valor se considera como dato atípico para las muestras de la campaña dos.

**Tabla 21** Concentración de mercurio en la campaña dos de muestreo en San Joaquín, Querétaro, México (SJ)  
(Del 14 de junio al 1 de julio del 2015)

Muestra	Fecha	Concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Incertidumbre	Prueba Grubbs	Rechazado
SJ1	14/06/2015	0.0799	0.0030	-0.551	No
SJ2	15/06/2015	0.1147	0.0011	0.239	No
SJ3	16- 17/06/2015	0.0968	0.0018	-0.167	No
SJ4	18/06/2015	0.0818	0.0037	-0.508	No
SJ5	19/06/2015	0.1010	0.0030	-0.073	No
SJ6	20/06/2015	0.0869	0.0021	-0.393	No
SJ7	21/06/2015	0.1007	0.0034	-0.079	No
SJ8	22/06/2015	0.0921	0.0044	-0.273	No
SJ9	23/06/2015	0.1074	0.0031	0.074	No
SJ10	24/06/2015	0.0860	0.0006	-0.413	No
SJ11	25/06/2015	0.0967	0.0019	-0.170	No
SJ12	26/06/2015	0.0804	0.0013	-0.539	No
SJ13	27/06/2015	0.0968	0.0026	-0.167	No
SJ14	28/06/2015	0.0897	0.0038	-0.327	No
SJ15	29/06/2015	0.0885	0.0033	-0.355	No
SJ16	30/06/2015	0.0949	0.0059	-0.210	No
SJ17	01/07/2015	0.2768	0.0043	3.913	Sí

En la Figura 31 se muestra el diagrama de caja y bigotes de los resultados obtenidos para la campaña dos de muestreo (Tabla 21) en San Joaquín, Querétaro, México (SJ).



**Figura 31** Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de mercurio durante la campaña dos de muestreo en San Joaquín, Querétaro, México (SJ) (Tabla 21) (Del 14 de junio al 1 de julio del 2015)

#### 5.2.2.2. Campaña tres (Del 28 de noviembre al 15 de diciembre del 2015)

En la Tabla 22 se presenta la media de concentración de mercurio, su incertidumbre y si el valor se considera como dato atípico para las muestras de la campaña dos.

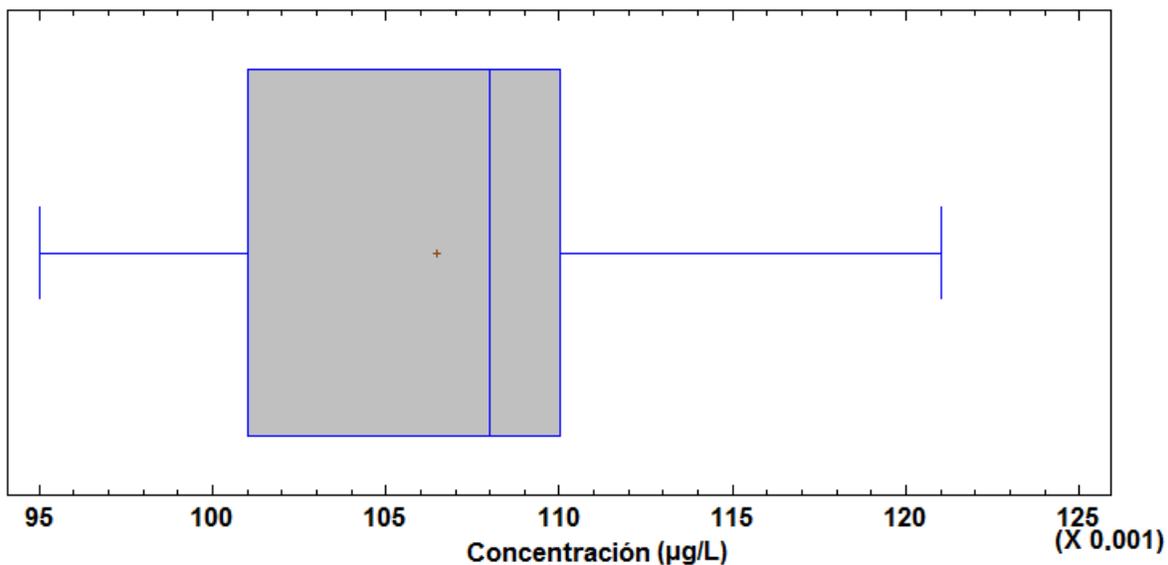
**Tabla 22** Concentración de mercurio en la campaña tres de muestreo en San Joaquín, Querétaro, México (SJ) (Del 28 de noviembre al 15 de diciembre del 2015)

Muestra	Fecha	Concentración (µg/m <sup>3</sup> )	Incertidumbre	Prueba Grubbs	Rechazado
SJ18	28/11/2015	0.1010	0.0041	-0.8080	No
SJ19	29/11/2015	0.1163	0.0018	1.4588	No
SJ20	30/11/2015	0.1098	0.0016	0.5023	No
SJ21	01/12/2015	0.1067	0.0012	0.0437	No
SJ22	02/12/2015	0.1084	0.0021	0.2926	No
SJ23	03/12/2015	0.0952	0.0023	-1.6729	No
SJ24	04/12/2015	0.1091	0.0016	0.3975	No
SJ25	05/12/2015	0.0972	0.0008	-1.3715	No
SJ26	06/12/2015	0.1211	0.0035	2.1664	No
SJ27	07/12/2015	0.0998	0.0030	-0.9784	No
SJ28	08/12/2015	0.1083	0.0056	0.2795	No
SJ29	09/12/2015	0.1005	0.0028	-0.8736	No
SJ30	10/12/2015	0.1097	0.0005	0.4761	No

**Tabla 22** Concentración de mercurio en la campaña tres de muestreo en San Joaquín, Querétaro, México (SJ)  
(Del 28 de noviembre al 15 de diciembre del 2015) (continuación)

Muestra	Fecha	Concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Incertidumbre	Prueba Grubbs	Rechazado
SJ31	11/12/2015	0.1115	0.0009	0.7513	No
SJ32	12/12/2015	0.1112	0.0034	0.7119	No
SJ33	13/12/2015	0.0968	0.0039	-1.4239	No
SJ34	14/12/2015	0.1044	0.0032	-0.3101	No
SJ35	15/12/2015	0.1089	0.0030	0.3582	No

En la Figura 32 se muestra el diagrama de caja y bigotes de los resultados obtenidos para la campaña tres de muestreo (Tabla 22) en San Joaquín, Querétaro, México (SJ).



**Figura 32** Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de mercurio durante la campaña tres de muestreo en San Joaquín, Querétaro, México (SJ) (Tabla 22) (Del 28 de noviembre al 15 de diciembre del 2015)

### 5.2.3. Discusión

Una vez que se identificaron los valores atípicos de concentración de mercurio y fueron rechazados, se hizo de nuevo una estadística descriptiva, dando como resultado los parámetros mostrados en la Tabla 23.

**Tabla 23** Estadística descriptiva de los datos de concentración de cada muestreo sin los datos atípicos

Muestreo	Ciudad de México (CDMX)			San Joaquín, Qro., Méx. (SJ)	
	1	2	3	2	3
Máximo	0.1856	0.1496	0.1297	0.1147	0.1211
Mínimo	0.0884	0.0995	0.0995	0.0799	0.0952
Promedio	0.1201	0.1148	0.1170	0.0934	0.1064
Desviación estándar	0.0194	0.0130	0.0067	0.0094	0.0067

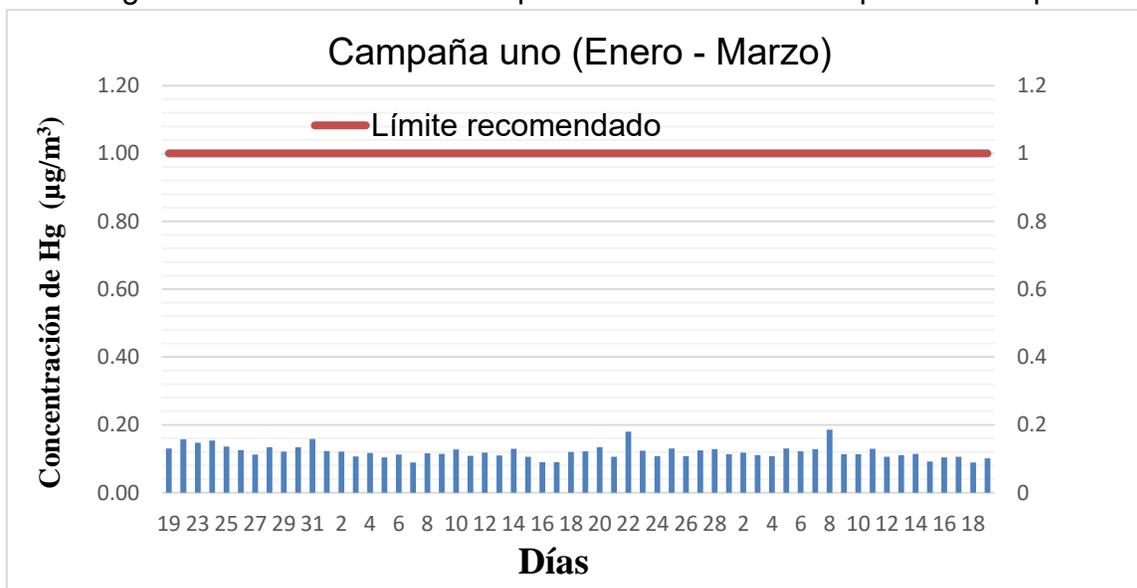
### 5.3. Comportamiento de la concentración de mercurio

#### 5.3.1. Ciudad de México (CDMX)

Se elaboraron diagramas (Figuras 33 - 35) que muestran el comportamiento de la concentración de mercurio durante cada campaña de muestreo para la Ciudad de México, donde se compararon las concentraciones con el límite recomendado de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (WHO, 2011).

##### 5.3.1.1. Campaña uno (Del 19 de enero al 19 de marzo de 2015)

En la Figura 33 se muestra la comparación de resultados para la campaña uno.



**Figura 33** Diagrama del comportamiento de la concentración de mercurio de la campaña uno (Tabla 18) (Del 19 de enero al 19 de marzo del 2015) comparándolo con el valor límite recomendado de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$

### 5.3.1.2. Campaña dos (Del 13 de junio al 2 de julio del 2015)

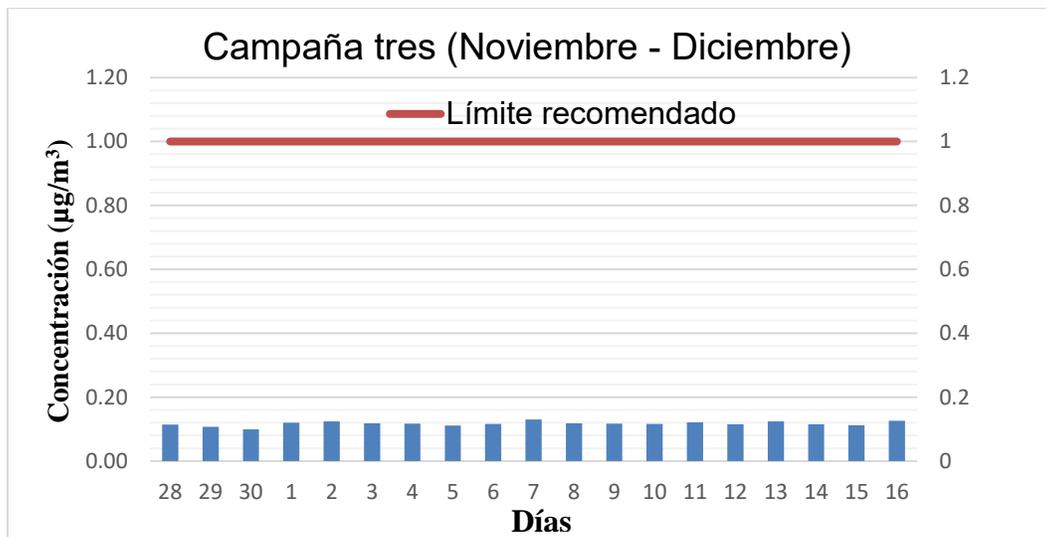
En la Figura 34 se muestra la comparación de resultados para la campaña dos.



**Figura 34** Diagrama del comportamiento de la concentración de mercurio de la campaña dos (Tabla 19) (Del 13 de junio al 2 de julio del 2015) comparándolo con el valor límite recomendado de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$

### 5.3.1.3. Campaña tres (Del 28 de noviembre al 16 de diciembre del 2015)

En la Figura 35 se muestra la comparación de resultados para la campaña tres.



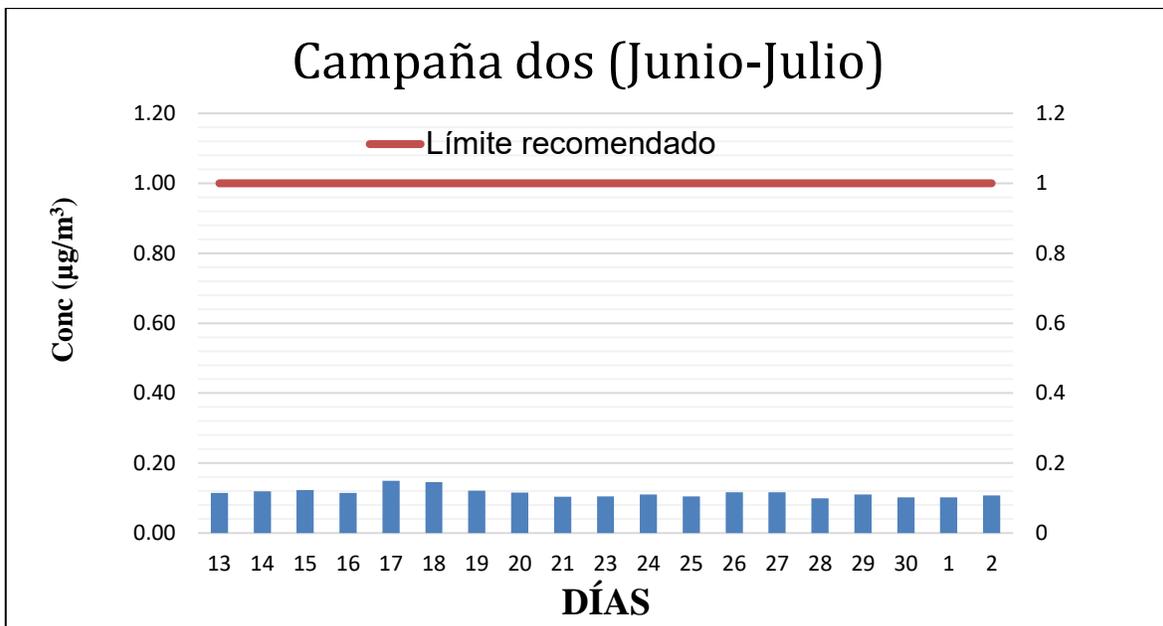
**Figura 35** Diagrama del comportamiento de la concentración de mercurio de la campaña tres (Tabla 20) (Del 28 de noviembre al 16 de diciembre del 2015) comparándolo con el valor límite recomendado de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$

### 5.3.2. San Joaquín, Querétaro, México (SJ)

Se elaboraron diagramas (Figuras 36 - 37) que muestran el comportamiento de la concentración de mercurio durante cada campaña de muestreo para San Joaquín, Querétaro, México (SJ), donde se compararon las concentraciones con el límite recomendado de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (WHO, 2011).

#### 5.3.2.1. Campaña dos (Del 14 de junio al 1 de julio del 2015)

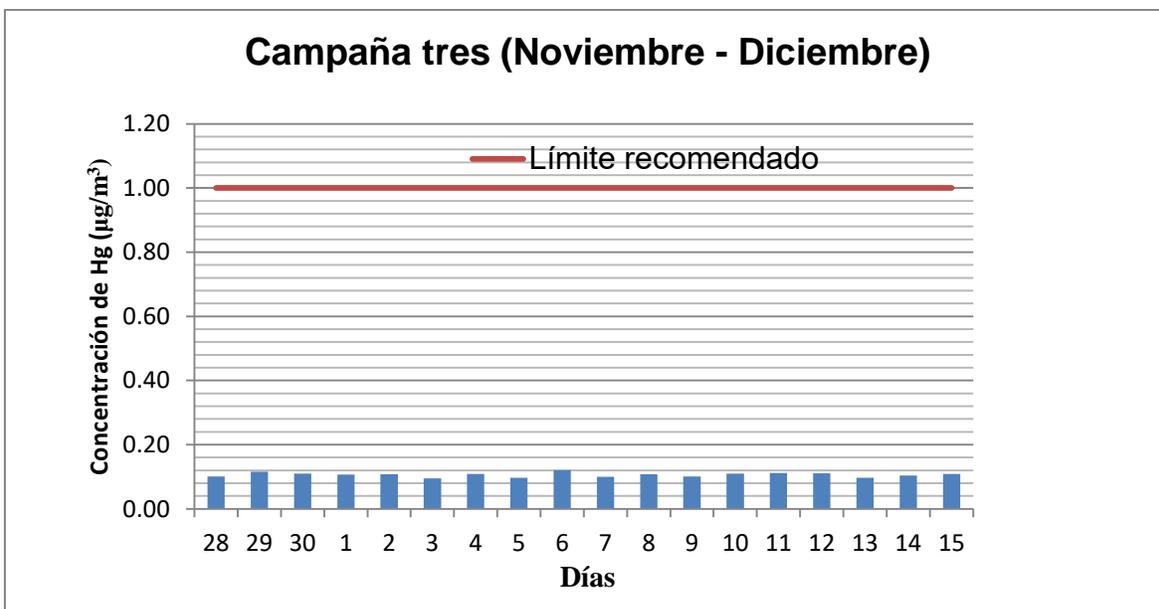
En la Figura 36 se muestra la comparación de resultados para la campaña dos.



**Figura 36** Diagrama del comportamiento de la concentración de mercurio de la campaña dos (Tabla 21) (Del 14 de junio al 1 de julio del 2015) comparándolo con el valor límite recomendado de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$

#### 5.3.2.2. Campaña tres (Del 28 de noviembre al 15 de diciembre del 2015)

En la Figura 37 se muestra la comparación de resultados para la campaña tres.



**Figura 37** Diagrama del comportamiento de la concentración de mercurio de la campaña tres (Tabla 22) (Del 28 de noviembre al 15 de diciembre del 2015) comparándolo con el valor límite recomendado de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$

### 5.3.3. Discusión

Al haber analizado todos los resultados obtenidos, se observó que ninguna de las mediciones diarias supera el valor recomendado de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (WHO, 2011), ni para la Ciudad de México (CDMX) ni para San Joaquín, Querétaro, México (SJ).

## 5.4. Análisis de varianza

### 5.4.1. Variación estacional

A los datos de las Tablas (de la 18 a la 20 para la Ciudad de México), y a los datos de las Tablas 21 y 22 (para San Joaquín, Querétaro, México), se les hizo un análisis de varianza simple con el propósito de saber si existe una variación temporal estadísticamente significativa de los resultados en cada sitio de muestreo. Se tomó el número de campaña como factor y la concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) como la variable dependiente.

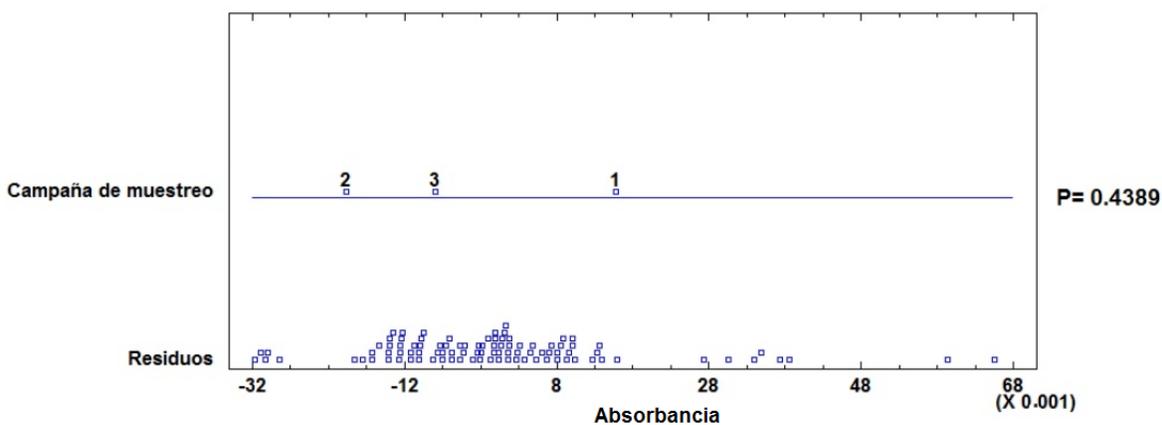
#### 5.4.1.1. Ciudad de México (CDMX)

La Tabla 24 muestra el análisis de la varianza con un factor (temporada de muestreo). Esta descompone la varianza de concentración en dos componentes: un componente entre grupos y un componente dentro de grupos (Intra grupos). La razón-F, que en este caso fue igual a 0.83, es el cociente entre el estimado entre grupos y el estimado dentro de grupos. Puesto que el valor-P de la razón-F fue mayor que 0.05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de la concentración entre una campaña de muestreo y otro, con un nivel del 95% de confianza, para la Ciudad de México (CDMX). La Figura 38 muestra el gráfico del análisis de la varianza y la Figura 39 muestra una gráfica de caja y bigotes para evaluar también la dispersión de los datos.

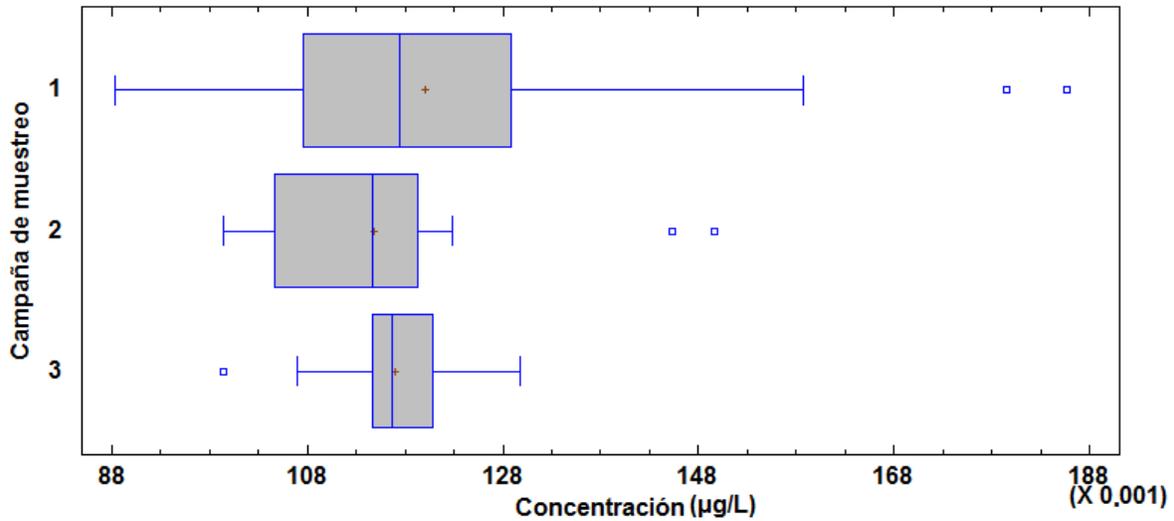
**Tabla 24** Análisis de la varianza con un factor para la Ciudad de México (CDMX)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.00046307	2	0.000231535	0.83	0.4389
Intra grupos	0.0259175	93	0.000278683		
Total	0.0263806	95			

Gl son los grados de libertad



**Figura 38** Gráfico de análisis de la varianza con un factor (campaña de muestreo) para las concentraciones obtenidas en la Ciudad de México (CDMX)



**Figura 39** Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de mercurio que se obtuvieron durante las tres campañas de muestreo en la Ciudad de México (CDMX)

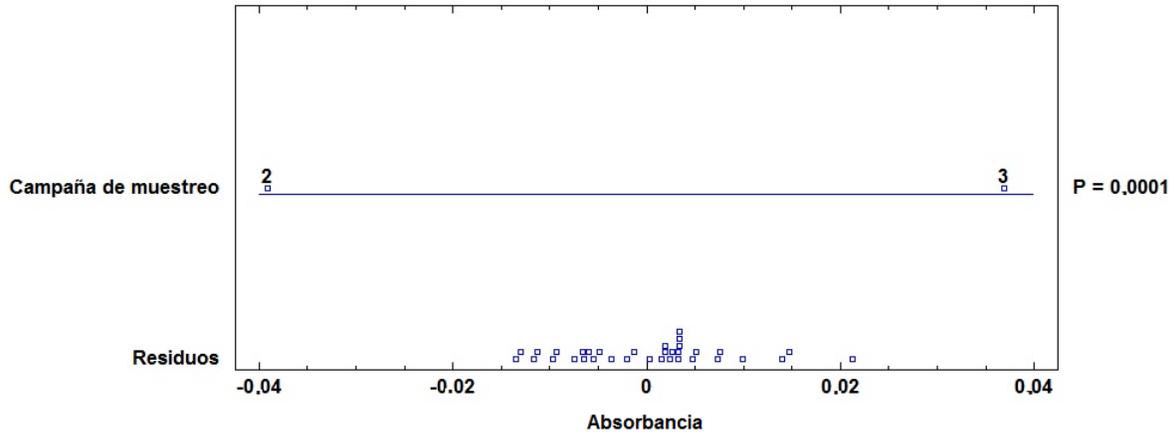
#### 5.4.1.2. San Joaquín, Querétaro, México (SJ)

La Tabla 25 muestra el análisis de la varianza simple (temporada de muestreo). Para el caso de las concentraciones de mercurio que se obtuvieron en San Joaquín, Querétaro, México, la razón-F fue igual a 20.59. Puesto que el valor-P de la prueba-F es menor que 0.05, entonces sí existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de concentración y la campaña de muestreo, con un nivel del 95% de confianza. La Figura 40 muestra el gráfico del análisis de la varianza simple y la Figura 41 muestra una gráfica de caja y bigotes para evaluar también la dispersión de los datos.

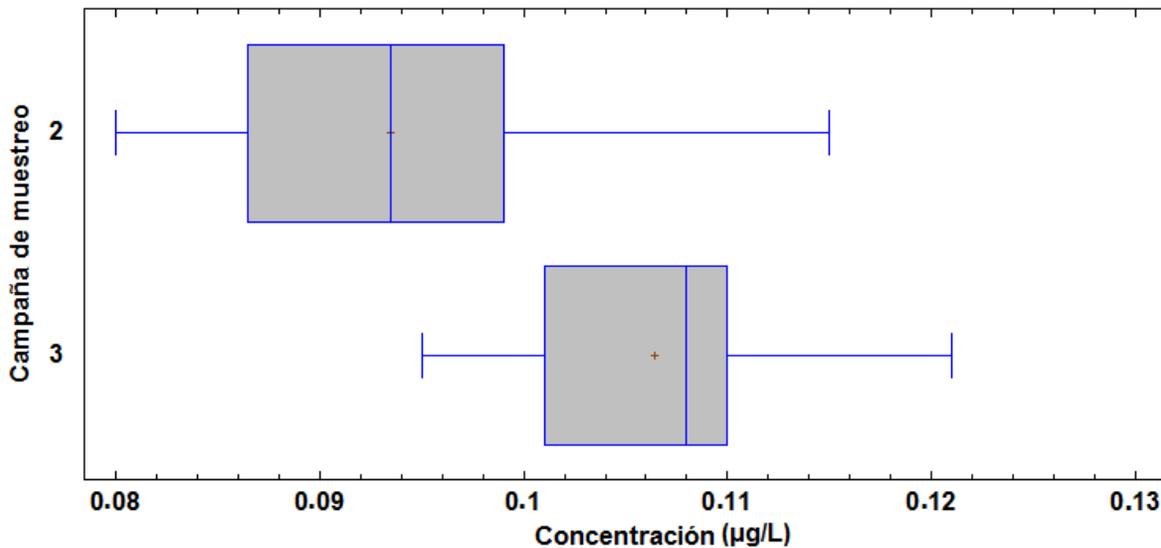
**Tabla 25** Análisis de la varianza con un factor para San Joaquín, Querétaro, México (SJ)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.00144149	1	0.00144149	20.59	0.0001
Intra grupos	0.00223979	32	0.0000699935		
Total	0.00368128	33			

Gl son los grados de libertad



**Figura 40** Gráfico de análisis de la varianza con un factor (campaña de muestreo) para las concentraciones obtenidas en San Joaquín, Querétaro, México (SJ)



**Figura 41** Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de mercurio que se obtuvieron durante las dos campañas de muestreo en San Joaquín, Querétaro, México (SJ)

#### 5.4.1.3. Discusión

Para la Ciudad de México (CDMX) no existe variación estacional estadísticamente significativa mientras que para San Joaquín, Querétaro, México (SJ) sí la hay. Esto puede deberse a factores físicos y climatológicos.

Debe recordarse que la Ciudad de México está localizada en un valle, por lo que está rodeada de montañas. Esta propiedad no permite que el viento alcance una

velocidad muy elevada, e inclusive, su velocidad es constante (Wark y Werner, 2004). Esto se comprueba con las rosas de viento (Anexo V) ya que se ve claramente cómo durante los meses en que se llevaron a cabo las campañas de muestreo, la velocidad del viento es constante.

Por otro lado, el municipio de San Joaquín, Querétaro, México, está localizado sobre la sierra, por lo que no cuenta con brechas naturales que detengan la velocidad del viento. De hecho, si se revisan las rosas de viento (Anexo V) se observa que durante el mes en que se llevó a cabo la segunda campaña de muestreo, se presentaron velocidades de viento más elevadas que en el mes en que se llevó a cabo la tercera campaña de muestreo.

#### **5.4.2. Variación por sitio**

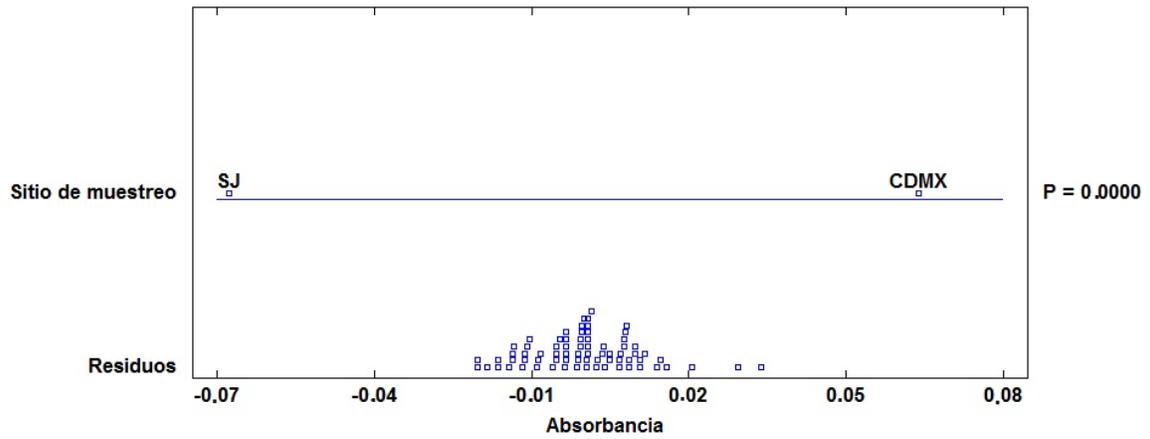
A los datos de las Tablas 19 y 20 (para la Ciudad de México), y a los datos de las Tablas 21 y 22 (para San Joaquín, Qro., Méx.), se les hizo un análisis de varianza simple con el propósito de saber si existe una variación, entre ambos sitios, estadísticamente significativa de los resultados. Se tomó el sitio de muestreo como factor y la concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) como la variable dependiente. En este caso se omitieron los resultados de la campaña uno de la Ciudad de México (Tabla 18) ya que en San Joaquín (Qro., Méx.) no hubo una campaña de muestreo simultánea y, por lo tanto, no sería comparable.

La Tabla 26 muestra el análisis de la varianza con un factor (sitio de muestreo). Para este caso de estudio la razón-F fue igual a 38.84. Puesto que el valor-P de la prueba-F es menor que 0.05, entonces existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de concentración y el sitio de muestreo, con un nivel del 95.0% de confianza. La Figura 42 muestra el gráfico del análisis de la varianza y la Figura 43 muestra una gráfica de caja y bigotes para evaluar también la dispersión de los datos.

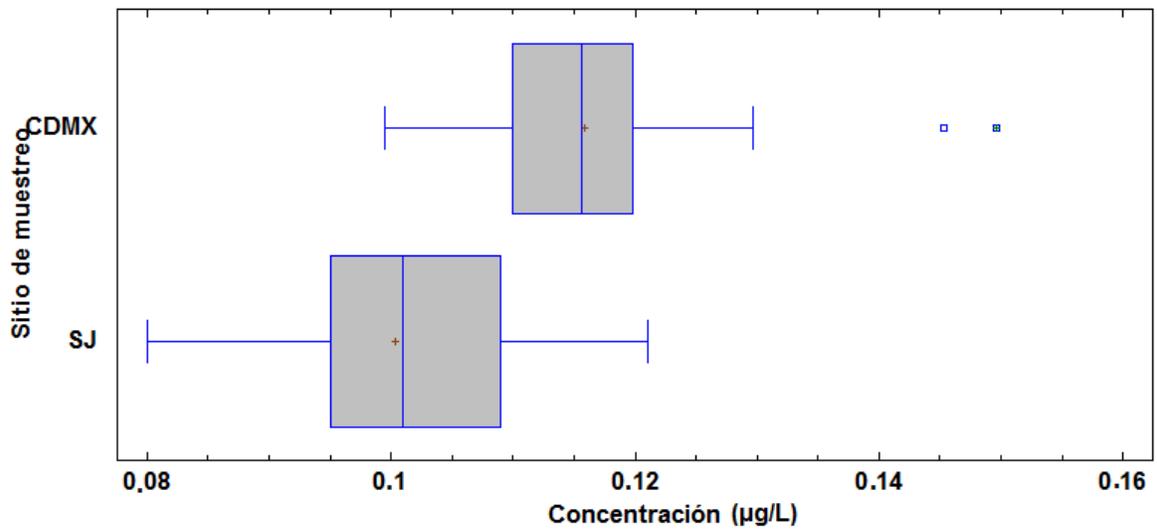
**Tabla 26** Análisis de la varianza con un factor para la concentración por sitio de muestreo

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.00432123	1	0.00432123	38.84	0.0000
Intra grupos	0.00778738	70	0.000111248		
Total	0.0121086	71			

Gl son los grados de libertad



**Figura 42** Gráfico de análisis de la varianza con un factor (sitio de muestreo) para las concentraciones de mercurio obtenidas



**Figura 43** Diagrama de caja y bigotes de las concentraciones de mercurio obtenidas en ambos sitios de muestreo.

#### 5.4.2.1. Discusión

Se obtuvo que existe una variación estadísticamente significativa en los resultados de las concentraciones de mercurio, entre ambos sitios de muestreo. Este resultado era de esperar ya que simple y sencillamente son dos lugares diferentes. Es decir, ubicación geográfica diferente, demográficamente diferentes, factores climatológicos diferentes y actividades antropogénicas diferentes.

## CAPÍTULO VI

### 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con base en los objetivos, el general y los específicos, se señalan las conclusiones de esta investigación.

#### 6.1. Conclusiones

- Se logró optimizar el método 7470A recomendado por la Agencia de Protección Ambiental (*EPA*) (*USEPA*, 1994). Sin embargo hubieron dos percances, el primero fue que debido a que el límite de cuantificación es de 3  $\mu\text{g/L}$  y las muestras están por debajo de 1  $\mu\text{g/L}$ , se tuvo que trabajar por estándar interno lo cual genera mayor cantidad de residuos de mercurio. El segundo fue que no se logró la validación total del método ya que no existe un material de referencia certificado para mercurio en aerosoles atmosféricos. No obstante sí se logró una validación parcial.
- Se logró medir el contenido de mercurio en las muestras de ambos sitios, que aunque no exceden el límite recomendado por la Organización Mundial de la Salud ( $1\mu\text{g/m}^3$ ) (*WHO*), se demuestra la existencia de mercurio presente en el ambiente lo cual es indicio de una intoxicación crónica al mercurio.
- Se concluyó que existe una variación temporal para los resultados de San Joaquín, Qro., Méx., (*SJ*) mientras que para la Ciudad de México no existe dicha variación. Esto debido a los factores climatológicos y a factores físicos.
- Se obtuvo como resultado que la concentración de mercurio medida en ambos sitios de muestreo, San Joaquín (Qro., Méx.) y la Ciudad de México, tienen una variación estadísticamente significativa entre sí. Esto se esperaba debido a que son 2 sitios completamente diferentes. Por otro lado, la Ciudad de México

presentó ligeramente una mayor concentración que San Joaquín, Qro., Méx. Esto debido a la gran cantidad de actividades antropogénicas de la ciudad, sin olvidar la aglomeración.

## **6.2. Recomendaciones**

- En el caso de este contaminante por el patrón del comportamiento sostenido en el tiempo se requiere, entre otras cosas, del seguimiento y vigilancia continua y se requiere del establecimiento de normas que regulen la extracción, uso, consumo y disposición controlada y adecuada de productos con contenido de mercurio (Hg).
- Finalmente, se plantea la necesidad de llevar a cabo el estudio de mercurio en aerosoles atmosféricos en zonas mineras del Centro de México. En este sentido, se deberían realizar seguimientos a largo plazo.

## Bibliografía

- Álvarez Ospina, H. (2009). Calidad del aire en una región cafetalera, Pacho Viejo, Veracruz. Tesis (Maestro en Ciencias). Universidad Nacional Autónoma de México. Posgrado en Ciencias Químicas. Ciudad de México, México.
- Ancora, M., Zhang, L., Wang, S., Schreifels, J. y Hao, J. (2016). Meeting Minamata: Cost-effective compliance options for atmospheric mercury control in chinese coal-fired power plants. *Energy Policy*. 88, 485-494.
- Anónimo. (2016). San Joaquín, pueblo mágico Querétaro. [www.pueblosmexico.com.mx] Página consultada 26 de diciembre de 2016.
- Anónimo. (2017). Ciudad de México. [www.travelbymexico.com] Página consultada 12 de marzo de 2017.
- Azevedo, R. y Rodriguez, E. (2012). Phytotoxicity of mercury in plants: A review. *Journal of Botany*. 212, 1-6.
- Bargagli, R. (2016a). Atmospheric chemistry of mercury in Antarctica and the role of cryptogams to assess deposition patterns in coastal ice-free areas. *Chemosphere*. 163, 202-208.
- Bargagli, R. (2016b). Moss and lichen biomonitoring of atmospheric mercury: A review. *Science of the Total Environment*. 572, 216-231.
- Barrera-López, W. (2012). Estudio de procedencia de PM<sub>10</sub> en la zona metropolitana de la Ciudad de México con análisis elemental con las técnicas de PIXE y MicroPIXE y desarrollo de modelo de receptor. Tesis (Doctorado). Universidad Nacional Autónoma de México. Posgrado en Ciencias de la Tierra. Ciudad de México, México.
- Barygina, V., Aref'eva, A. y Zatsepina, O. (2009) The role of mercury in the processes of vital activity of the human and mammalian organisms. *Russian Journal of General Chemistry*. 80 (13); 2694-2703.
- Bell, L., DiGangi, J. y Weinberg, J. (2014). Introducción a la contaminación por mercurio y al convenio de Minamata sobre mercurio para las ONG. IPEN. California, EE. UU.

- Bo, D., Cheng, J., Xie, H., Zhao, W., Wei, Y. y Chen, X. (2016). Mercury concentration in fine atmospheric particles during haze and non-haze days in Shanghai, China. *Atmospheric Pollution Research*. 7, 348-354.
- Boening, D. (2000). Ecological effects, transport, and fate of mercury: A general review. *Chemosphere* 40 (12), 1335-1351.
- Bose-O'Reilly, S., Schierl, R., Nowak, D., Siebert, U., William, J. F., Owi, F. T. e Ir, Y. (2016). A preliminary study on health effects in villagers exposed to mercury in a small-scale artisanal gold mining area in Indonesia. *Environmental Research*, 149, 274-281.
- Brunke, E., Walters, C., Mkololo, T., Martin, L., Labuschagne, C., Silwana, B., Slemr, F., Weigelt, A., Ebinghaus, R. y Somerset, V. (2016). Mercury in the atmosphere and in rainwater at Cape Point, South Africa. *Atmospheric Environment*. 125, 24-32.
- Buch, A., Fernandes-Correira, Ma. E., Cabral-Teixeira, D. y Silva-Filho, E. (2015). Characterization of soil fauna under the influence of mercury atmospheric deposition in Atlantic Forest, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of Environmental Sciences*. 32, 217-227.
- Camacho, A., Brussel, E., Carrizales, L., Flores-Ramírez, R., Verduzco, B., Ruvalcaba-Aranda, S., Leon, M. y Díaz-Barriga, F. (2016). Mercury mining in Mexico: I. Community engagement to improve health outcomes from artisanal mining. *Annals of Global Health*. 82 (1), 149-155.
- Casas, S., Moreno, V., Sánchez, A., Sánchez, J. y Sordo, J. (2002). Química Bioinorgánica. Editorial Síntesis (1era ed). Capítulo 11. Madrid, España.
- CENAM. (2005). Métodos analíticos adecuados a su propósito: Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. Eurachem. Querétaro, México.
- Chen, G., Li, J., Chen, B., Wen, C., Yang, Q., Alsaedi, A. y Hayat, T. (2016). An overview of mercury emissions by global fuel combustion: The impact of international trade. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 65, 345-355.

- Cohen, M. R., Artz, R., Draxler, Miller, P. y McDonald, J. (2004). Modeling the atmospheric transport and deposition of mercury to the Great Lakes. *Environmental Research*. 95, 247–265.
- Counter, A. y Buchanan, L. (2004). Mercury exposure in children: A review. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 198(2), 209-230.
- Davis, A., Bloom, N. S. y Que-Hee, S. S. (1997), The environmental geochemistry and bioaccessibility of mercury in soils and sediments: A Review. *Risk Analysis*. 17, 557–569.
- DOF. (2009). Modificación del inciso 0, el encabezado de la tabla 13, el último párrafo del anexo B y el apartado signo decimal de la tabla 21 de la Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-2002. Sistema general de unidades de medida. Secretaría de Economía. Ciudad de México, México.
- EURACHEM/CITAC. (2016). Guide to quality in analytical chemistry, an aid to accreditation. Department for Business, Energy and Industrial Strategy. Tercera edición. Londres, Inglaterra.
- Evers, D., Keane, S., Basu, N. y Buck, D. (2016). Evaluating the effectiveness of the Minamata convention on Mercury: Principles and recommendations for next steps. *Science of the Total Environment*. (569-570), 888-903.
- Fergusson, J. (1990). The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press (1era edición). Míchigan, EE. UU.
- Figueras, J. (2009). Grandes catástrofes tóxicas. Universidad de Barcelona. Barcelona, España.
- Finlayson-Pitts, B. y Pitts, J. (1999). Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press. San Diego, EE. UU.
- Gao, J., Wang, H., Cai, W., Wu, J. y He, Y. (2016). Pollution characteristics of atmospheric particulate mercury near a coal-fired power plant on the southeast coast of China. *Atmospheric Pollution Research*. 7, 1119-1127.
- García-Cuéllar C., Alfaro-Moreno E., Martínez-Romero F., Ponce de León Rosales S., Rosas I., Pérez-Cárdenas E., Osornio-Vargas A.R. (2002). DNA damage induced by PM10 from different zones of México City. *Annals of Occupational Hygiene*. 46, 425-428.

- García-Martínez, R. (2007). Determinación de metales pesados en la precipitación pluvial de una zona urbana (Ciudad de México) y una zona rural (Rancho Viejo, Edo de México). Tesis (Doctorado en Ciencias). Universidad Nacional Autónoma de México. Posgrado en Ciencias de la Tierra. Ciudad de México, México.
- García-Mercado, H.D. (2016). Biogeoquímica del mercurio en procesos biológicos de remediación con cuatro especies vegetales a nivel de laboratorio. Tesis (Doctorado en Ingeniería). Universidad Nacional Autónoma de México. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental-Suelo. Ciudad de México, México.
- Godish, T. (2004). Air quality. Lewis Publishers (4ta edición). Florida, EE. UU.
- Hall, B., Manolopoulos, H., Hurley, J., Schauer, V., St. Louis, D., Kenski, J., Graydon, C., Babiarz, L., Cleckner, B. y Keeler, G.J. (2007). Methyl and total mercury in precipitation in the Great Lakes region. *Atmospheric Environment*. 39(39), 7557-7569.
- Hernández-Silva, G., Scharek, P., Bartha, A., Solorio-Munguia, G., Vassallo-Morales, L., Lugo-de-la-Fuente, J., Tullner, T., Centeri, C. y Martínez-Reyes, J. (2009). Contenido de mercurio total en cultivos agrícolas de la zona minera de San Joaquín, al sur de la Sierra Gorda, Qro. En *Mercurio: impacto en el hombre y la naturaleza, al sur de la Sierra Gorda de Querétaro, México*. Hernández-Silva, G. (Ed.). Centro de Geociencias, campus UNAM-Juquilla, Querétaro. Pp. 41-48. Querétaro, México.
- Herrera-Murillo, J. y Rojas-Marín, F. (2013). El mercurio en el aire: química y análisis. Presentación. Universidad Nacional de Costa Rica. Heredia, Costa Rica.
- Hidalgo-Reyes, C. (2016). Caracterización de partículas atmosféricas en Ciudad Universitaria utilizando técnicas analíticas diferentes (cromatografía de intercambio iónico y espectrometría de masas). Tesis (Ingeniería Química). Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Ciudad de México, México

- Hinds, W. (1999). *Aerosol technology: Properties behavior, and measurement of airborne particles*. John Wiley and Sons. New York, EE. UU.
- Hurley, J.P., Krabbenhoft, D.P., Babiarz, C.L., y Andren, A. (1994). Cycling of mercury across the sediment-water interface in Seepage Lakes, in *environmental chemistry of lakes and reservoirs*. American Chemistry Society. Pp. 425-449.
- INEGI. (2015). Número de habitantes. Información de México para niños. [cuentame.inegi.org.mx]. Página consultada el 10 de abril de 2017.
- Krabbenhoft, D.P., Branfiruen, B.A., y Heyes, A. (2005). Biogeochemical cycles affecting the speciation, fate and transport of mercury in the environment. En *Mercury: Sources, measurements, cycles, and effects. Short course series*. Parsons, M.B., Percival, J.B. (Ed.). Mineralogical Association of Canada. Pp. 34, 139-156. Ottawa, Canadá.
- Krata, A., Vassileva, E. y Bulska, E. (2016). Reference measurements for total mercury and methyl mercury content in marine biota samples using direct or species-specific isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*. 160, 562-569.
- Lacerda, L.D. (1997). Evolution of mercury contamination in Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution*. 97; 247–255.
- Lai, S., Holsen T., Hopke, P. y Liu, P. (2007). Wet deposition of mercury at a New York state rural site: Concentrations, fluxes, and source areas. *Atmospheric Environment*. 41(21), 4337-4348.
- Li, Y., Wang, Y., Li, Y., Li, T., Mao, H., Talbot, R., Nie, X., Wu, C., Zhao, Y., Hou, C., Wang, G., Zhou, J. y Qie, G. (2017). Characteristics and potential sources of atmospheric particulate mercury in Jinan, China. *Science of the Total Environment*. 574, 1424-1431.
- López-Carrasco, M. (2016). Determinación de la eficiencia de colección de metales pesados en aerosoles atmosféricos utilizando un túnel de viento abierto. Tesis (Ingeniería Química). Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Ciudad de México, México.

- Manahan, S. (2007). Introducción a la Química Ambiental. Coedición. UNAM-Reverte, México-Barcelona. Capítulos 8 y 9.
- Martínez, E. (2013). El mercurio, ¿peligroso?. *Agencia de noticias San Luis*. [www.agenciasanluis.com]. Página consultada 21 de enero del 2015.
- Martínez-Fuentes, I. (2016). Determinación de mercurio en cabello de dos poblaciones, una al sur de la zona metropolitana de la Ciudad de México (Ciudad Universitaria) y otra de la región minera de San Joaquín, Querétaro. Tesis (Química). Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Ciudad de México, México.
- Marumoto, K., Hayashi, M. y Takami, A. (2015). Atmospheric mercury concentrations at two sites in the Kyushu Islands, Japan, and evidence of long-range transport from East Asia. *Atmospheric Environment*. 117, 147-155.
- Ministerio del Medio Ambiente de Japón. (2013). Enseñanzas de la enfermedad de Minamata y el manejo del mercurio en Japón. Comité Intergubernamental de Negociación. Tokio, Japón.
- Morel, F., Kraepiel, A. y Amyot, M. (1998). The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics*. 29, 543-566.
- Morton, O., Gómez, J., Armienta, A., Lozano, R., Hernández, E. y Romero, F. (2013). Metal accumulation by plant species growing on a mine contaminated site in Mexico. *Environmental Earth Sciences*. 71, 5207-5213.
- Muresan, B., Cossa, D., Richard, S. y Burban, B. (2007). Mercury speciation and exchanges at the air–water interface of a tropical artificial reservoir, French Guiana. *Science of the Total Environment*. 385 (15), 132-145.
- Nakazawa, K., Nagafuchi, O., Kawakami, T., Inoue, T., Yokota, K., Serikawa, Y., Cyio, B. y Elvince, R. (2016). Human health risk assessment of mercury vapor around artisanal small-scale gold mining area, Palu city, Central Sulawesi, Indonesia. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 124, 155-162.
- Nguyen, D., Kim, J., Shim, S., Ghin, Y. y Zhang, X. (2016). Shipboard and ground measurements of atmospheric particulate mercury and total mercury in precipitation over the Yellow Sea region. *Environmental Pollution*. 219, 262-274.

- Norma Mexicana NMX-EC-17025-IMNC-2006. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración. Instituto Mexicano de Normalización y Certificación. Ciudad de México, México.
- Norma Mexicana. NMX-AA-051-SCFI-2016. Análisis de agua- Determinación de metales pesados por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas. Secretaria de Economía. Ciudad de México, México.
- OMS. (2011). Afrontar el reto mundial de garantizar un aire limpio. Salud pública y medio ambiente. Ginebra, Suiza.
- Paredes-Gómez, A. (2014). Influencia de la circulación atmosférica sobre el transporte de biopartículas como indicadores de contaminación ambiental en la zona metropolitana del valle de México. Trabajo monográfico (Química Farmacéutica Biológica). Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Ciudad de México, México.
- PNRQ (2007). Movimiento mundial para el cuidado de la salud libre de mercurio. *Salud sin Daño*. Proyecto Bahng. Buenos Aires, Argentina.
- Rangel-García, M. (2015). Cuantificación de Hg en agua para el consumo humano provenientes de pozos en la región minera de Taxco de Alarcón, Guerrero. Tesis (Químico). Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Ciudad de México, México.
- Rasmussen, P. (1994). Current methods of estimating atmospheric mercury fluxes in remote areas. *Environmental Science and Technology*. 28, 2233-2241.
- Risch, M., Keski, D. y Gay, D. (2014) .A great lakes atmospheric mercury monitoring network: Evaluation and design. *Atmospheric Environment*. 85, 109-122.
- Robles-Gutiérrez, I. (2015). Evaluación de los cambios en los parámetros fisicoquímicos del suelo procedente de San Joaquín, Querétaro; después del tratamiento electrocinético para la remoción de mercurio. Tesis (Doctorado). Posgrado Interinstitucional. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. Santiago de Querétaro, Qro. México.

- Rodríguez-Alonso, J., Sierra, M., Lominchar, M. y Millán, R. (2017). Mercury tolerance study in holm oak populations from the Almadén mining district (Spain). *Environmental and Experimental Botany*. 133, 98-107.
- Rytuba, J.J. (2005). Geogenic and mining sources of mercury to the environment, In Parsons M.B., and Percival J.B., eds., Mercury: Sources, measurements, cycles, and effects: Mineralogical association of Canada short course. 34, 21-41.
- Sakata, M. y Kazuo, A. (2007). Estimating contribution of precipitation scavenging of atmospheric particulate mercury to mercury wet deposition in Japan. *Atmospheric Environment*. 41(8), 1669-1680.
- Sánchez, R. (2016). Guía interactiva de minerales y rocas. Universidad Politécnica de Madrid. [www.montes.upm.es]. Página consultada el 5 de diciembre de 2016.
- Schleicher, N., Schafer, J., Chen, Y., Blanc, G., Chen, Y., Chai, F., Cen, K. y Norra, S. (2016). Atmospheric particulate mercury in the megacity Beijing: Efficiency of mitigation measures and assessment of health effects. *Atmospheric Environment*. 124, 396-403.
- Seinfeld, J. H. y Pandis, S. N. (1998). Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change. John Wiley and Sons. New York, EE. UU.
- Silva-Filho, E., Machado, W., Oliveira, R., Sella, S. y Lacerda, L. (2006). Mercury deposition through litterfall in an Atlantic Forest at Ilha Grande, Southeast Brazil. *Chemosphere*. 65(11), 2477-2484.
- Siudek, P., Kurzyca, I. y Siepak, J. (2016). Atmospheric deposition of mercury in central Poland: Sources and seasonal trends. *Atmospheric Research*. 170, 14-22.
- Soto-Ríos, L., Rothenberg, S., Juárez-Pérez, C., y Aguilar-Madrid, G. (2010). Variability of mercury in urine among Mexican women residing in a mining area. *American College of Occupational and Environmental Medicine*. 52, 62-66.
- Sprovieri, F., Pirrone, N., Ebinghaus, R., Kock, H. y Dommergue, A. (2010). A review of worldwide atmospheric mercury measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 10, 8245-8265.

- Steffen, A., Lehnherr, I., Cole, A., Ariya, P., Dastoor, A., Durnford, D., Kirk, J. y Pilote, M. (2015). Atmospheric mercury in the Canadian Arctic. Part 1: A review of recent field measurements. *Science of the Total Environment*. (509-510), 3-15.
- Styszko, K., Szramowiat, K., Kistler, M., Kasper-Giebl, A., Samek, L., Furman, L., Pacyna, J. y Golás, J. (2015). Mercury in atmospheric aerosols: A preliminary case study for the city of Krakow, Poland. *Comptes Rendus Chimie*. 18, 1183-1191.
- Takeno, N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams. *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*. Pp. 115-117. Tsukuba, Japón.
- Talavera-Mendoza, O., Yta, M., Moreno-Tovar, R., Dótor-Almazán, A., Flores-Mundo, N. y Duarte-Gutiérrez, C. (2005). Mineralogy and geochemistry of sulfide-bearing tailings from silver mines in the Taxco, Mexico area to evaluate their potential environmental impact. *Geofísica Internacional*, 44(1), 49-64.
- Trasande, L., DiGangi, J., Evers, D., Petrlik, J., Buck, D., Samánek, J., Beeler, B., Turnquist, M. y Regan, K. (2016). Economic implications of mercury exposure in the context of the global mercury treaty: Hair mercury levels and estimated lost economic productivity in selected developing countries. *Journal of Environmental Management*. 183, 229-235.
- UNEP. (2010). Study on mercury sources and emissions, and analysis of cost and effectiveness of control measures. Ginebra, Suiza.
- UNEP. (2013). Global mercury assessment 2013: Sources, emissions, releases and environmental transport. Chemicals Branch. Ginebra, Suiza
- USEPA. (1994). Determination of mercury in water by cold vapor atomic absorption spectrometry. Method 245.1. O'Dell, J., Potter, B., Lobring, L y Martin, T. Environmental Monitoring Systems Laboratory, office of Research and Development. Ohio, EE. UU.
- Wängberg, I., Munthe, J., Berg, T., Ebinghaus, R., Kock, H., Temme, C., Bieber, E., Spain, T. y Stolk, A. (2007). Trends in air concentration and deposition of mercury in the coastal environment of the North Sea Area. *Atmospheric Environment*. 41(12), 2612-2619.

- Wark, K. y Werner, C. (2004). Contaminación del aire: Origen y control. Editorial Limusa. Grupo Noriega (Ed). Ciudad de México, México. Capítulos 4 y 5.
- Whitten, K., Davis, R. y Peck, L. (2011). Química. Cengage Learning. Octava edición. 121. Ciudad de México, México.
- WHO, World Health Organization (2011). Guidelines for drinking-water-quality. Ginebra, Suiza.
- Wiener, J., Krabbenhoft, D., Heinz, G., y Scheuhammer, A. (2003). Ecotoxicology of mercury. En *Handbook of Ecotoxicology*. Hoffman, D., Rattner, B., Burton, G., Cairns, Jr. (Eds.), CRC Press 2da edición. Capítulo 16. 409-463. Florida, EE.UU.
- Willard, H., Merritt, L., Dean, J. y Settle, F. (1991). Métodos instrumentales de análisis. Grupo Editorial Iberoamérica. Ciudad de México, México.
- Yang, M., Wang, S., Zhang, L., Wu, Q., Wang, F., Hui, M., Yang, H. y Hao, J. (2016). Mercury emission and speciation from industrial gold production using roasting process. *Journal of Geochemical Exploration*. 170, 72-77.
- Youssef, M., El-Sorogy, A. y Al-Kahtany, K. (2016). Distribution of mercury in mollusks, seawaters and coastal sediments of Tarut Island, Arabian Gulf, Saudi Arabia. *Journal of African Earth Sciences*. 124, 365-370.
- Zuber, S. y Newman, M. (2007). Mercury Pollution: A transdisciplinary treatment. CRC Press. Capítulo 2. Florida, EE. UU.

## ANEXO I Diseño de experimentos para análisis de robustez del método

Se creó un diseño 1/32 fracción el cual estudió los efectos de 10 factores en 64 corridas (Tabla 27). El diseño fue ejecutado en 2 bloques. El orden de los experimentos fue completamente aleatorizado. Esto aportó protección contra el efecto de variables ocultas. Las claves se definieron en la Tabla 7 (p. 58)

**Tabla 27** Diseño de experimentos aleatorizado (64 corridas)

BLOQUE	A (bar)	B	C (h)	D (h)	E (s)	F (días)	G (% m/v)	H (% v/v)	I (% m/v)	J (% v/v)
1	1	Crescen	2	18	50	1	0.6	18.5	5	35
1	2	Crescen	1	18	70	1	0.4	18.5	3	35
1	2	High	1	18	70	3	0.6	11	3	70
1	1	High	1	18	70	1	0.4	18.5	5	70
1	1	High	2	12	50	1	0.4	18.5	3	35
1	1	Crescen	1	12	70	1	0.6	18.5	3	70
1	2	High	2	18	70	1	0.4	11	5	35
1	1	High	2	12	70	1	0.6	11	5	70
1	2	Crescen	2	18	70	3	0.6	18.5	5	70
1	2	Crescen	1	18	50	1	0.6	11	5	70
1	2	Crescen	2	18	50	3	0.4	11	3	35
1	1	Crescen	1	12	50	1	0.4	11	5	35
1	1	High	1	12	50	3	0.6	18.5	5	70
1	2	High	1	12	50	1	0.4	11	3	70
1	2	High	2	12	70	3	0.4	18.5	3	70
1	2	High	1	18	50	3	0.4	18.5	5	35
1	1	High	1	12	70	3	0.4	11	3	35

**Tabla 27** Diseño de experimentos aleatorizado (64 corridas) (continuación)

BLOQUE	A (bar)	B	C (h)	D (h)	E (s)	F (días)	G (% m/v)	H (% v/v)	I (% m/v)	J (% v/v)
1	2	Crescen	1	12	70	3	0.4	11	5	70
1	2	Crescen	2	12	50	1	0.4	18.5	5	70
1	1	Crescen	2	18	70	1	0.4	11	3	70
1	2	Crescen	1	12	50	3	0.6	18.5	3	35
1	1	Crescen	1	18	50	3	0.4	18.5	3	70
1	2	Crescen	2	12	70	1	0.6	11	3	35
1	1	Crescen	1	18	70	3	0.6	11	5	35
1	2	High	1	12	70	1	0.6	18.5	5	35
1	1	High	2	18	50	3	0.4	11	5	70
1	1	Crescen	2	12	50	3	0.6	11	3	70
1	1	High	1	18	50	1	0.6	11	3	35
1	2	High	2	12	50	3	0.6	11	5	35
1	1	Crescen	2	12	70	3	0.4	18.5	5	35
1	2	High	2	18	50	1	0.6	18.5	3	70
1	1	High	2	18	70	3	0.6	18.5	3	35
2	1	Crescen	2	18	50	1	0.6	18.5	5	35
2	2	Crescen	1	18	70	1	0.4	18.5	3	35
2	2	High	1	18	70	3	0.6	11	3	70
2	1	High	1	18	70	1	0.4	18.5	5	70
2	1	High	2	12	50	1	0.4	18.5	3	35
2	1	Crescen	1	12	70	1	0.6	18.5	3	70
2	2	High	2	18	70	1	0.4	11	5	35
2	1	High	2	12	70	1	0.6	11	5	70
2	2	Crescen	2	18	70	3	0.6	18.5	5	70
2	2	Crescen	1	18	50	1	0.6	11	5	70
2	2	Crescen	2	18	50	3	0.4	11	3	35

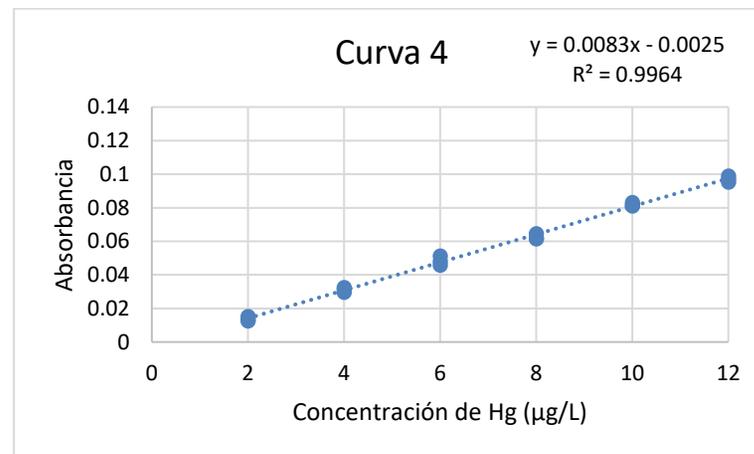
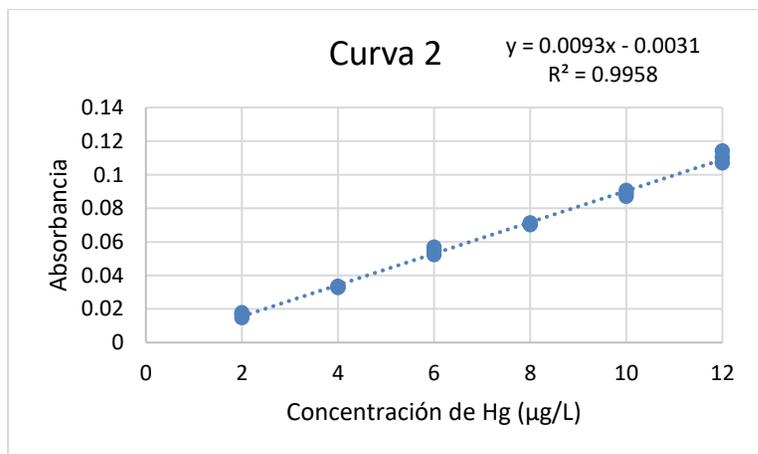
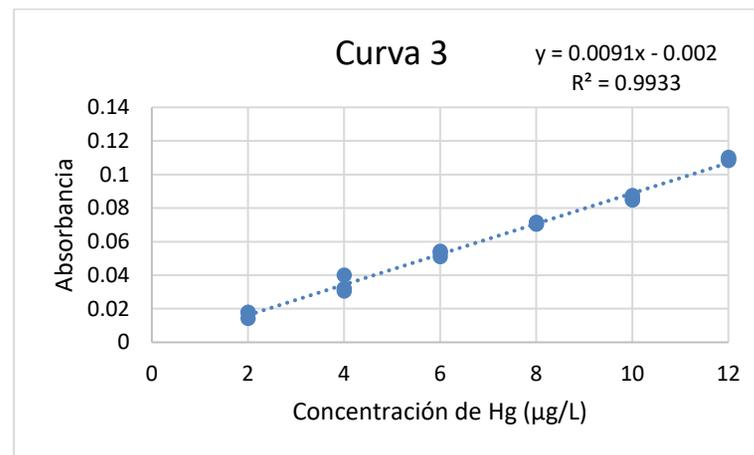
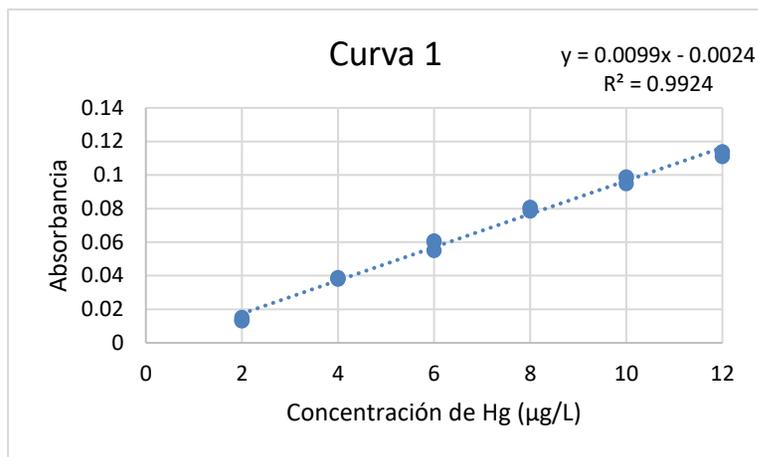
**Tabla 27** Diseño de experimentos aleatorizado (64 corridas) (continuación)

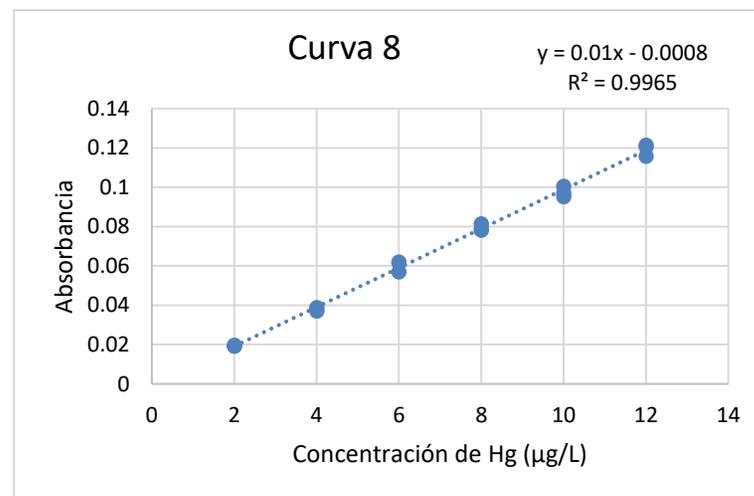
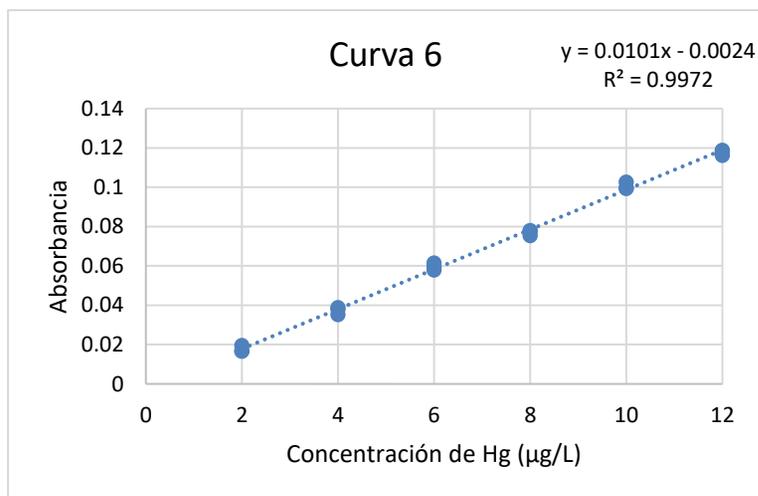
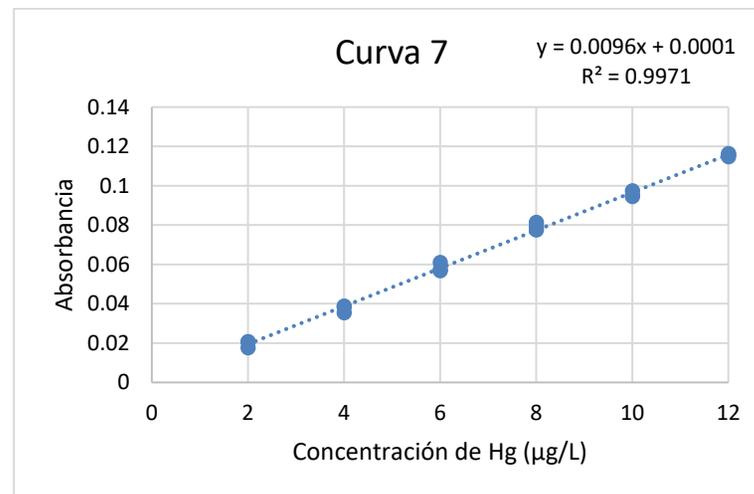
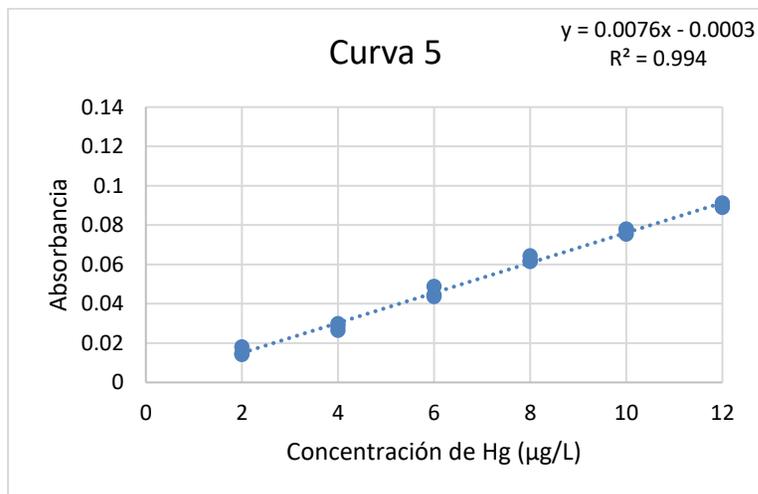
BLOQUE	A (bar)	B	C (h)	D (h)	E (s)	F (días)	G (% m/v)	H (% v/v)	I (% m/v)	J (% v/v)
2	1	Crescen	1	12	50	1	0.4	11	5	35
2	1	High	1	12	50	3	0.6	18.5	5	70
2	2	High	1	12	50	1	0.4	11	3	70
2	2	High	2	12	70	3	0.4	18.5	3	70
2	2	High	1	16	50	3	0.4	18.5	5	35
2	1	High	1	12	70	3	0.4	11	3	35
2	2	Crescen	1	12	70	3	0.4	11	5	70
2	2	Crescen	2	12	50	1	0.4	18.5	5	70
2	1	Crescen	2	16	70	1	0.4	11	3	70
2	2	Crescen	1	12	50	3	0.6	18.5	3	35
2	1	Crescen	1	16	50	3	0.4	18.5	3	70
2	2	Crescen	2	12	70	1	0.6	11	3	35
2	1	Crescen	1	16	70	3	0.6	11	5	35
2	2	High	1	12	70	1	0.6	18.5	5	35
2	1	High	2	16	50	3	0.4	11	5	70
2	1	Crescen	2	12	50	3	0.6	11	3	70
2	1	High	1	16	50	1	0.6	11	3	35
2	2	High	2	12	50	3	0.6	11	5	35
2	1	Crescen	2	12	70	3	0.4	18.5	5	35
2	2	High	2	16	50	1	0.6	18.5	3	70
2	1	High	2	16	70	3	0.6	18.5	3	35

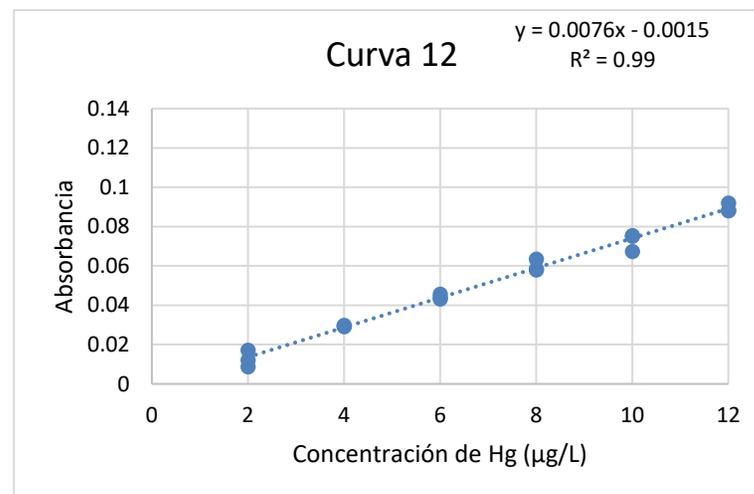
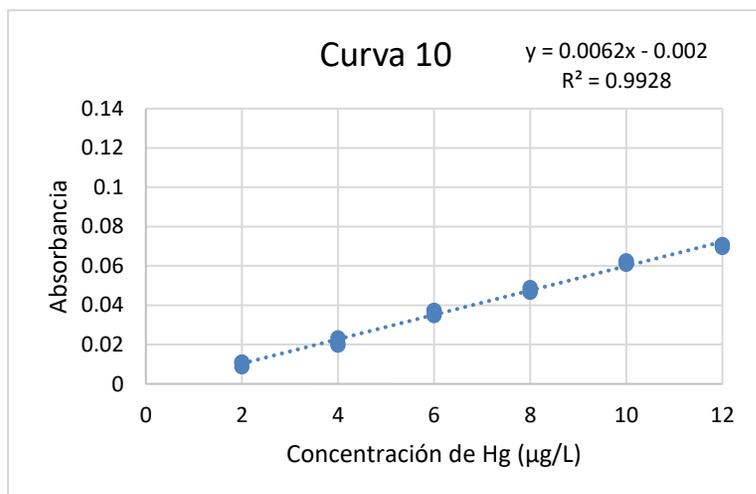
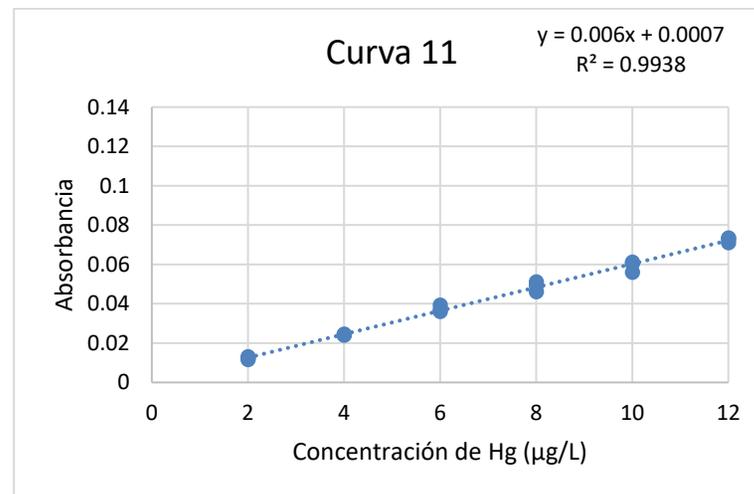
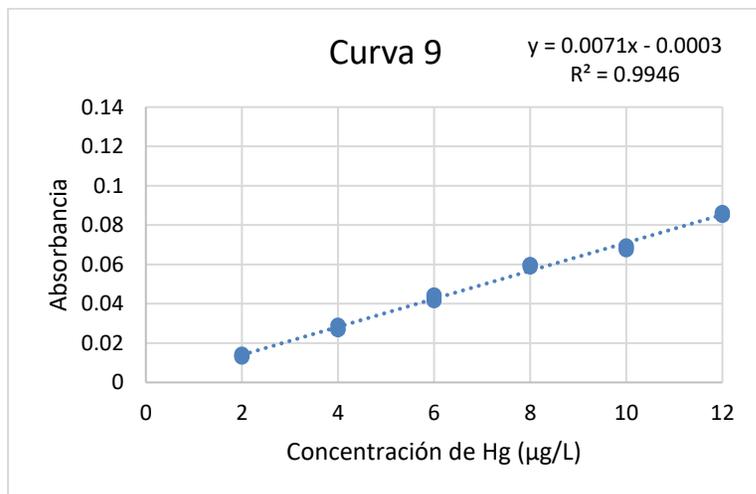
Número de respuestas: 1 (Absorbancia)

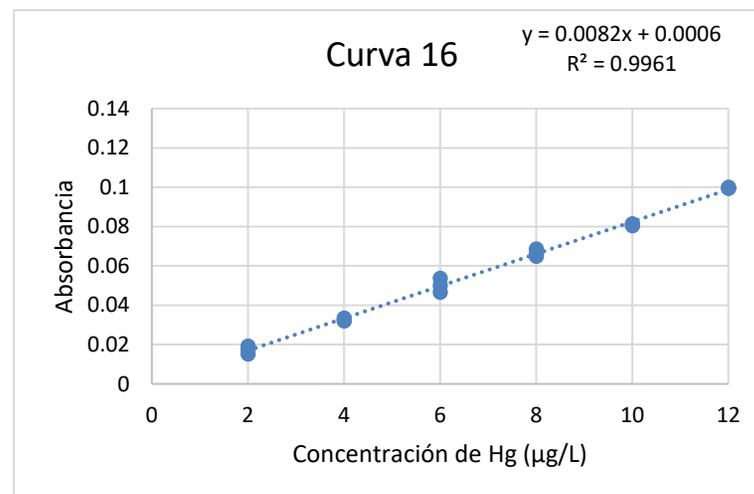
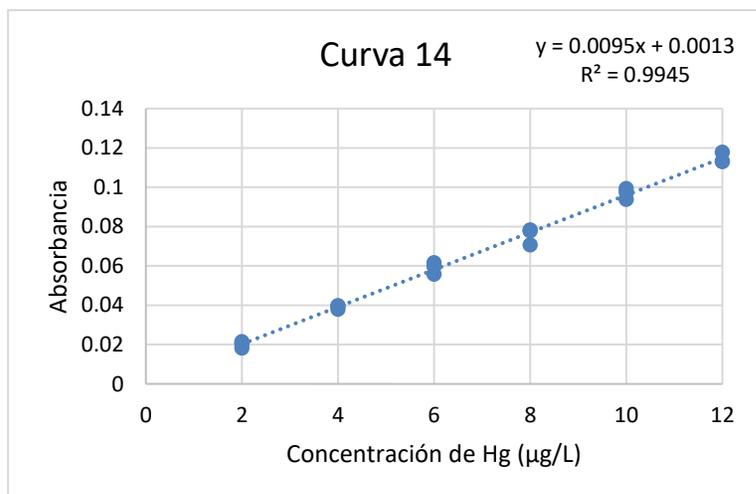
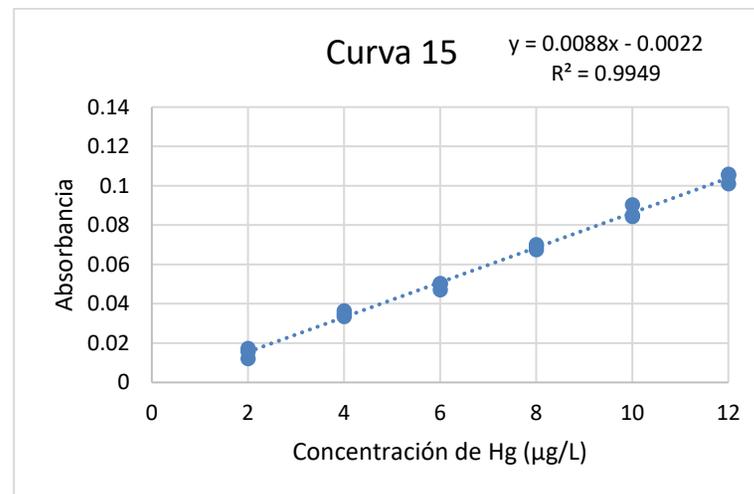
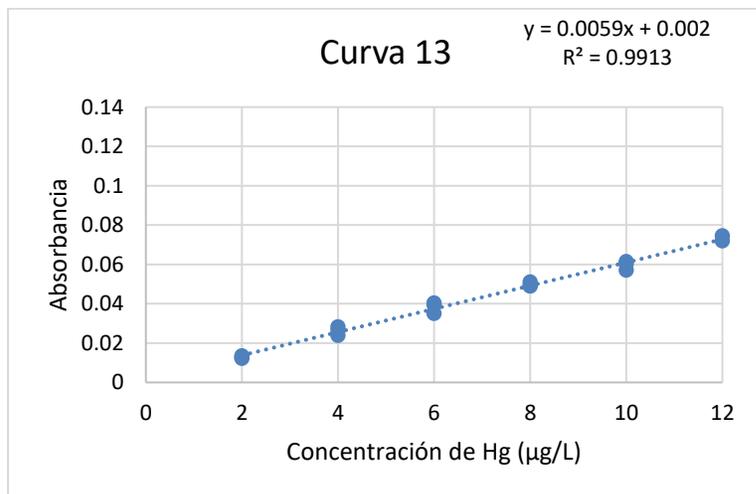
Grados de libertad para el error: 31

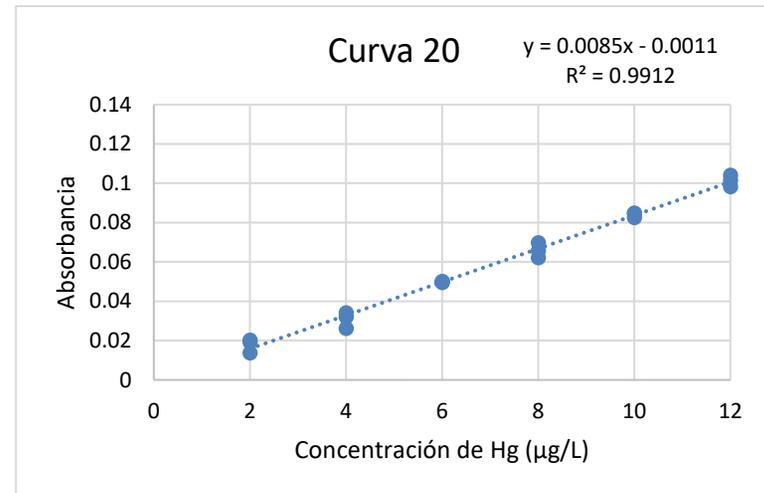
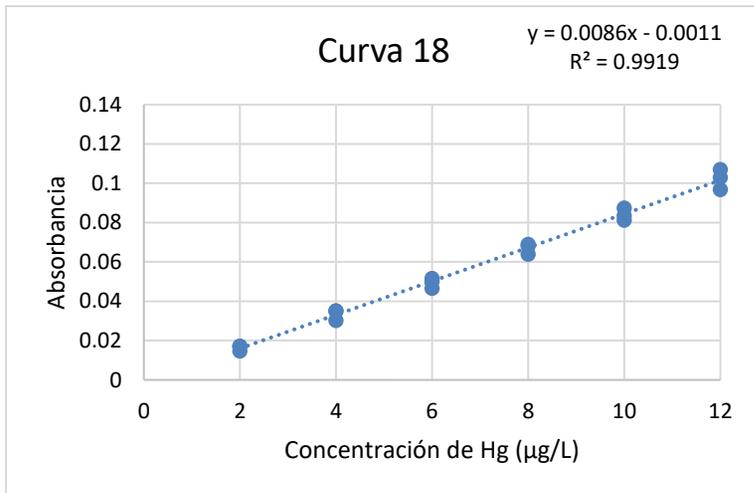
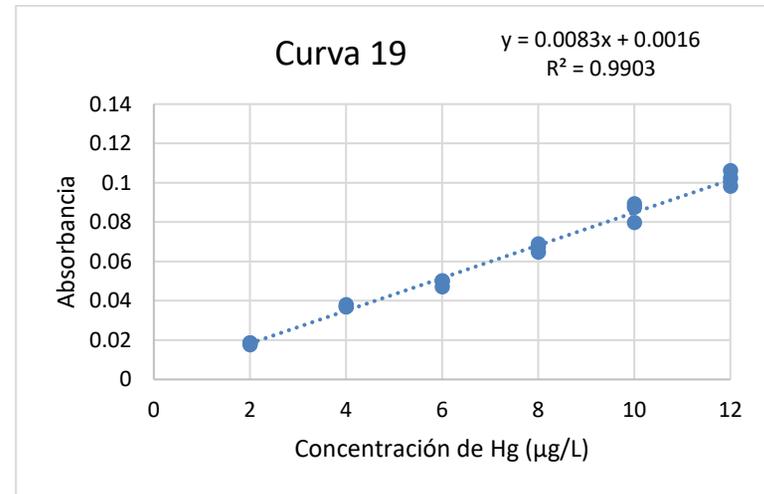
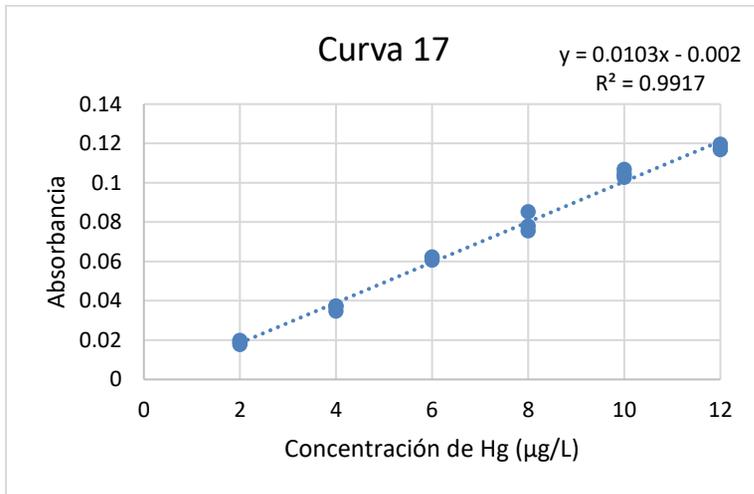
## ANEXO II Curvas de regresión lineal

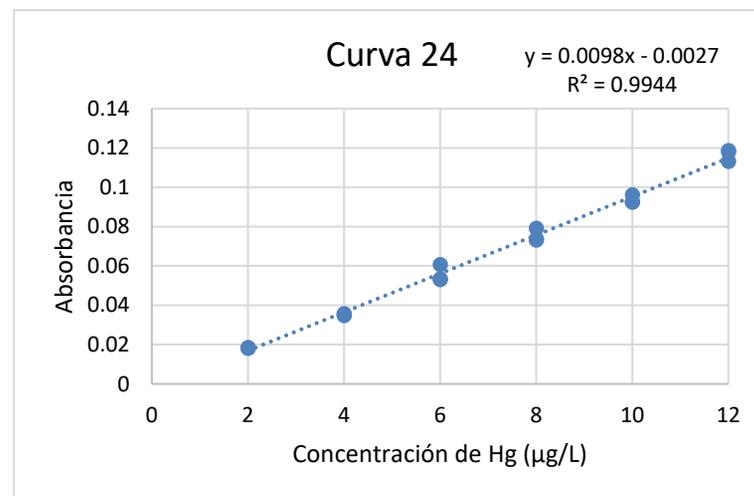
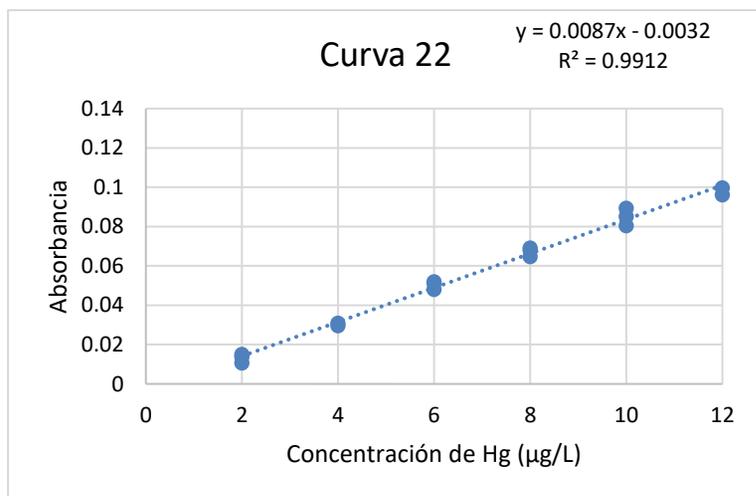
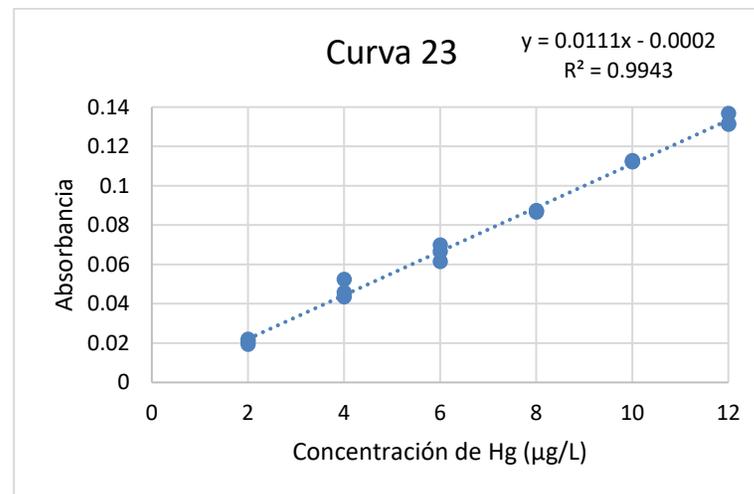
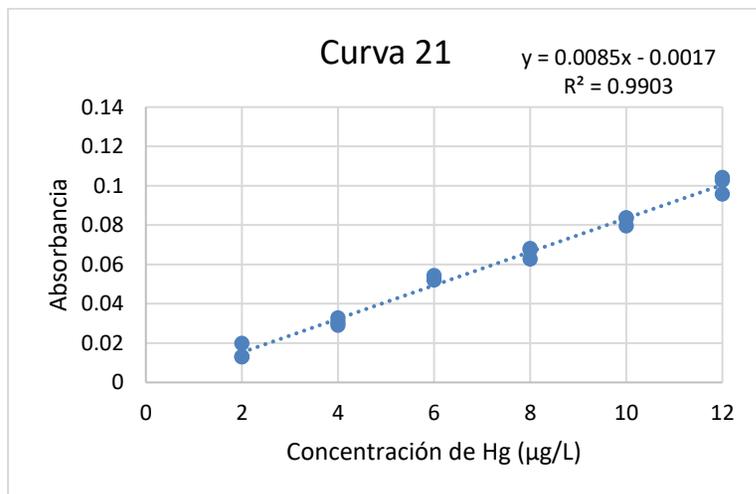


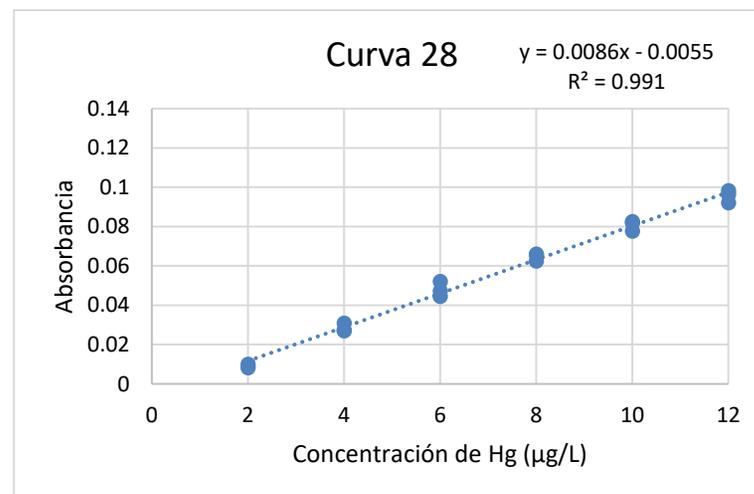
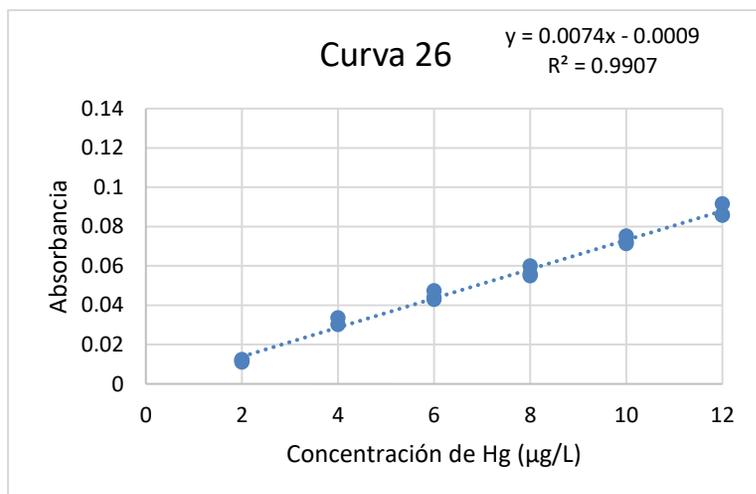
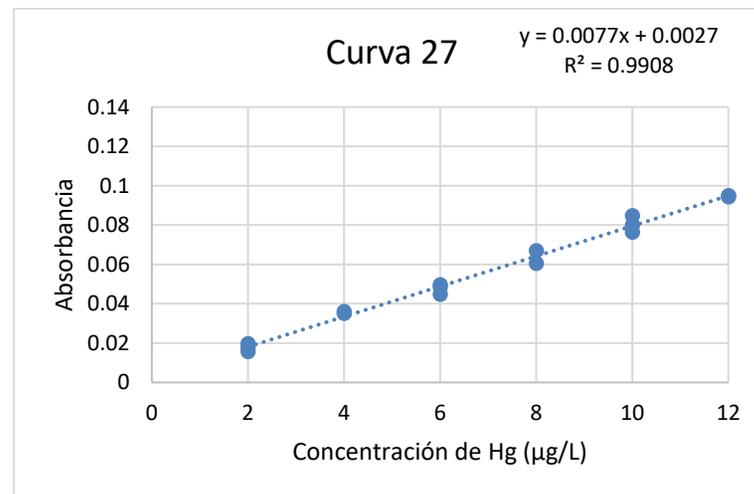
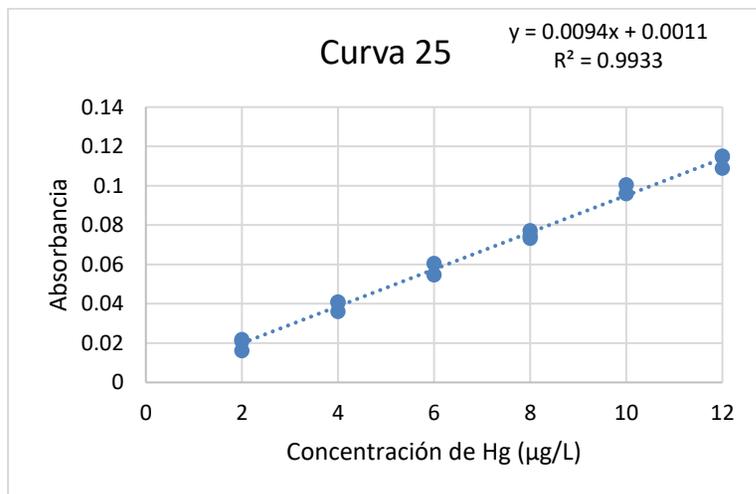


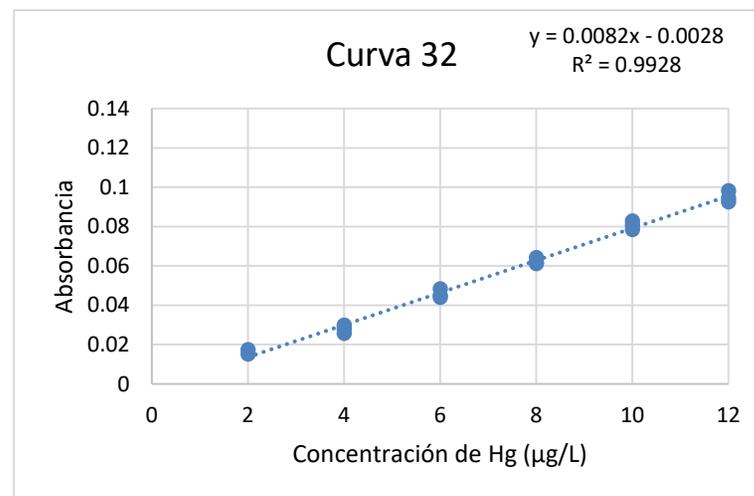
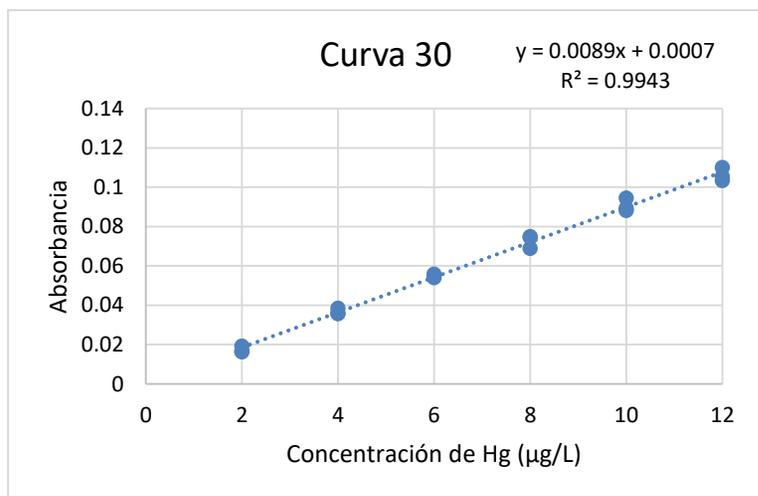
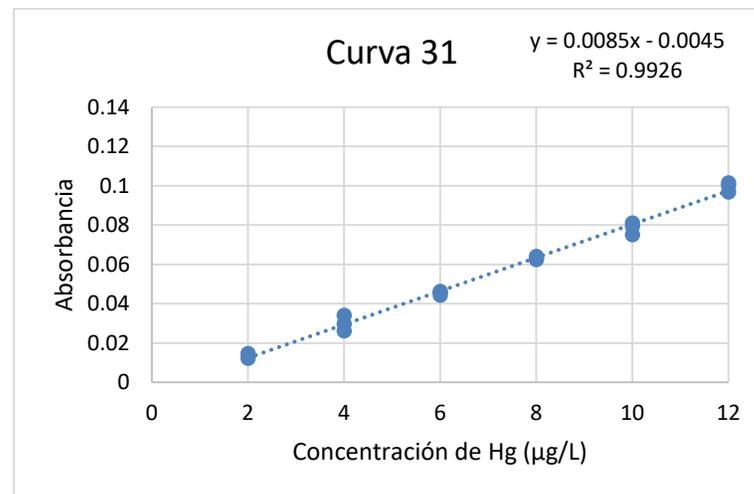
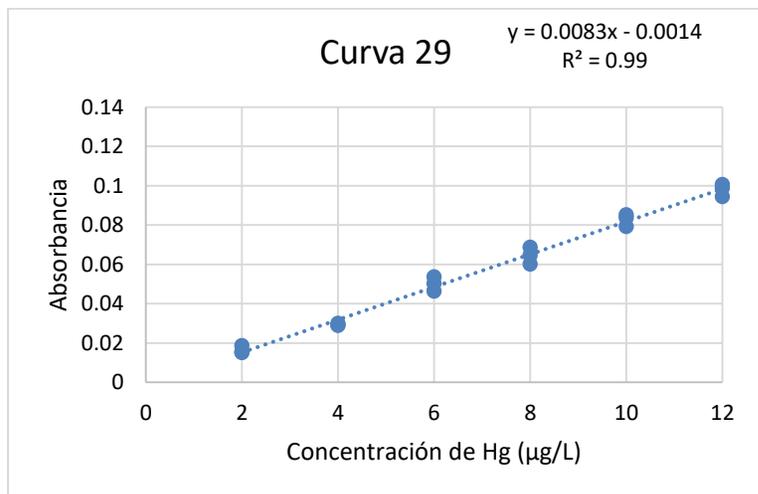


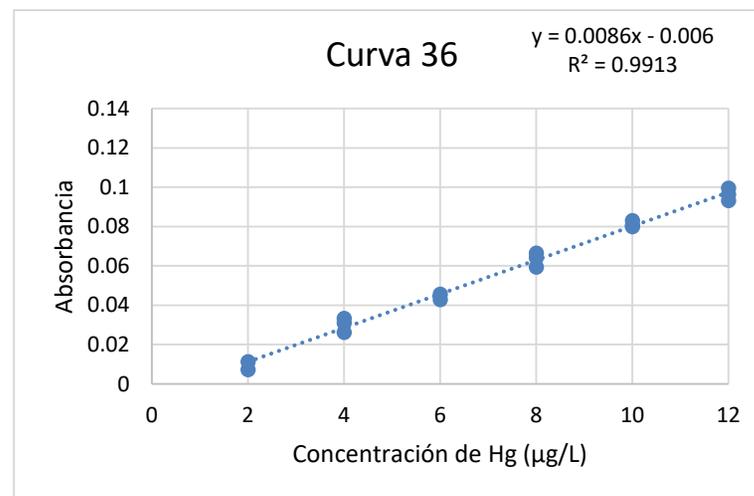
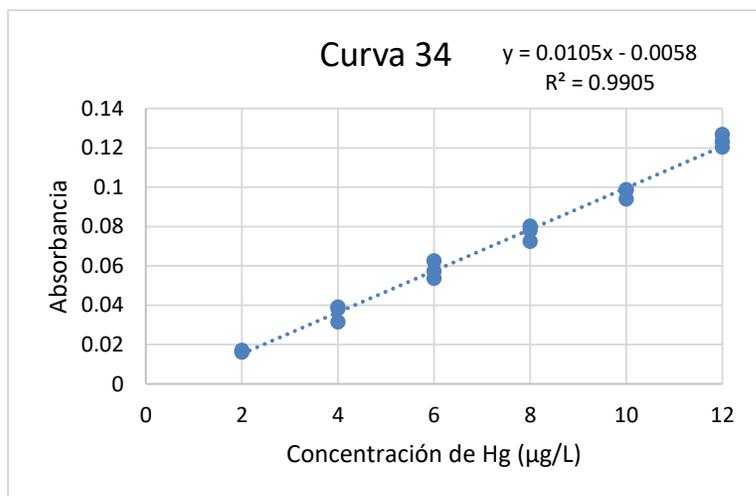
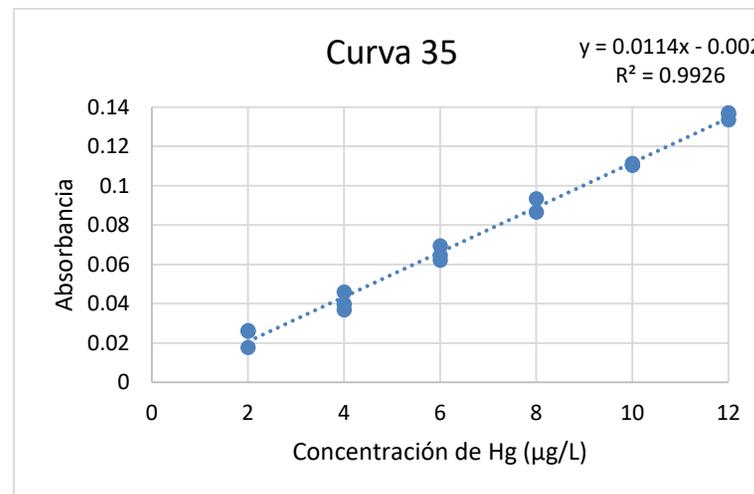
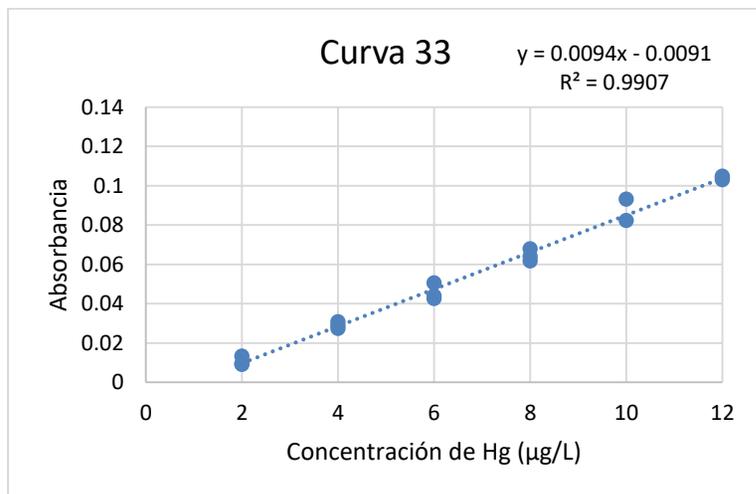


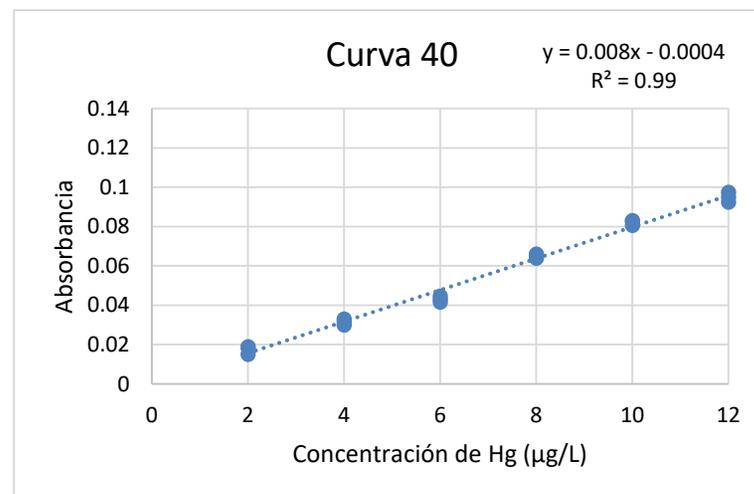
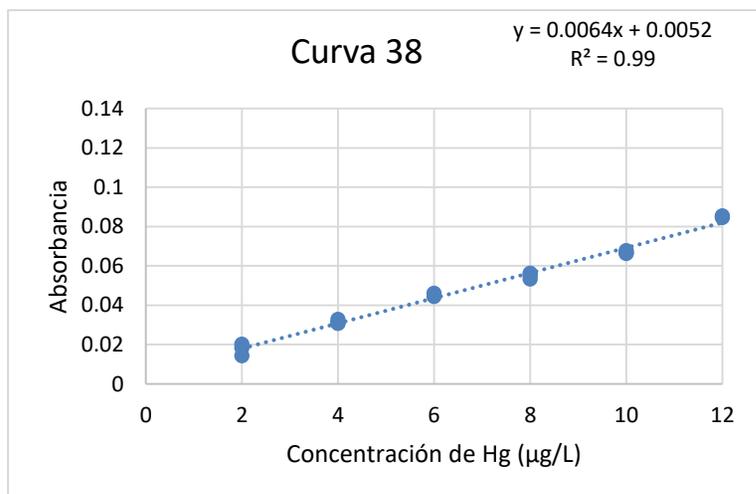
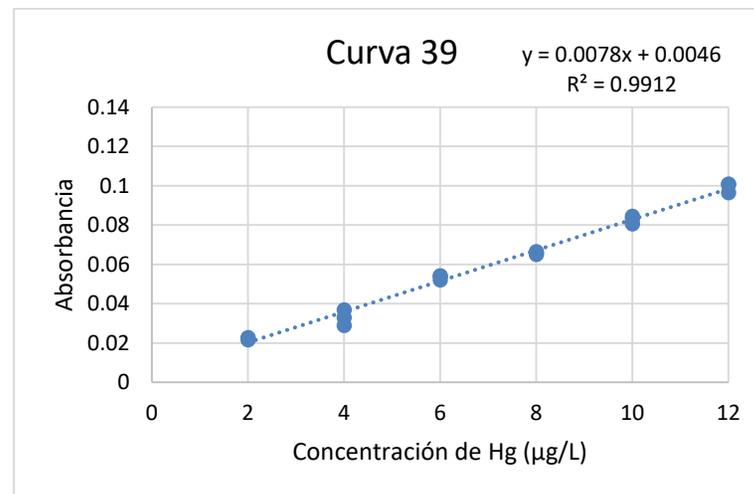
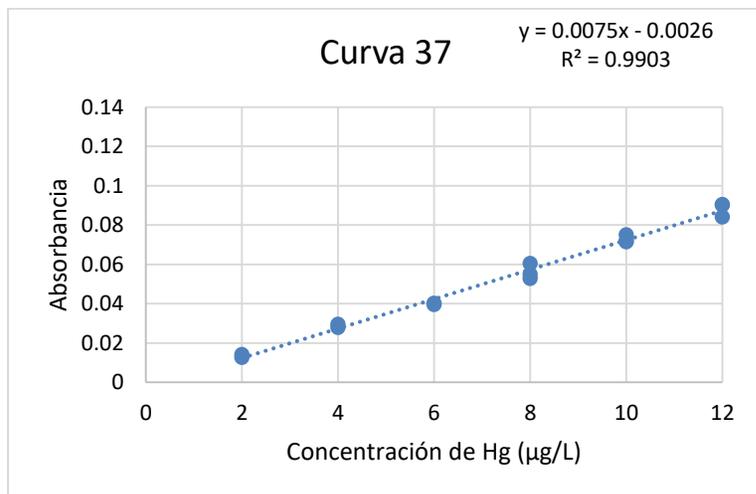


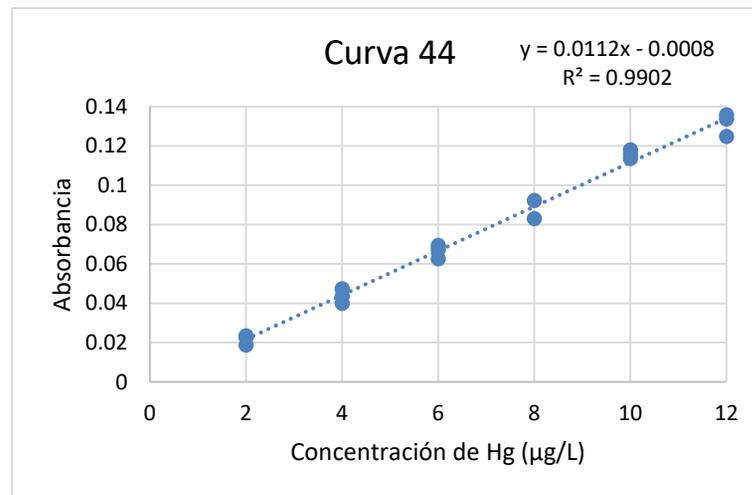
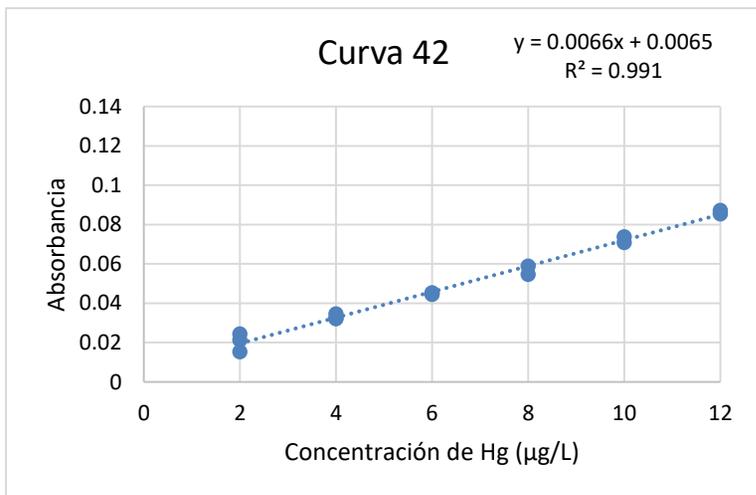
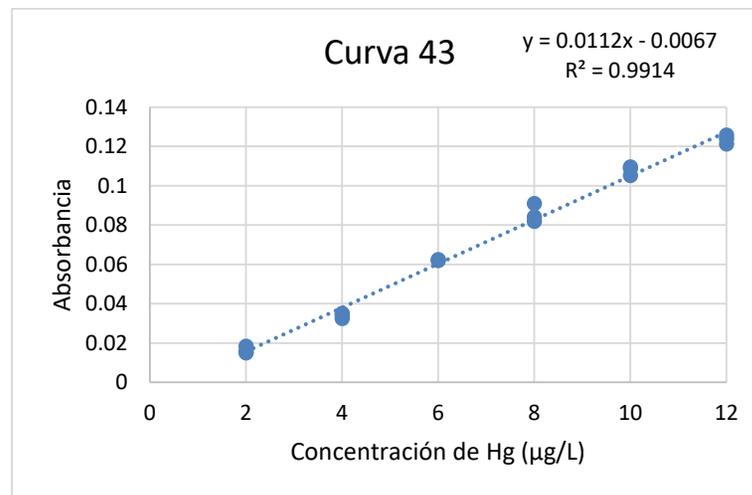
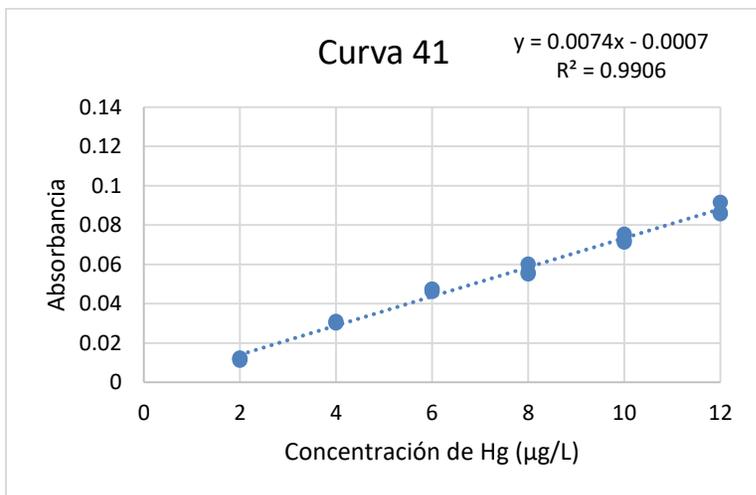


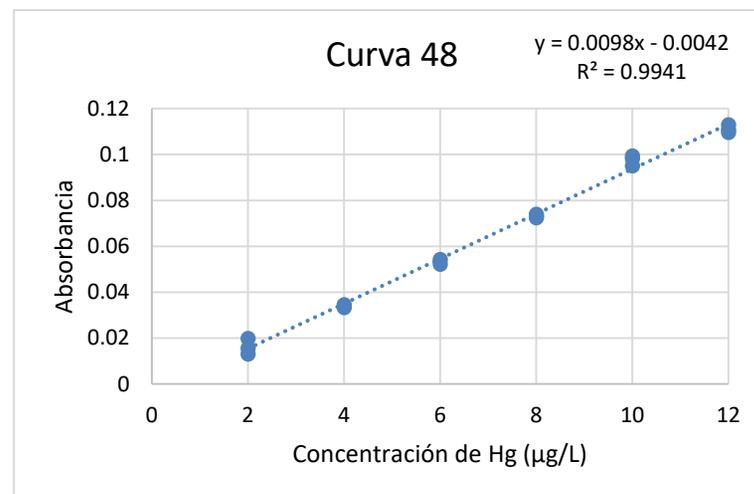
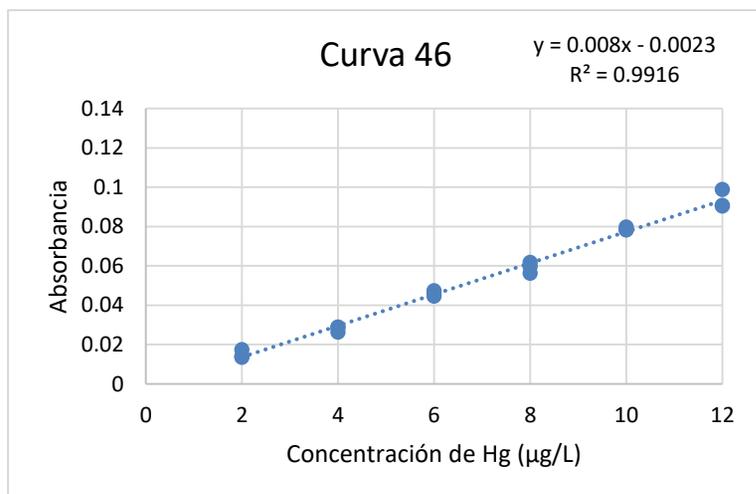
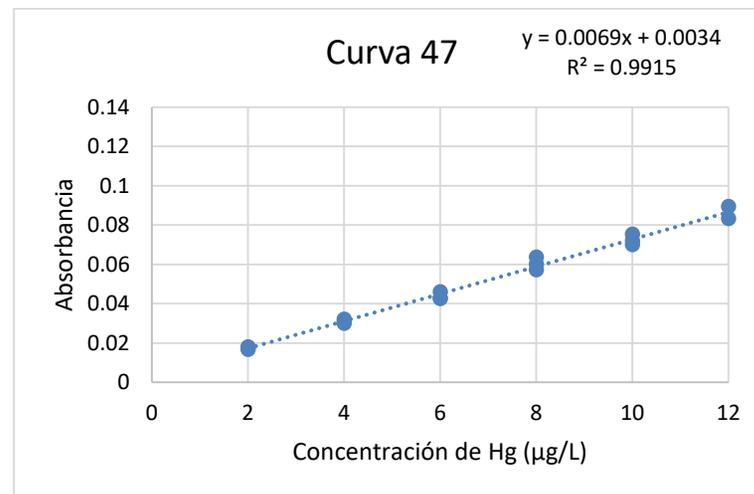
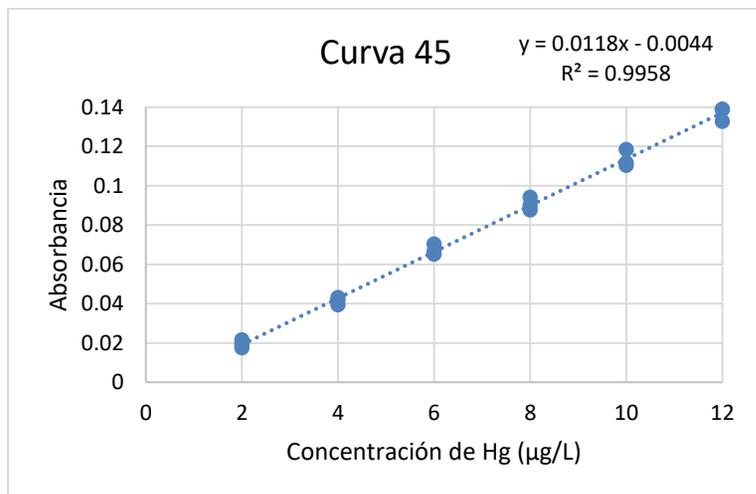


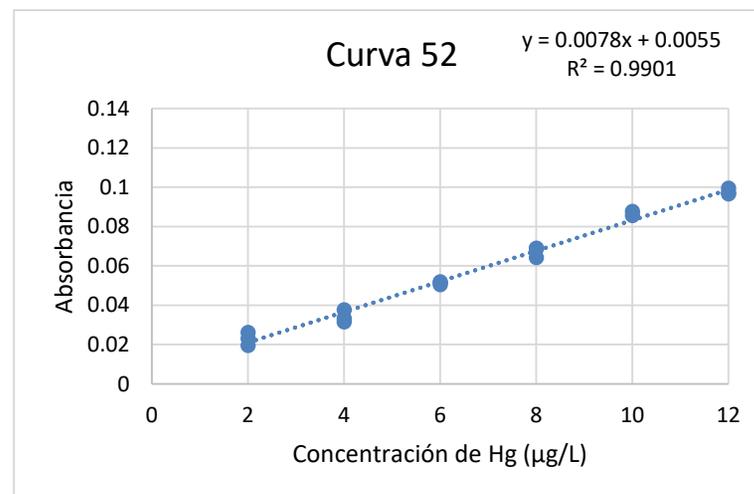
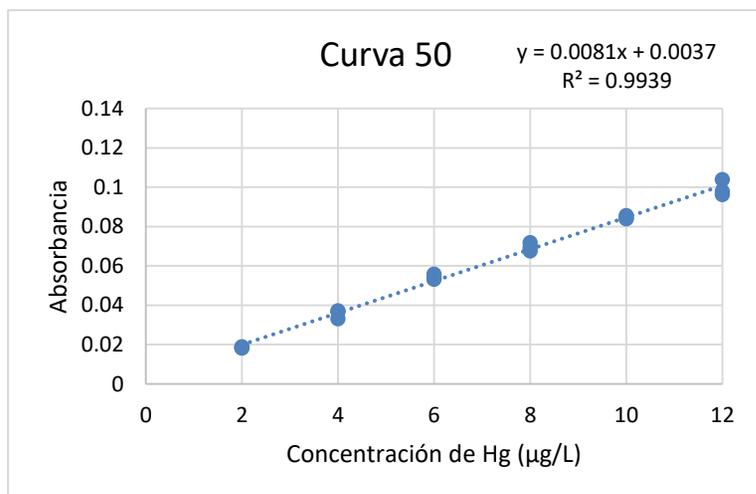
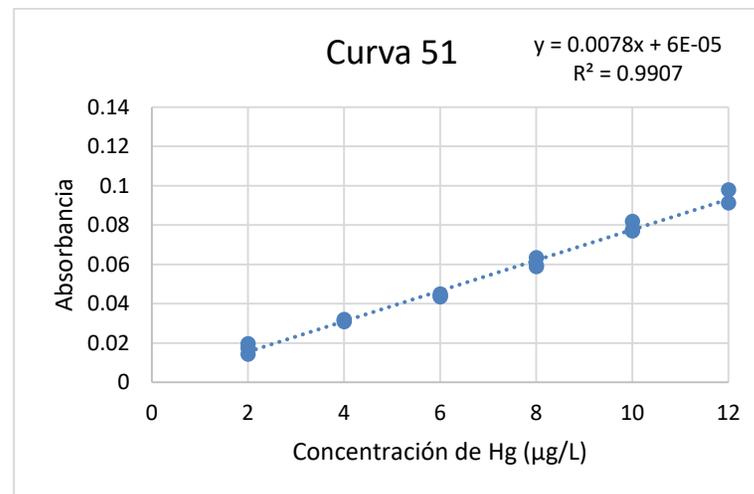
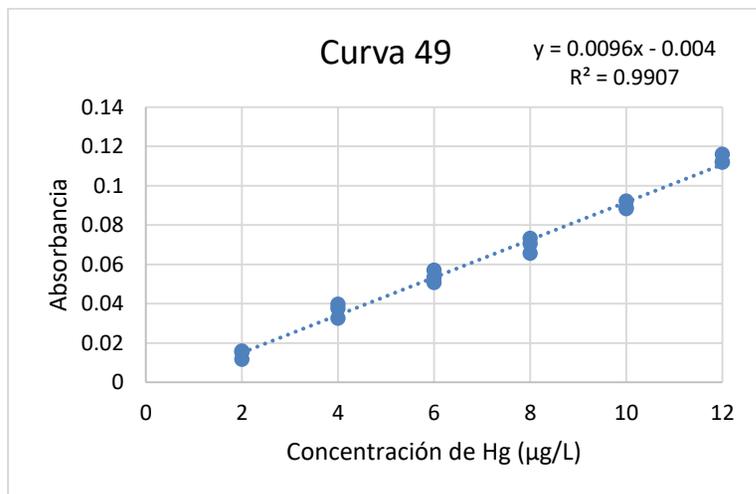


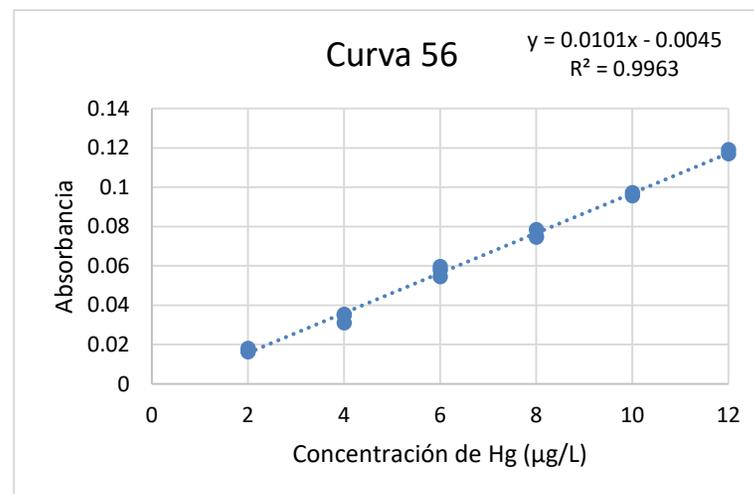
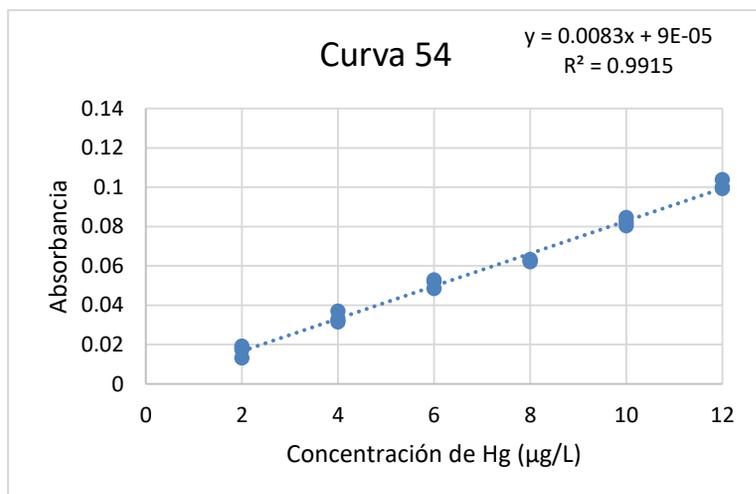
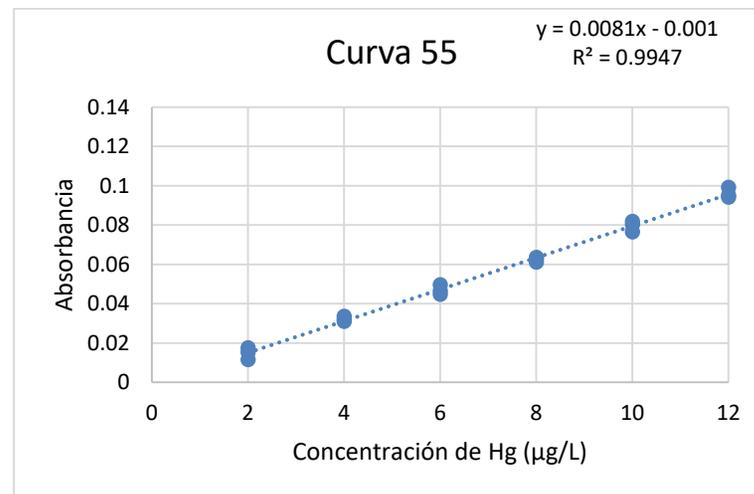
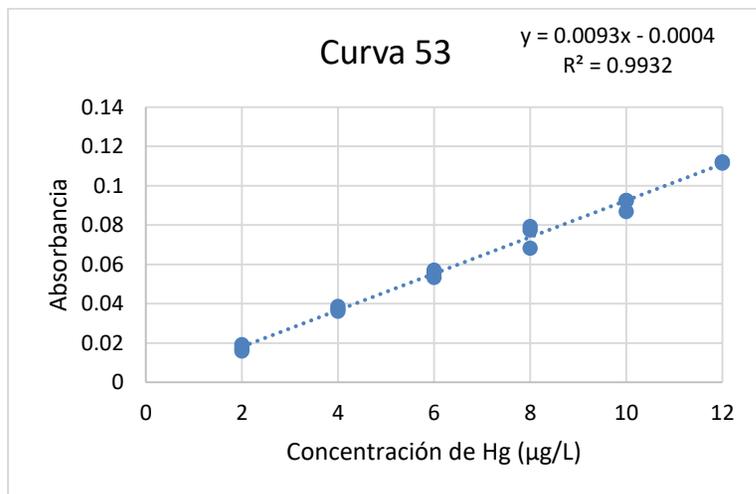


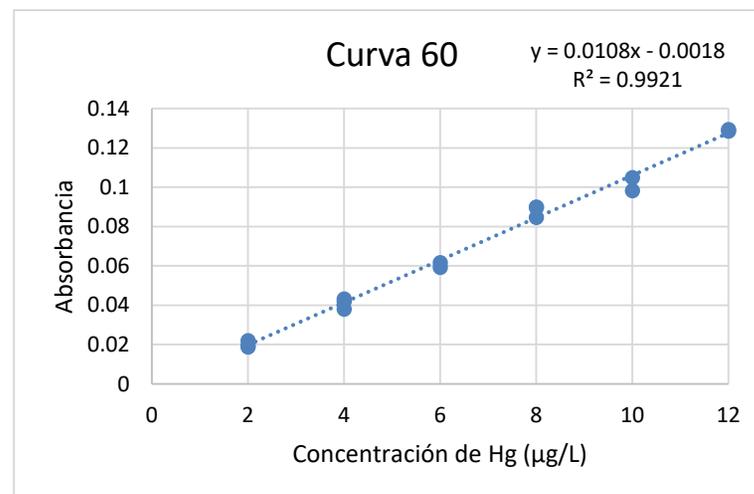
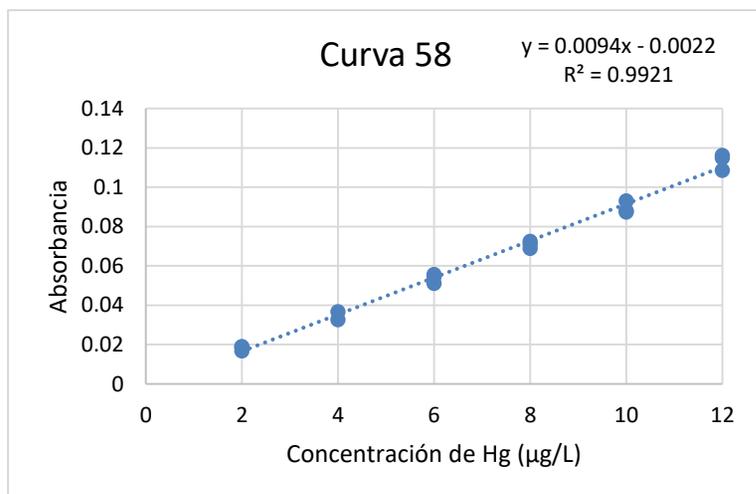
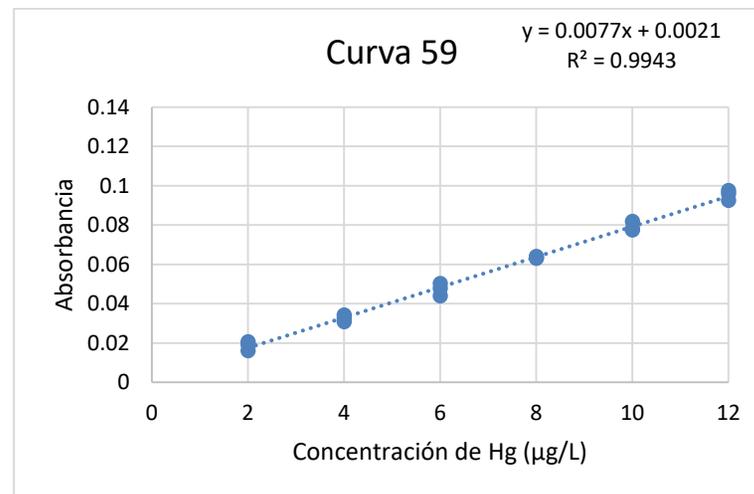
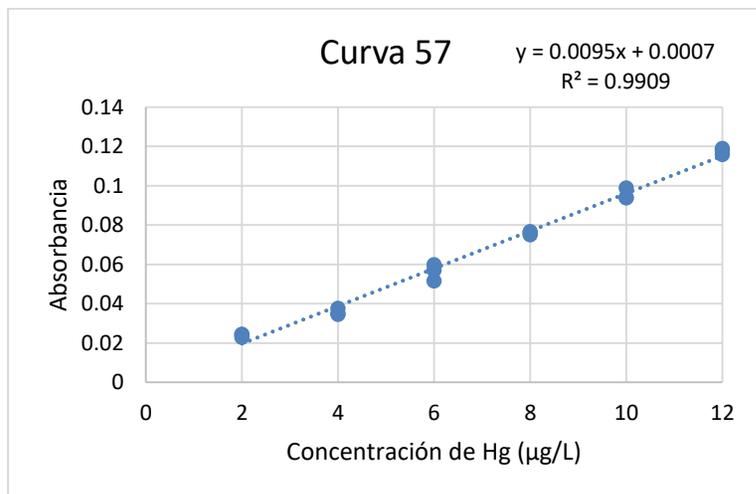


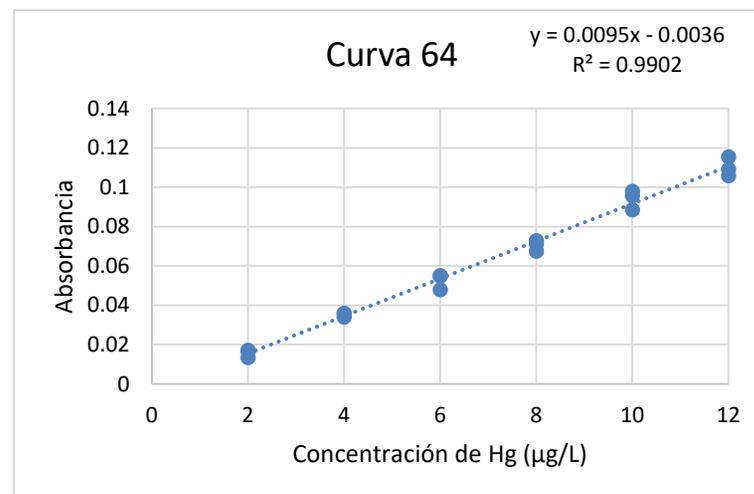
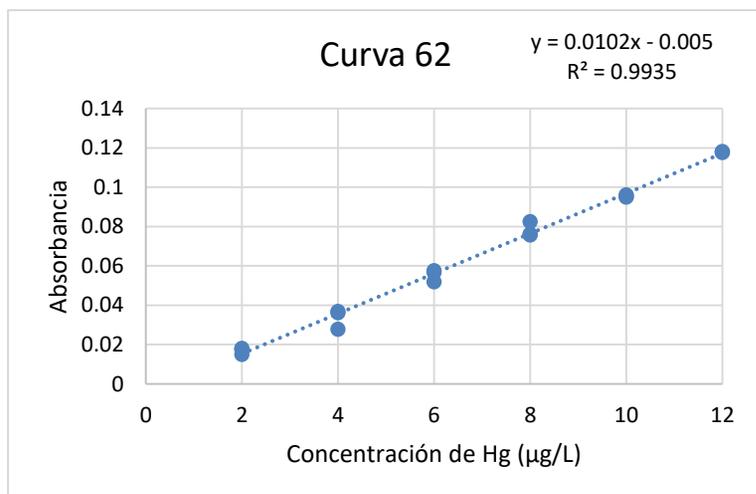
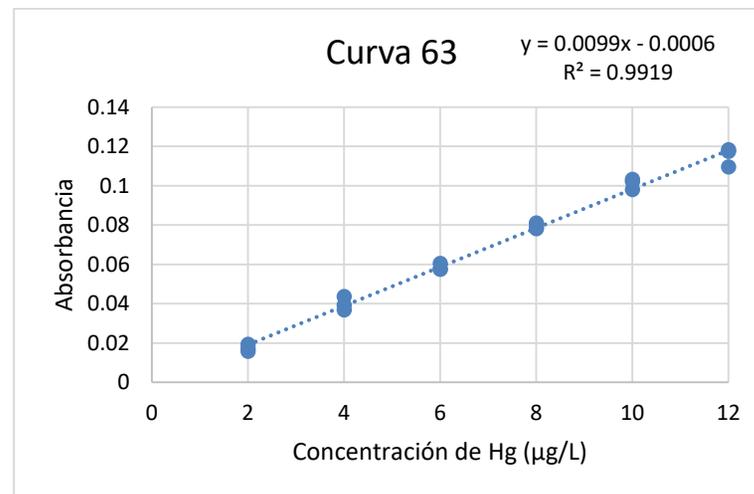
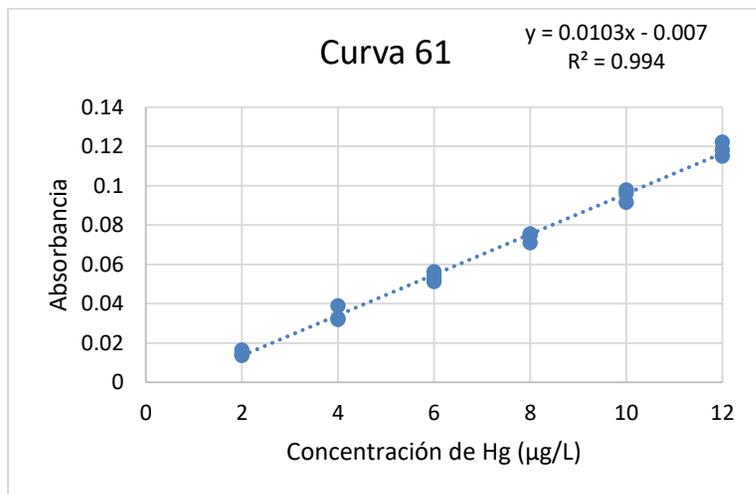


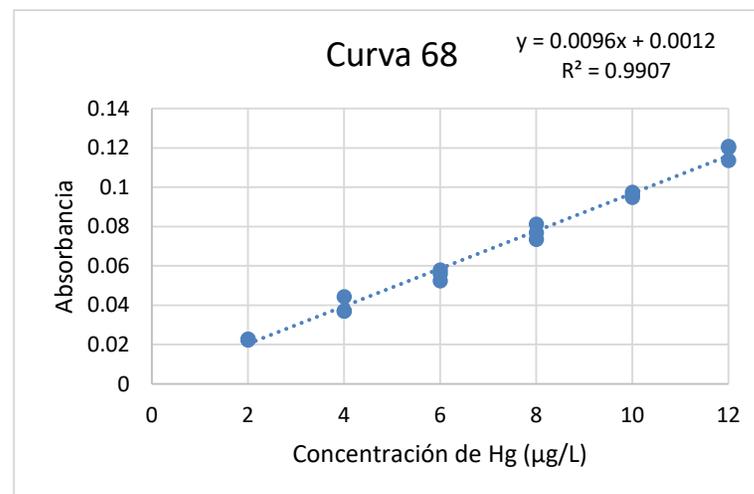
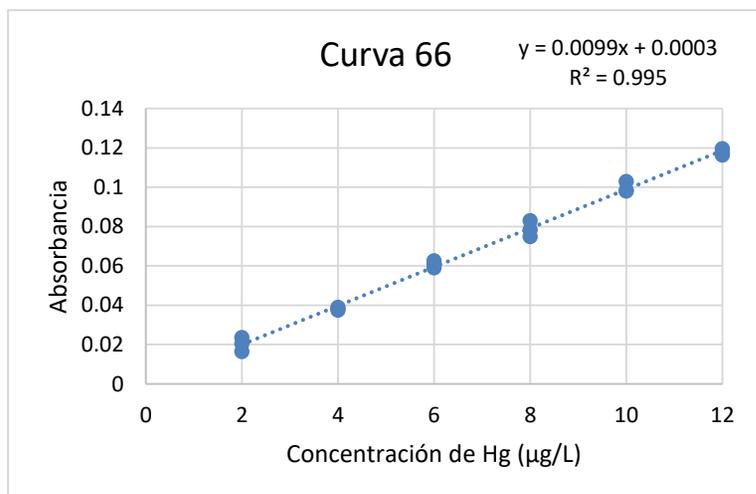
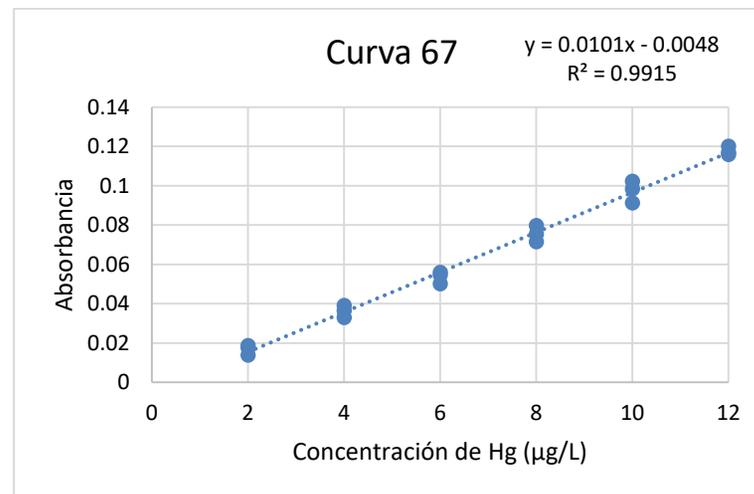
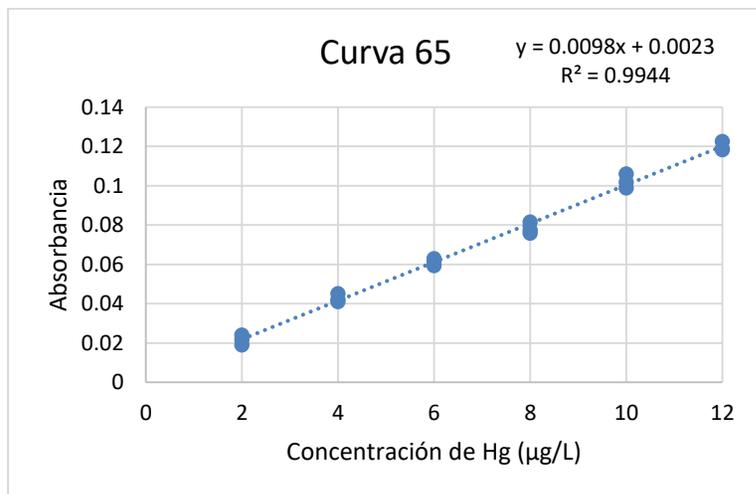


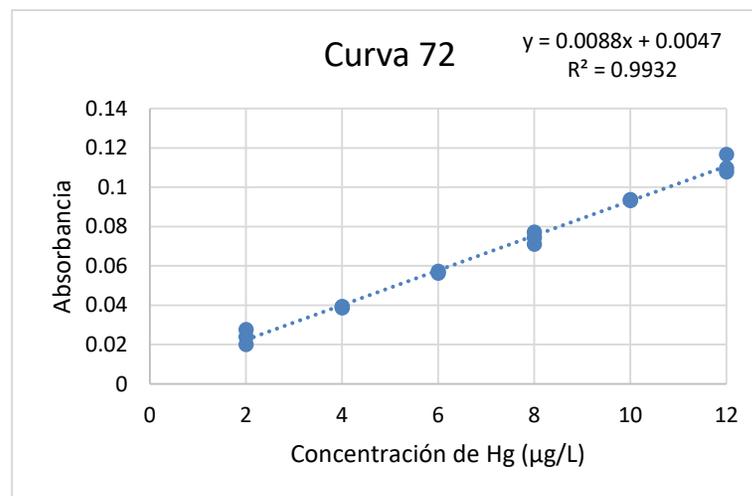
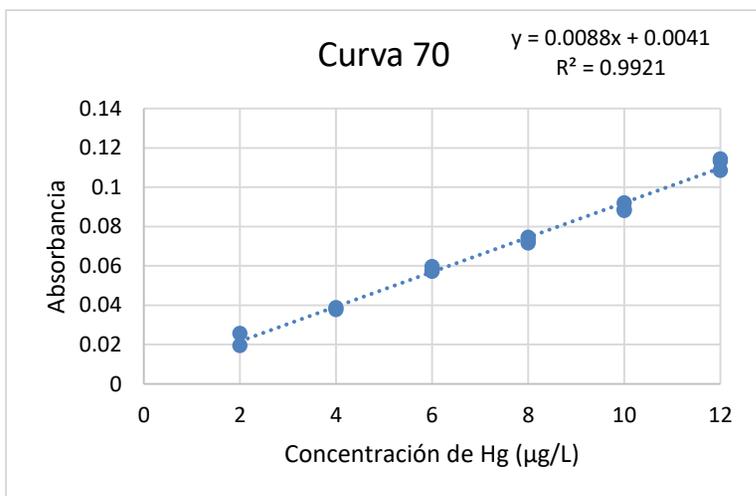
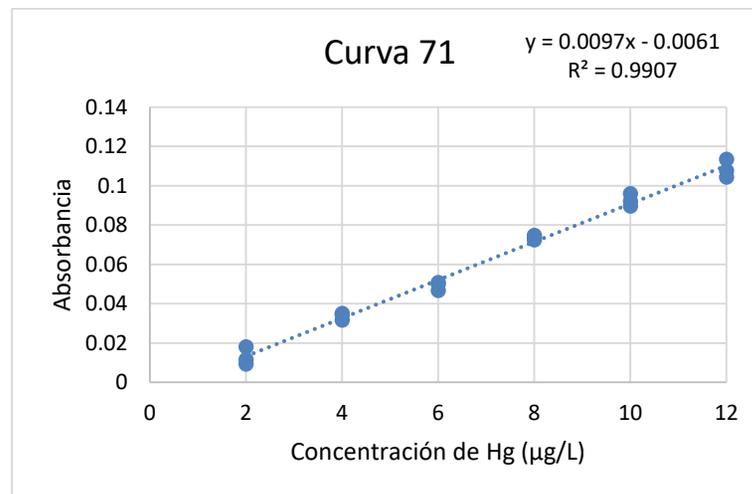
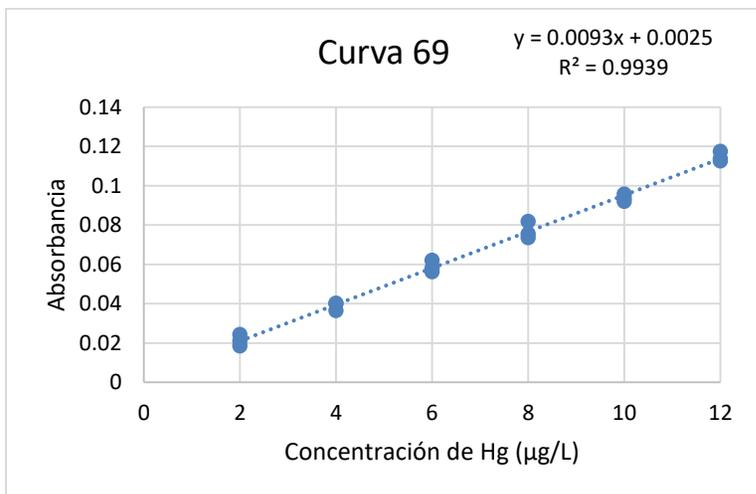


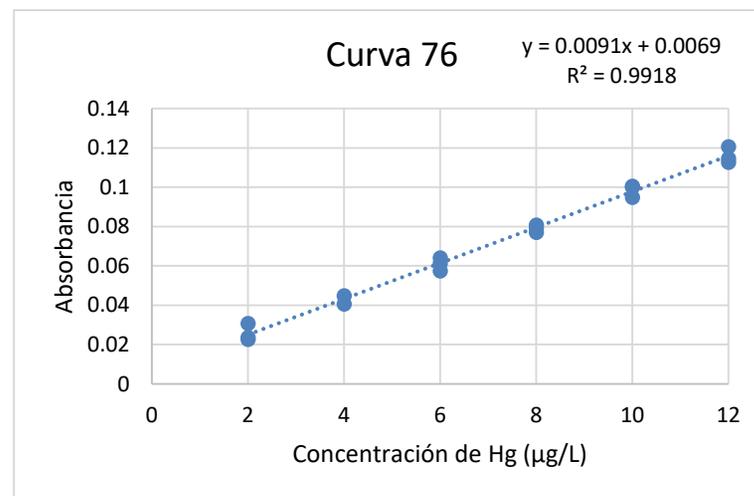
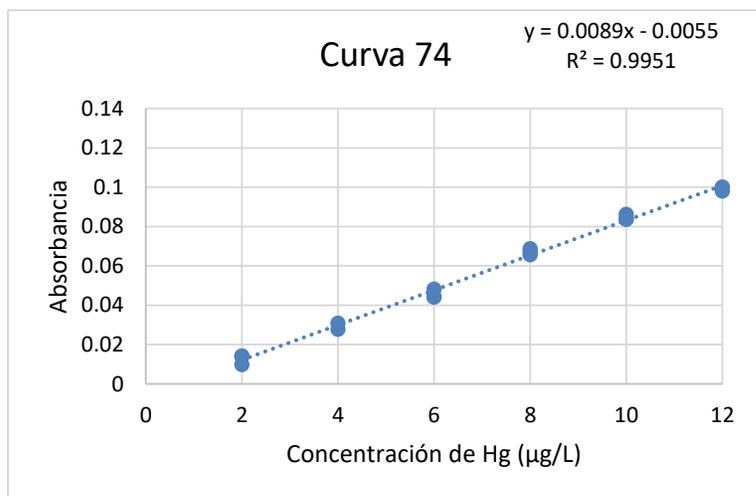
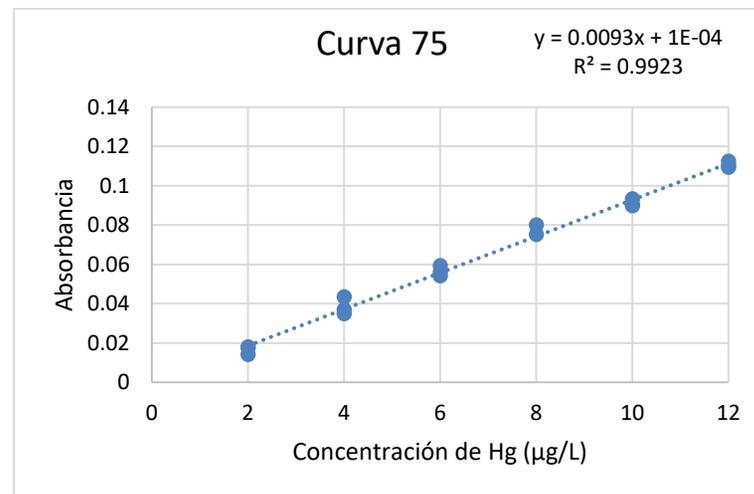
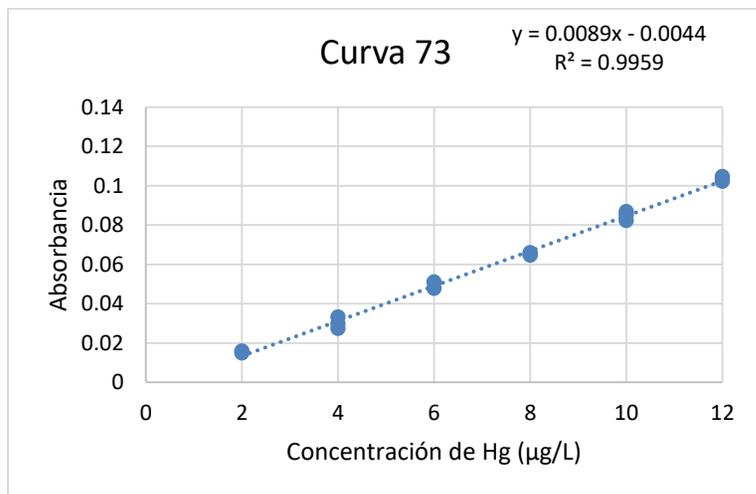




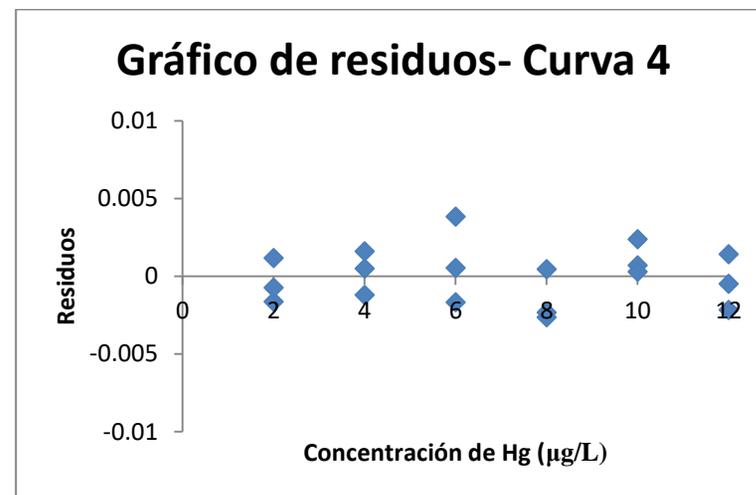
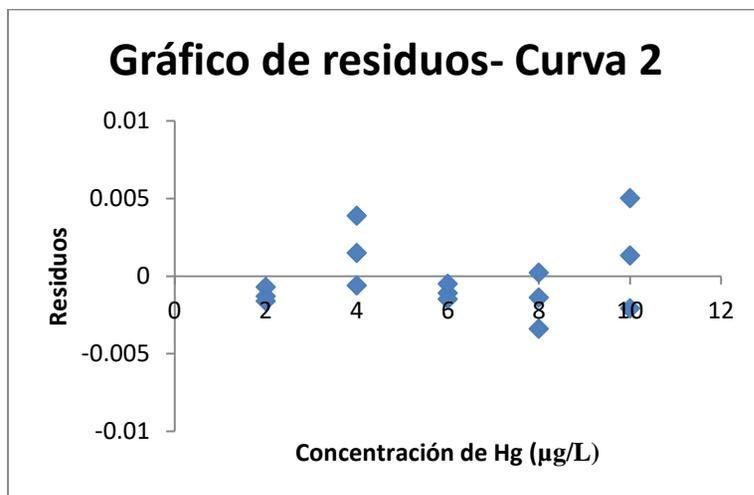
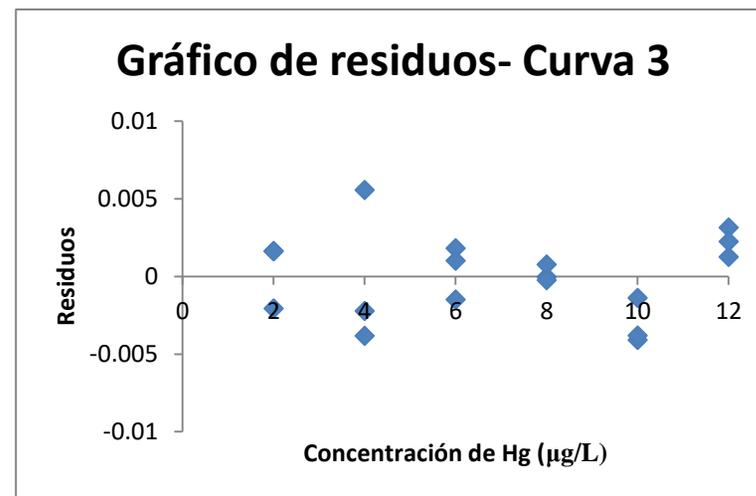
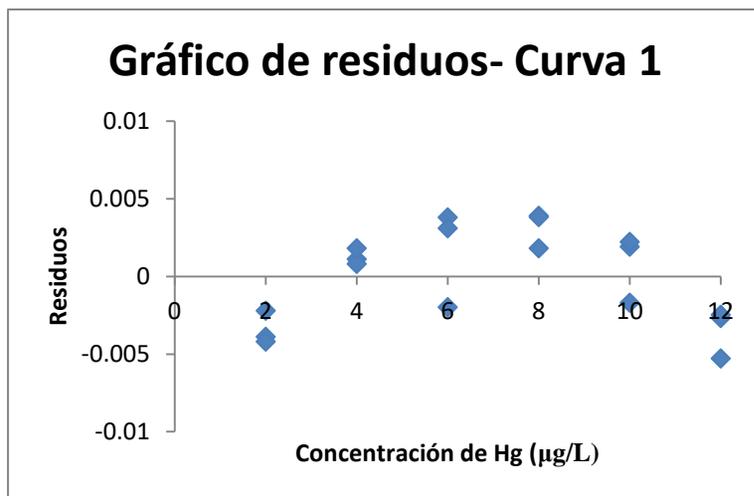




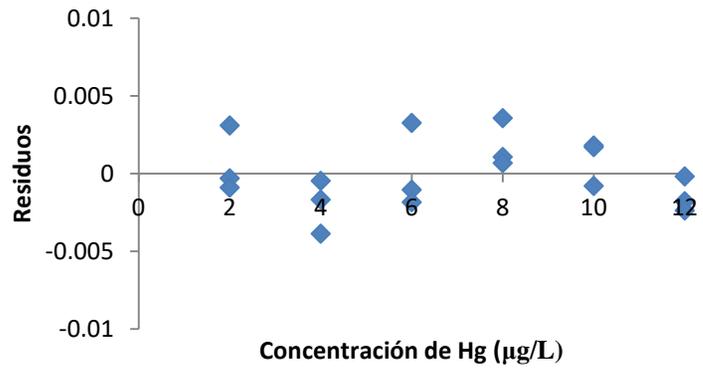




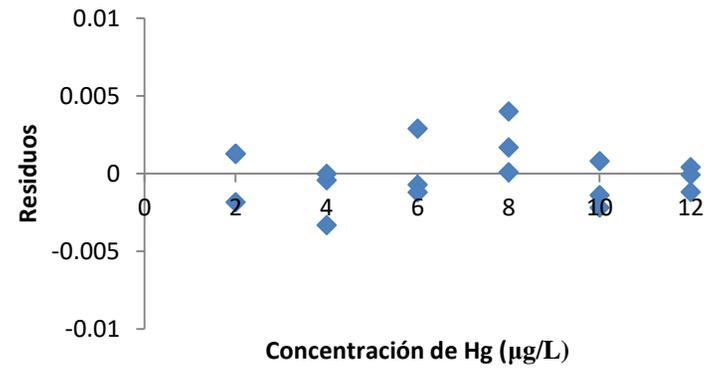
### ANEXO III Gráficos de residuos



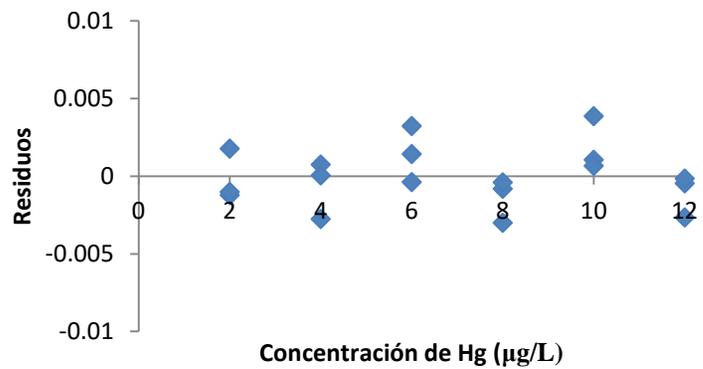
### Gráfico de residuos- Curva 5



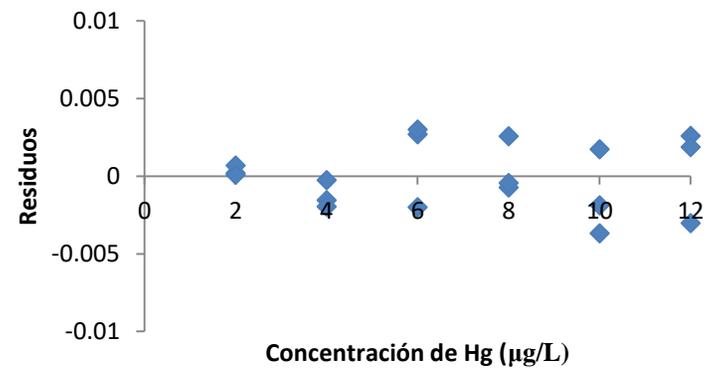
### Gráfico de residuos- Curva 7



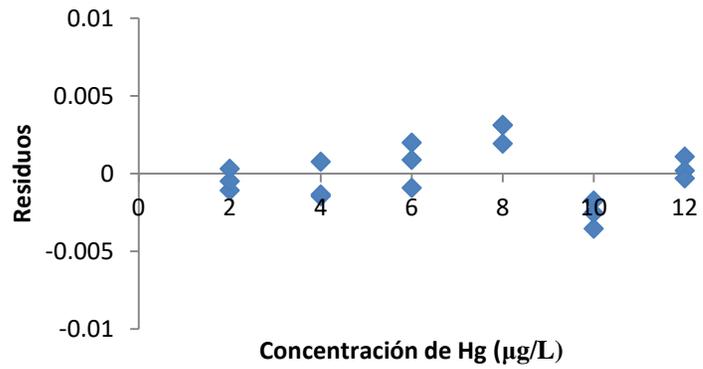
### Gráfico de residuos- Curva 6



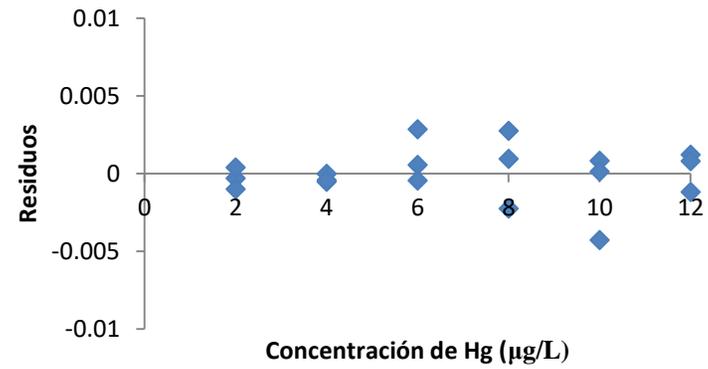
### Gráfico de residuos- Curva 8



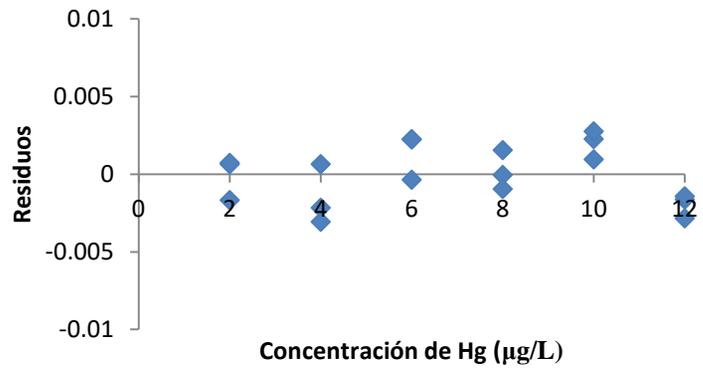
### Gráfico de residuos- Curva 9



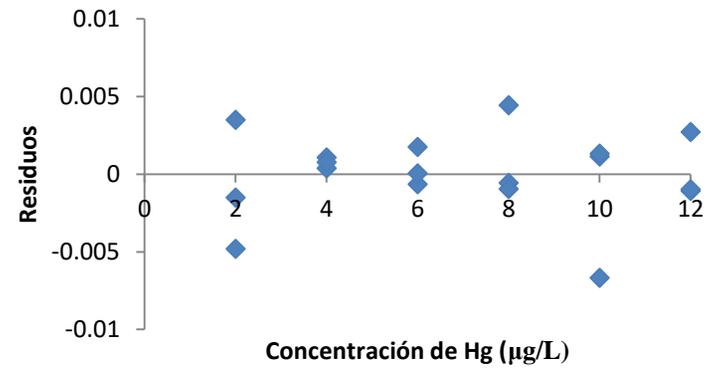
### Gráfico de residuos- Curva 11



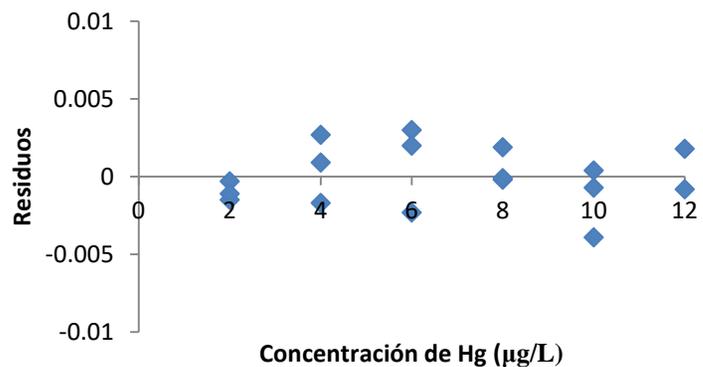
### Gráfico de residuos- Curva 10



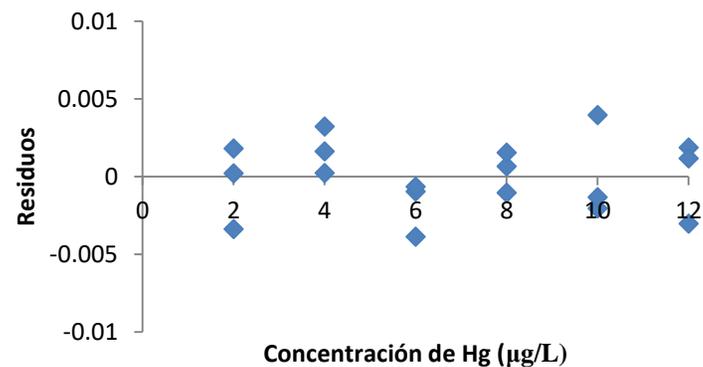
### Gráfico de residuos- Curva 12



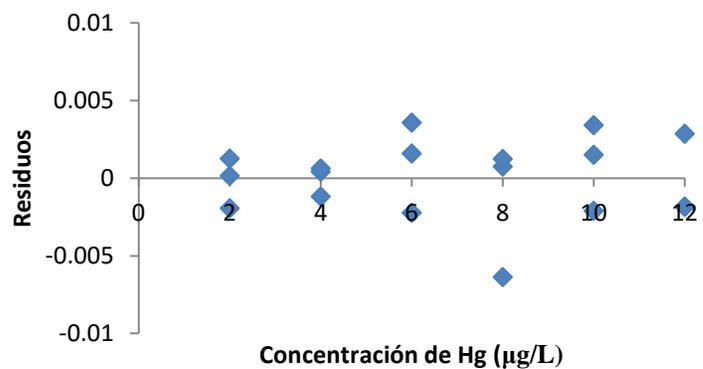
### Gráfico de residuos- Curva 13



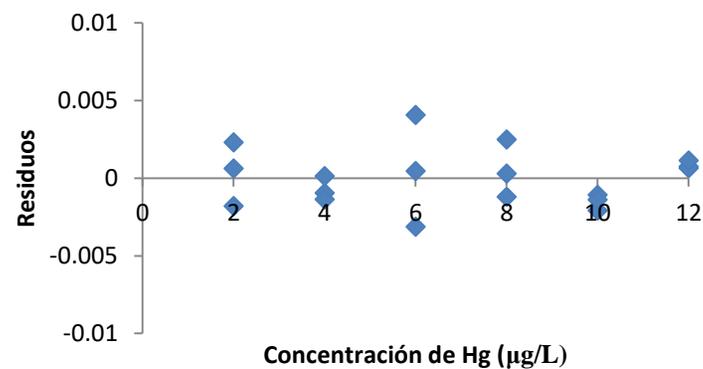
### Gráfico de residuos- Curva 15



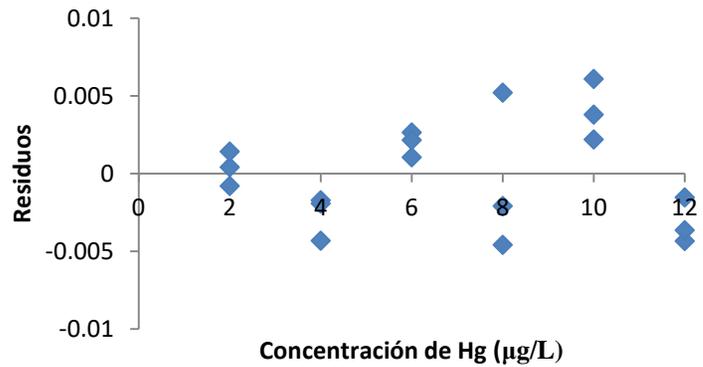
### Gráfico de residuos- Curva 14



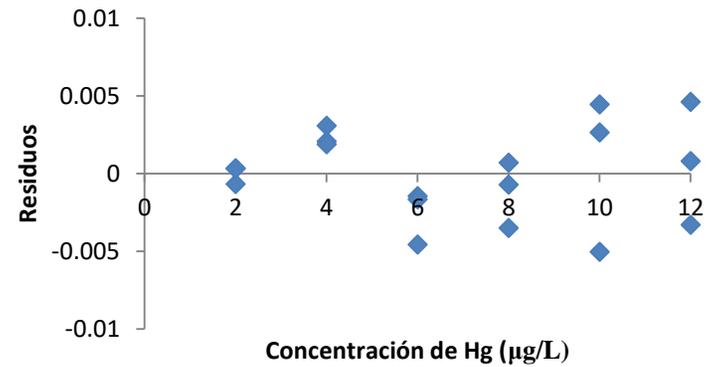
### Gráfico de residuos- Curva 16



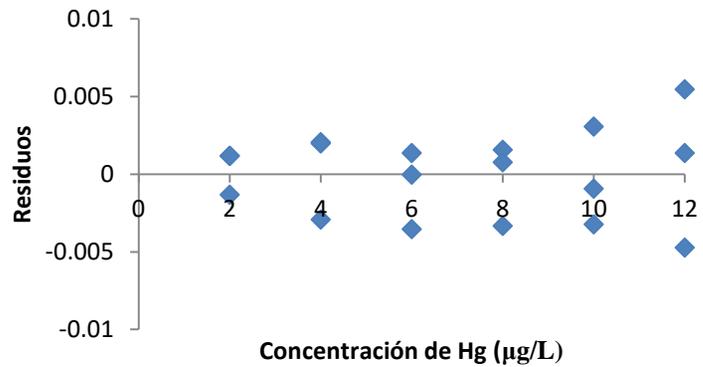
### Gráfico de residuos- Curva 17



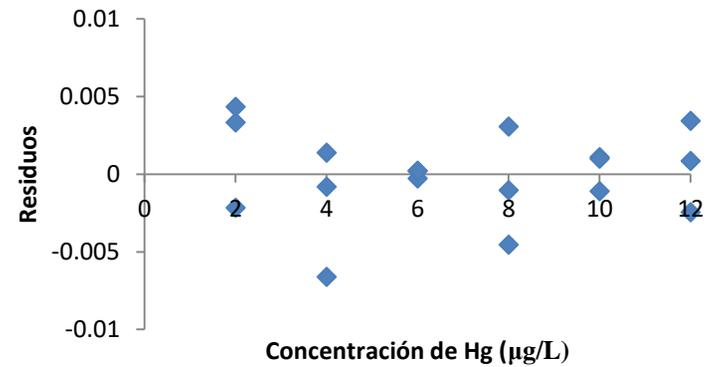
### Gráfico de residuos- Curva 19



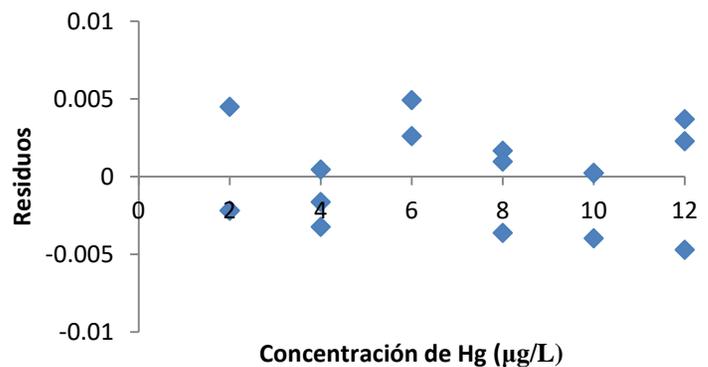
### Gráfico de residuos- Curva 18



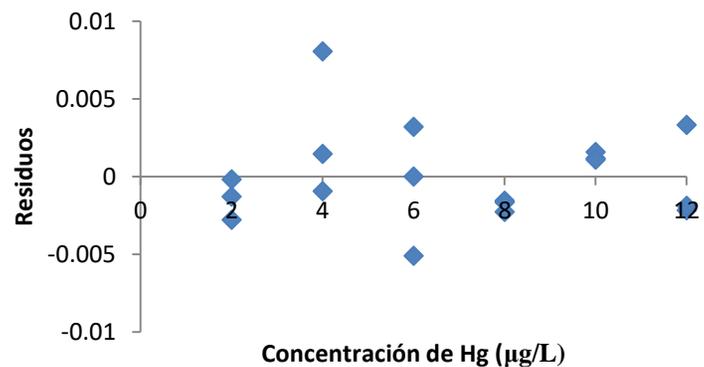
### Gráfico de residuos- Curva 20



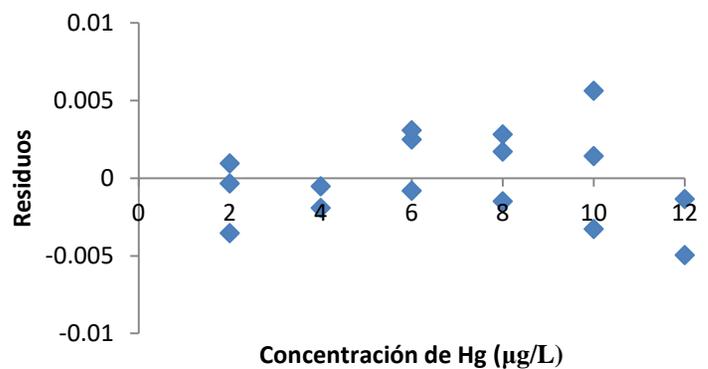
### Gráfico de residuos- Curva 21



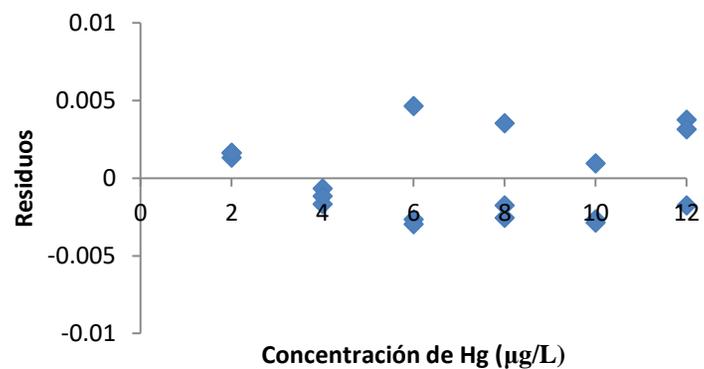
### Gráfico de residuos- Curva 23



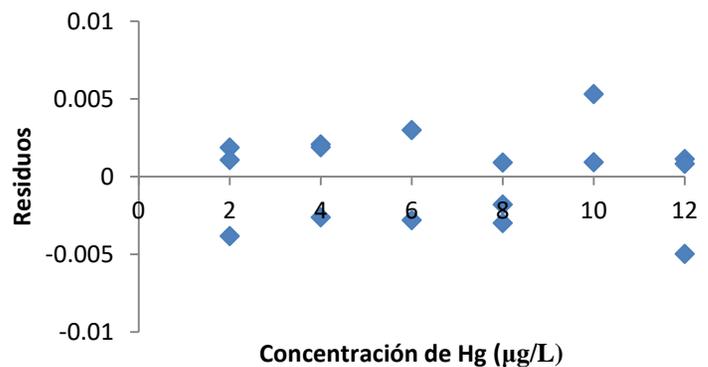
### Gráfico de residuos- Curva 22



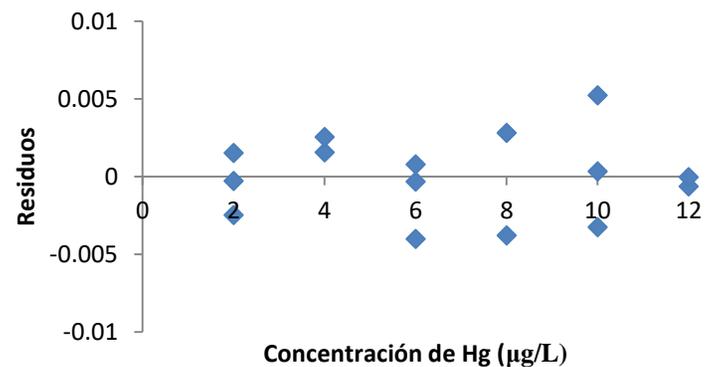
### Gráfico de residuos- Curva 24



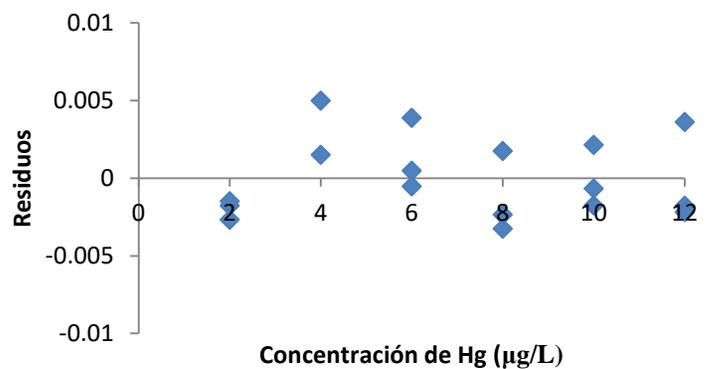
### Gráfico de residuos- Curva 25



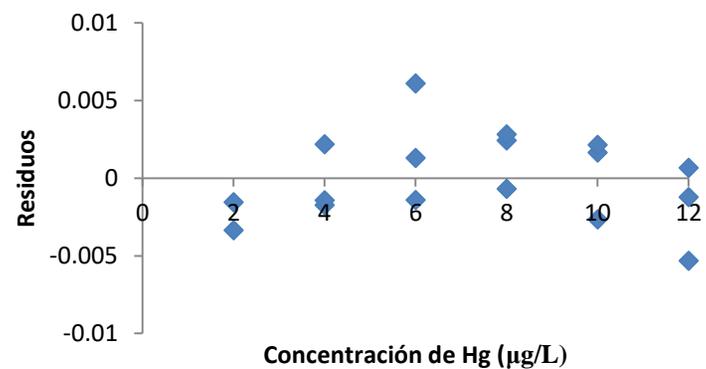
### Gráfico de residuos- Curva 27



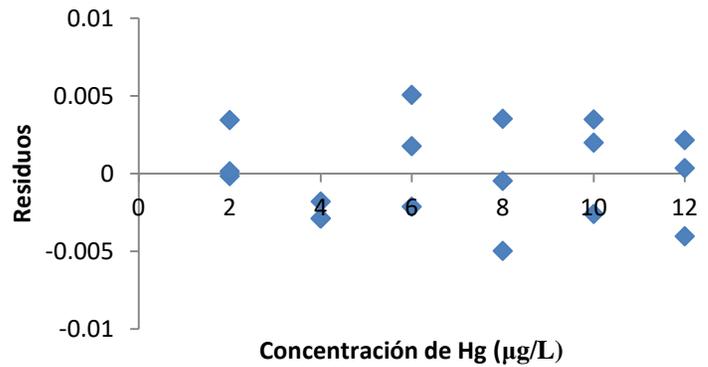
### Gráfico de residuos- Curva 26



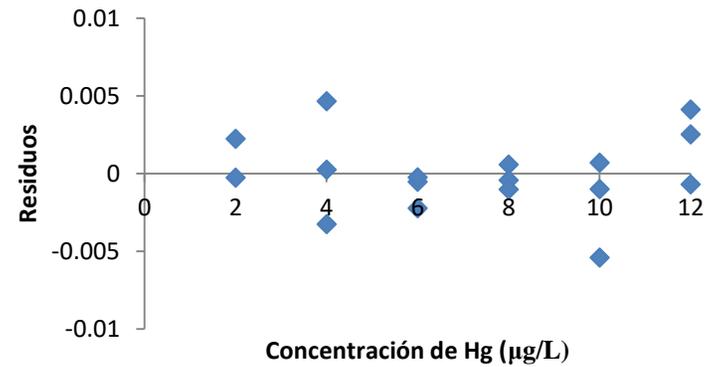
### Gráfico de residuos- Curva 28



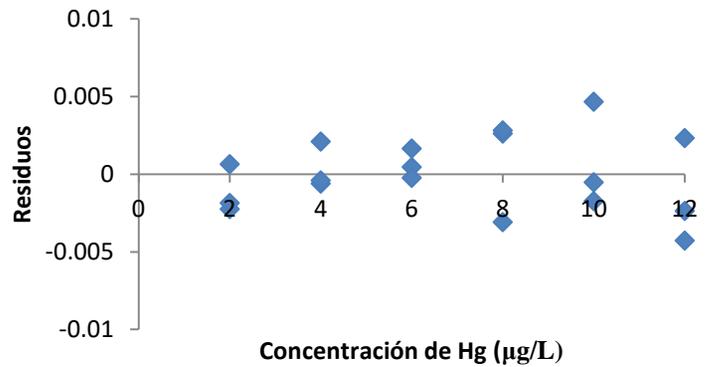
### Gráfico de residuos- Curva 29



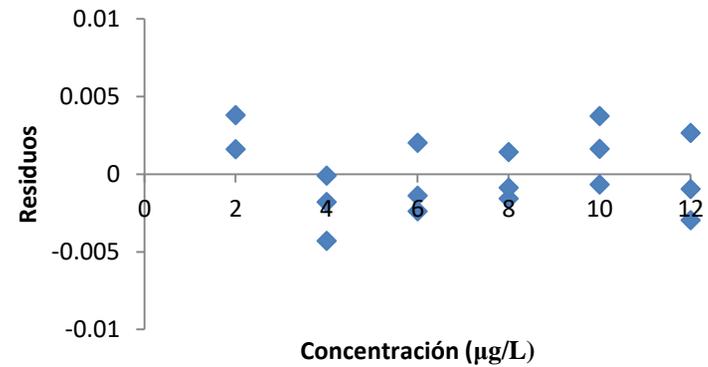
### Gráfico de residuos- Curva 31



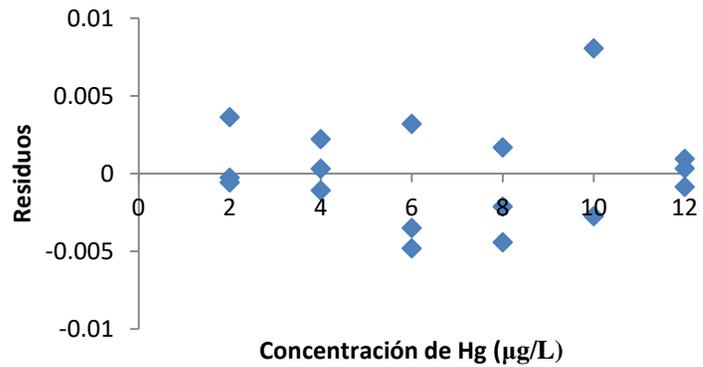
### Gráfico de residuos- Curva 30



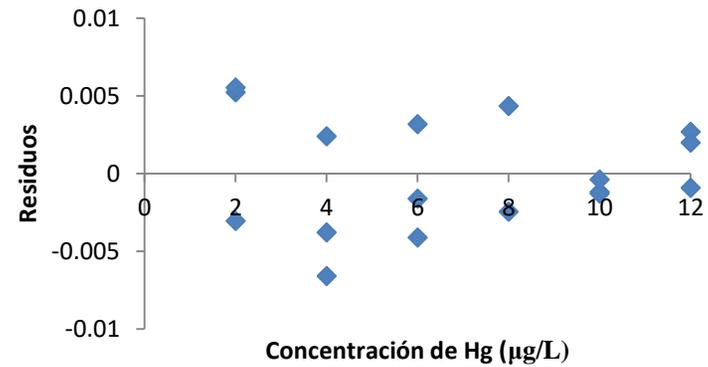
### Gráfico de residuos- Curva 32



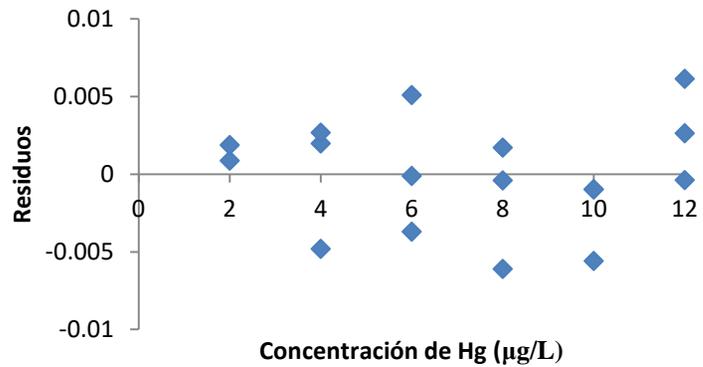
### Gráfico de residuos- Curva 33



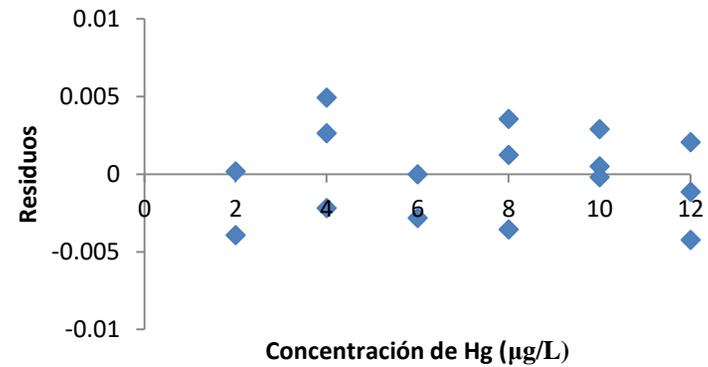
### Gráfico de residuos- Curva 35



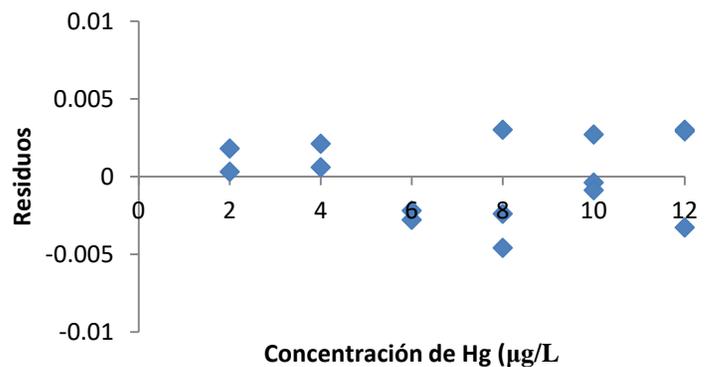
### Gráfico de residuos- Curva 34



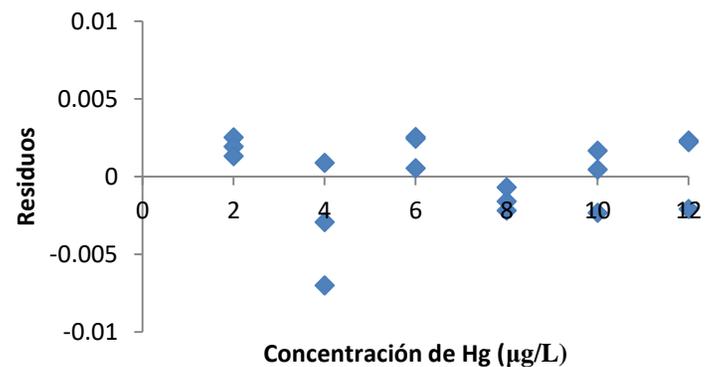
### Gráfico de residuos- Curva 36



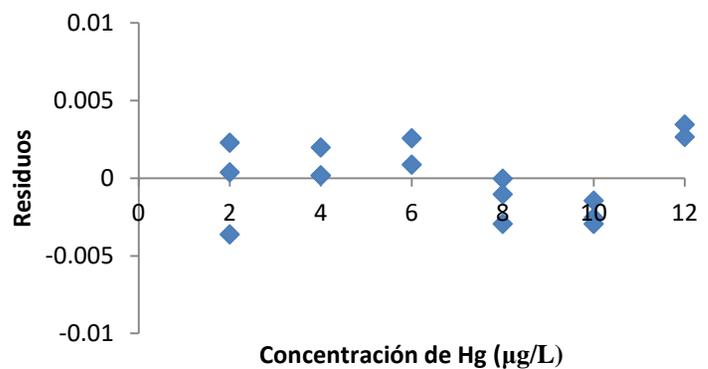
### Gráfico de residuos- Curva 37



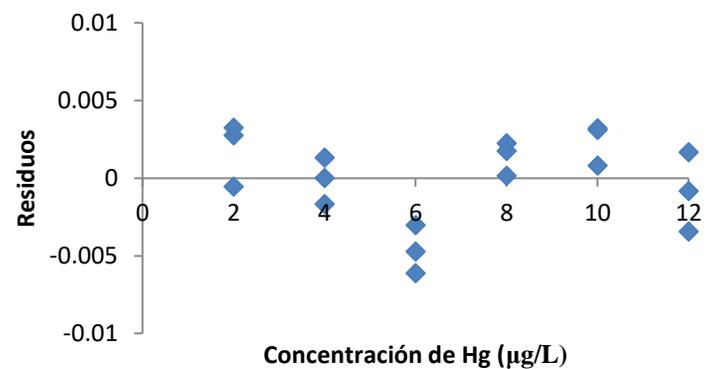
### Gráfico de residuos- Curva 39



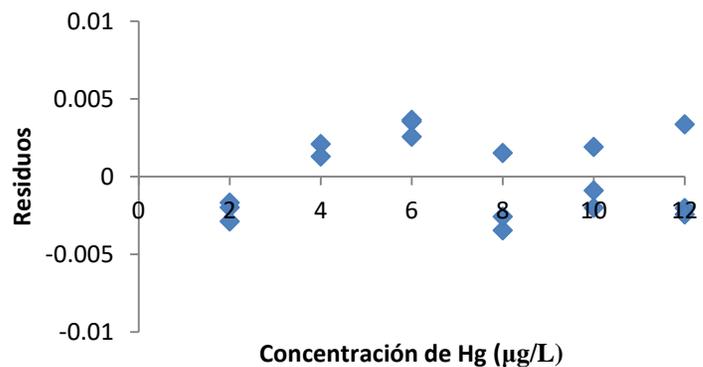
### Gráfico de residuos- Curva 38



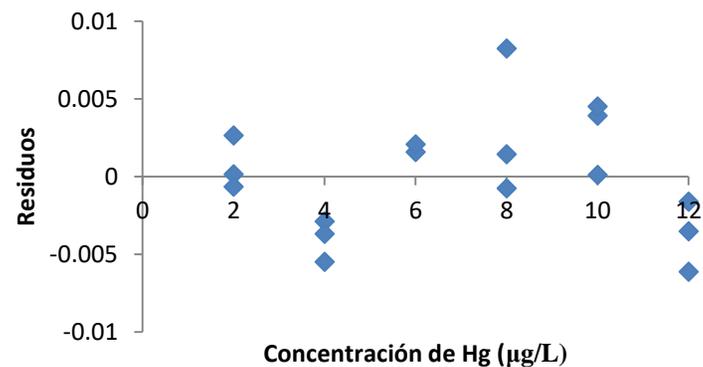
### Gráfico de residuos- Curva 40



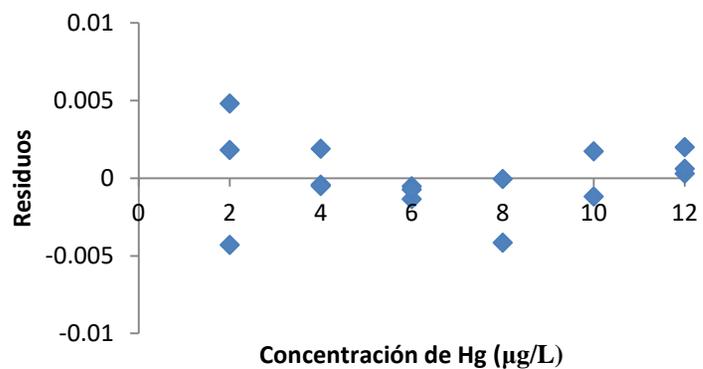
### Gráfico de residuos- Curva 41



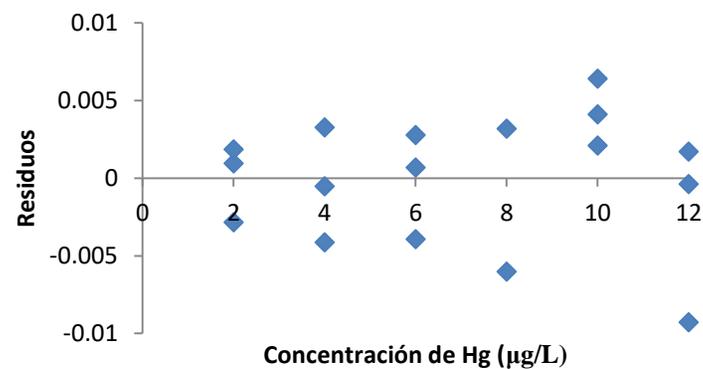
### Gráfico de residuos- Curva 43



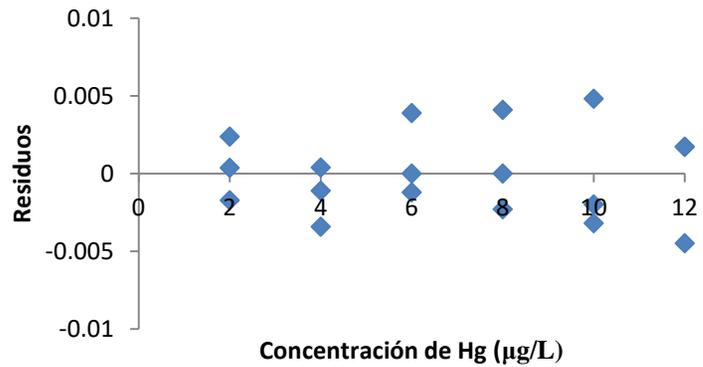
### Gráfico de residuos- Curva 42



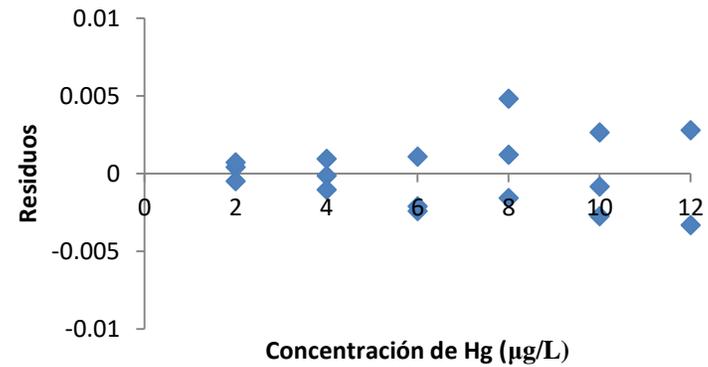
### Gráfico de residuos- Curva 44



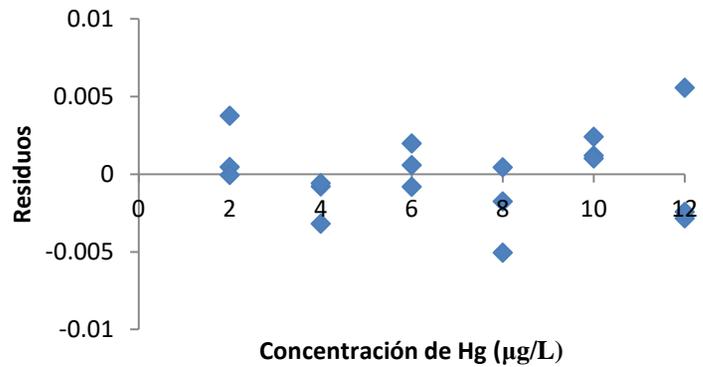
### Gráfico de residuos- Curva 45



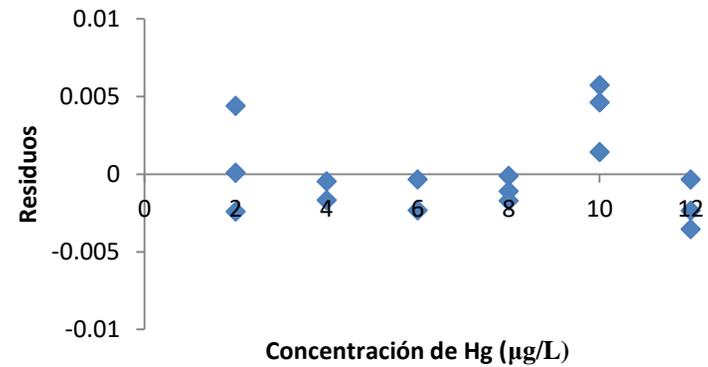
### Gráfico de residuos- Curva 47



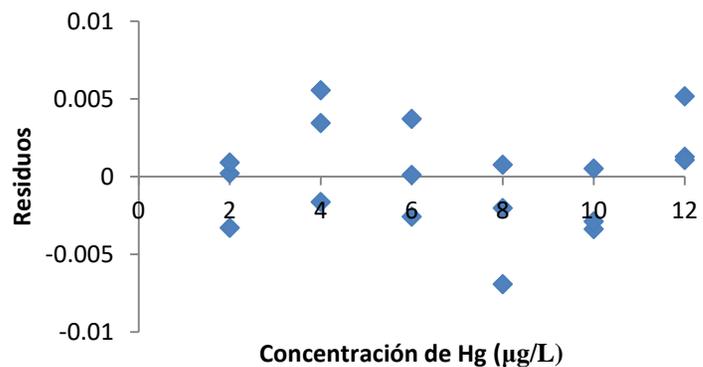
### Gráfico de residuos- Curva 46



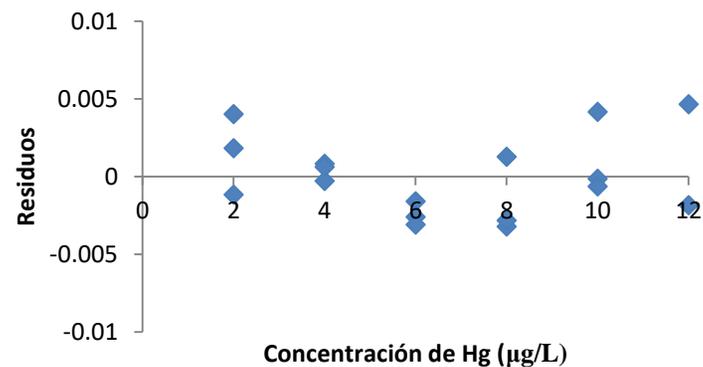
### Gráfico de residuos- Curva 48



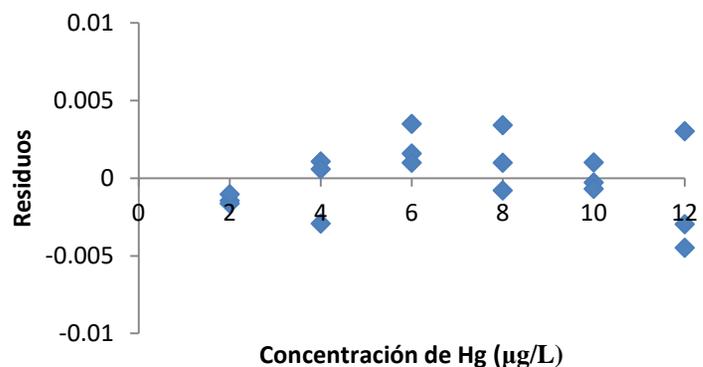
### Gráfico de residuos- Curva 49



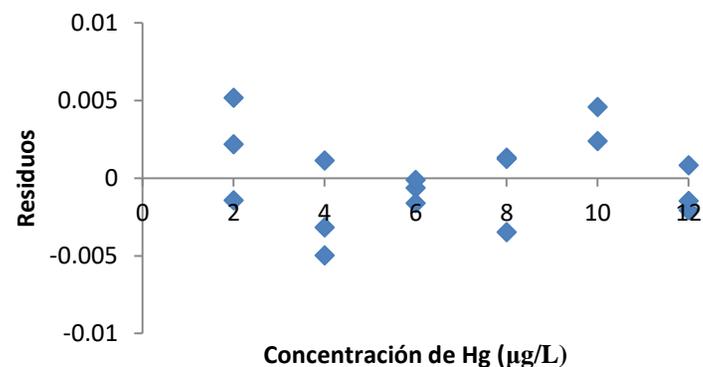
### Gráfico de residuos- Curva 51



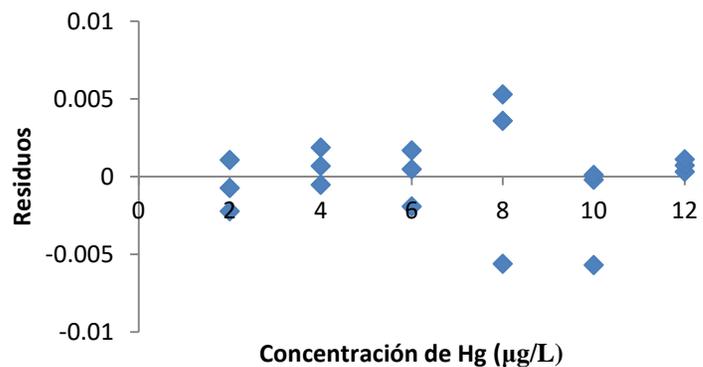
### Gráfico de residuos- Curva 50



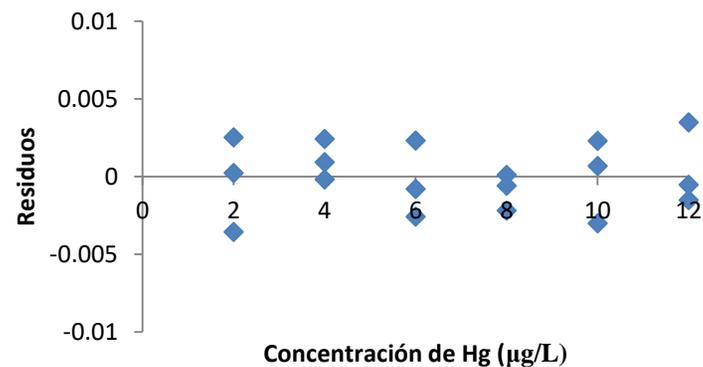
### Gráfico de residuos- Curva 52



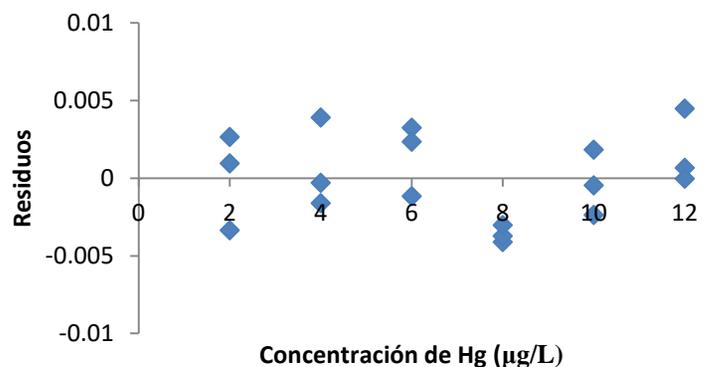
### Gráfico de residuos- Curva 53



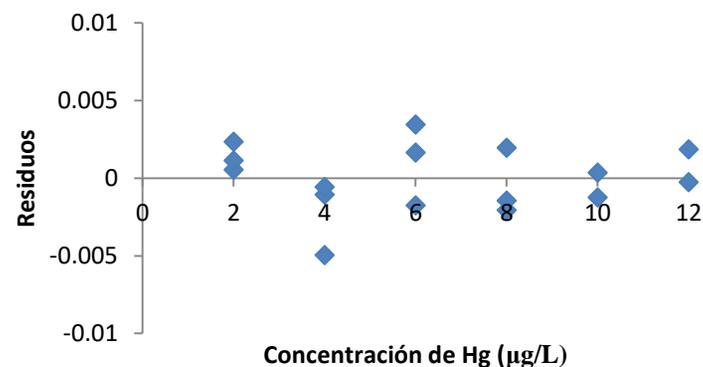
### Gráfico de residuos- Curva 55



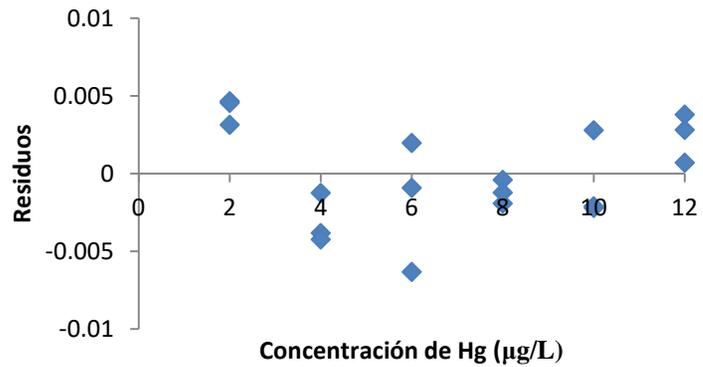
### Gráfico de residuos- Curva 54



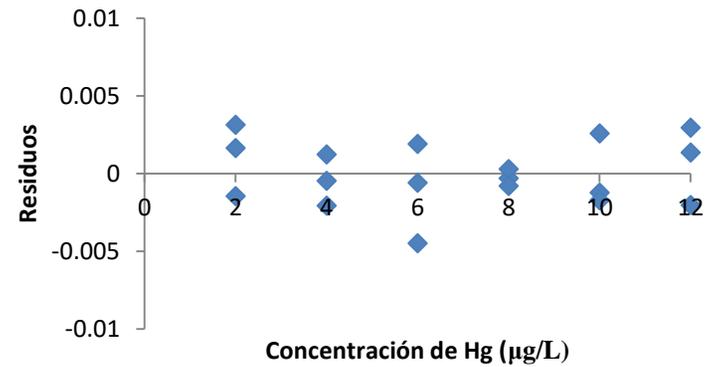
### Gráfico de residuos- Curva 56



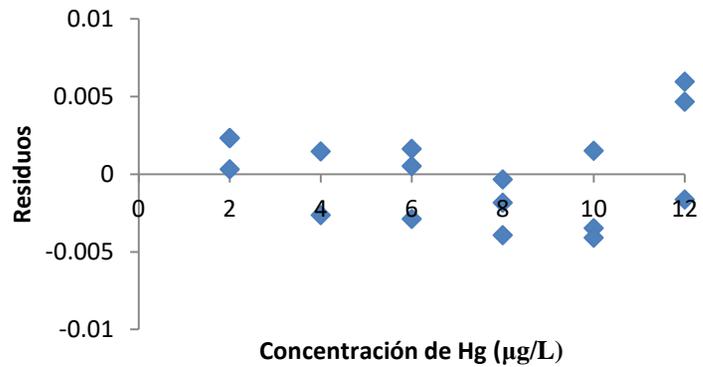
### Gráfico de residuos- Curva 57



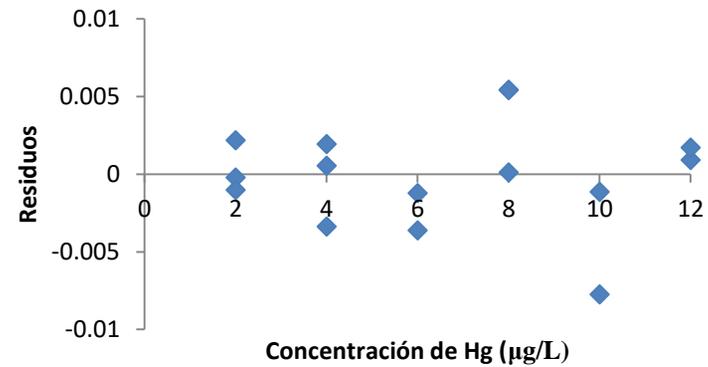
### Gráfico de residuos- Curva 59



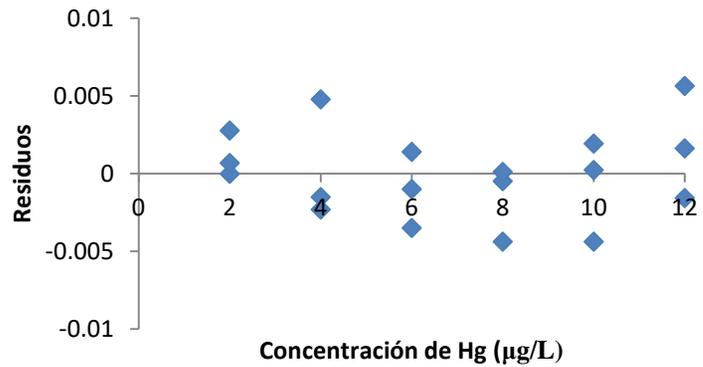
### Gráfico de residuos- Curva 58



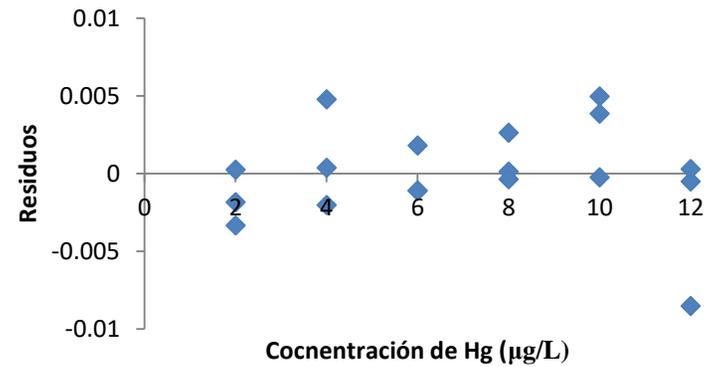
### Gráfico de residuos- Curva 60



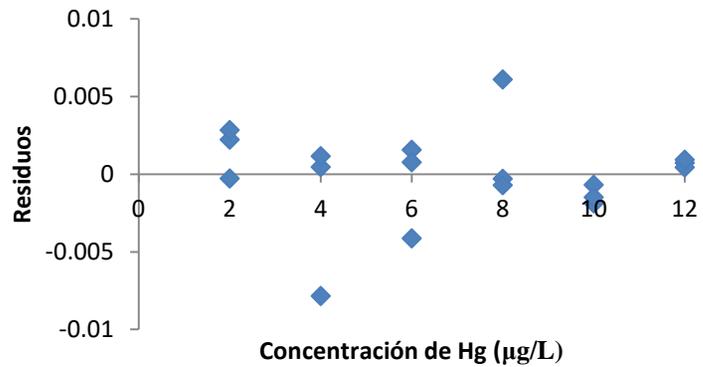
### Gráfico de residuos- Curva 61



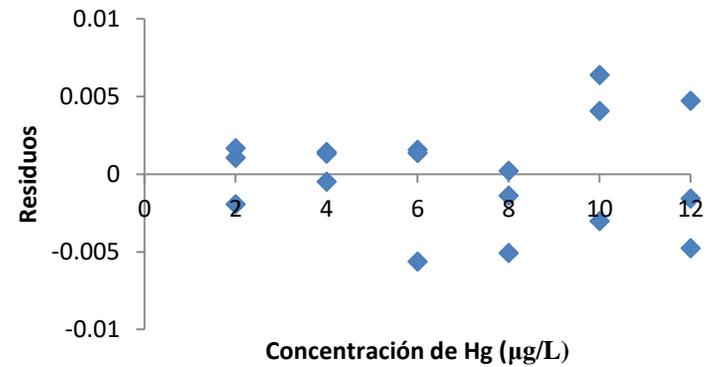
### Gráfico de residuos- Curva 63



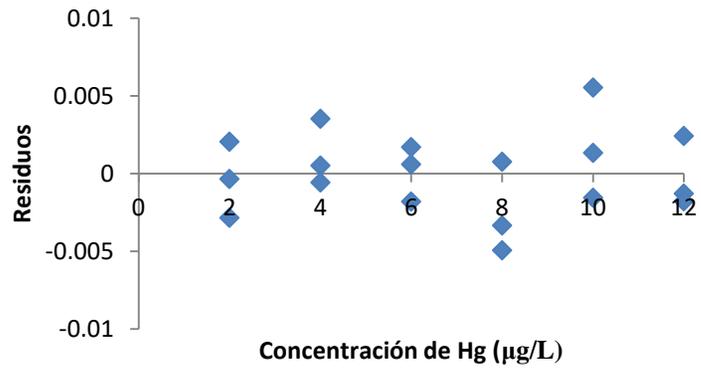
### Gráfico de residuos- Curva 62



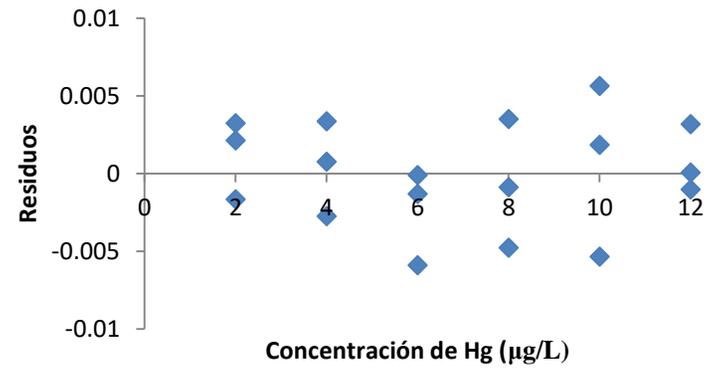
### Gráfico de residuos- Curva 64



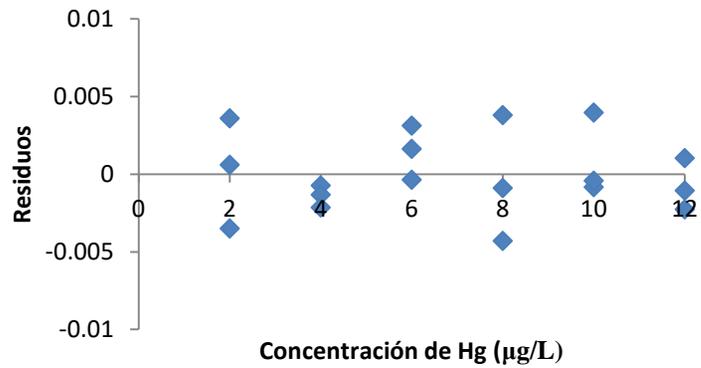
### Gráfico de residuos- Curva 65



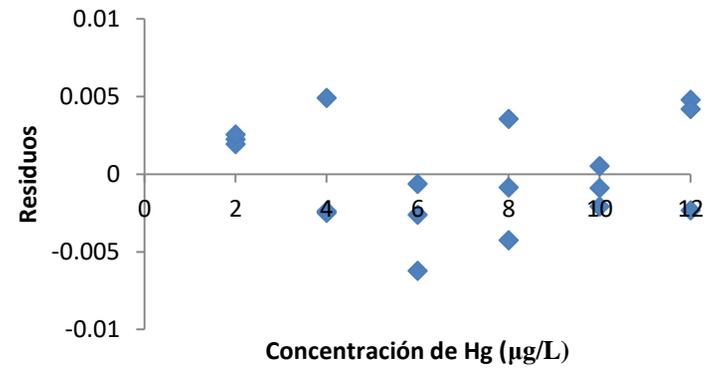
### Gráfico de residuos- Curva 67



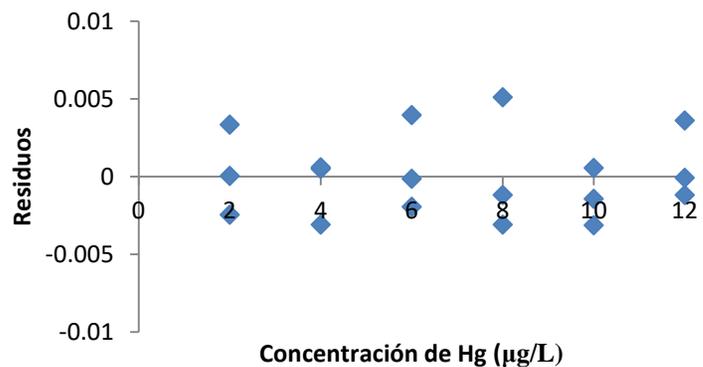
### Gráfico de residuos- Curva 66



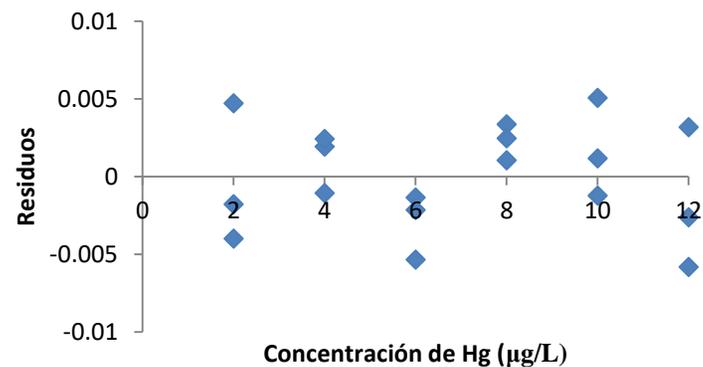
### Gráfico de residuos- Curva 68



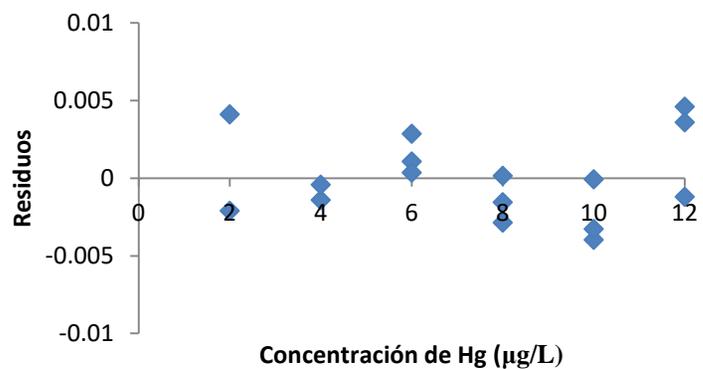
### Gráfico de residuos- Curva 69



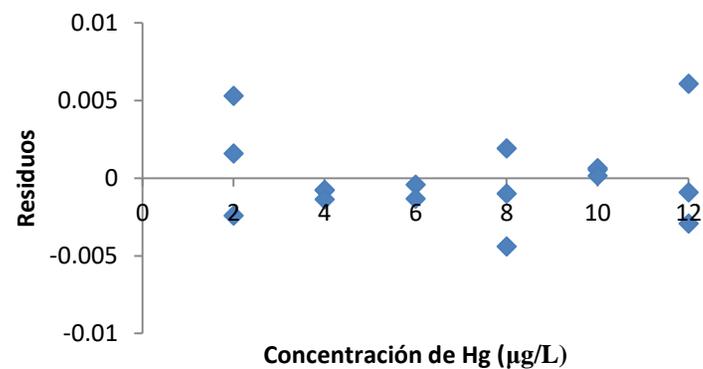
### Gráfico de residuos- Curva 71



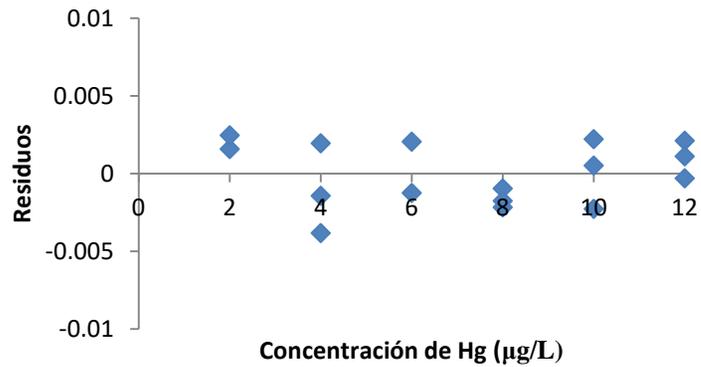
### Gráfico de residuos- Curva 70



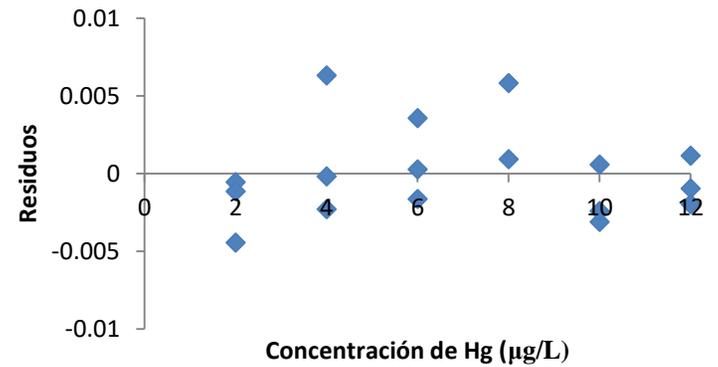
### Gráfico de residuos- Curva 72



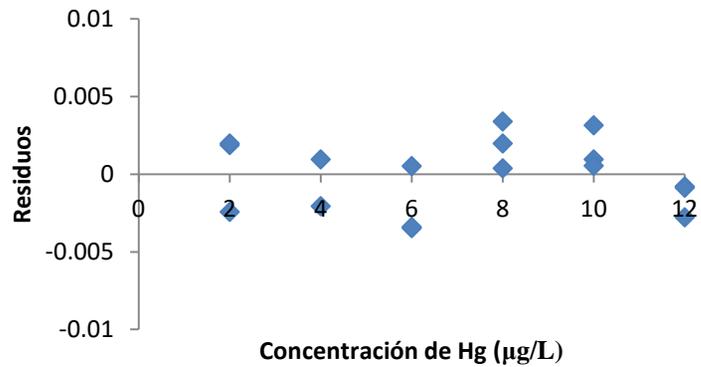
### Gráfico de residuos- Curva 73



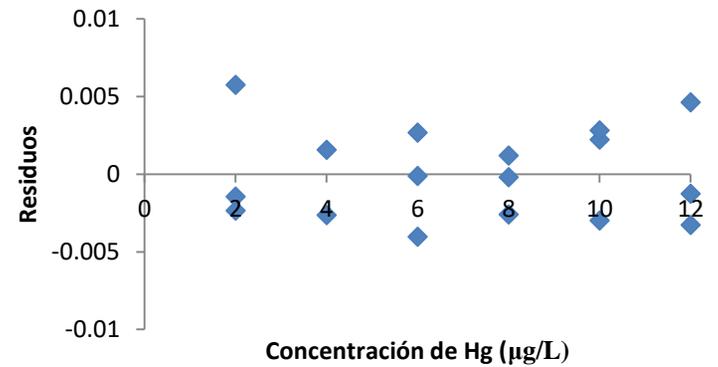
### Gráfico de residuos- Curva 75



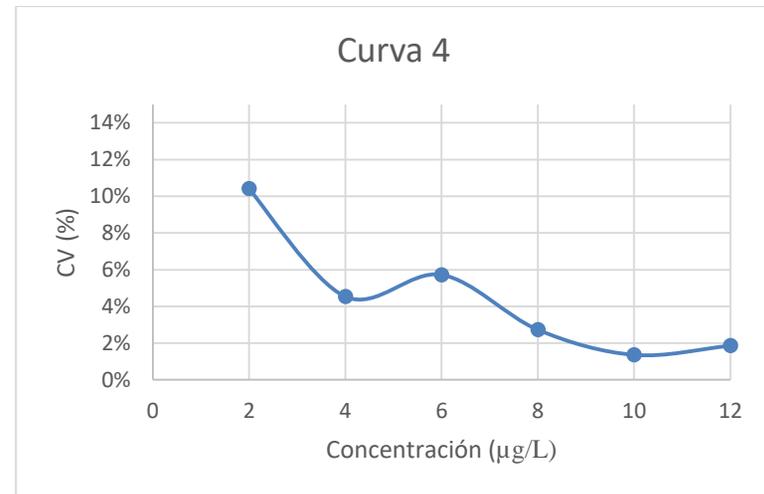
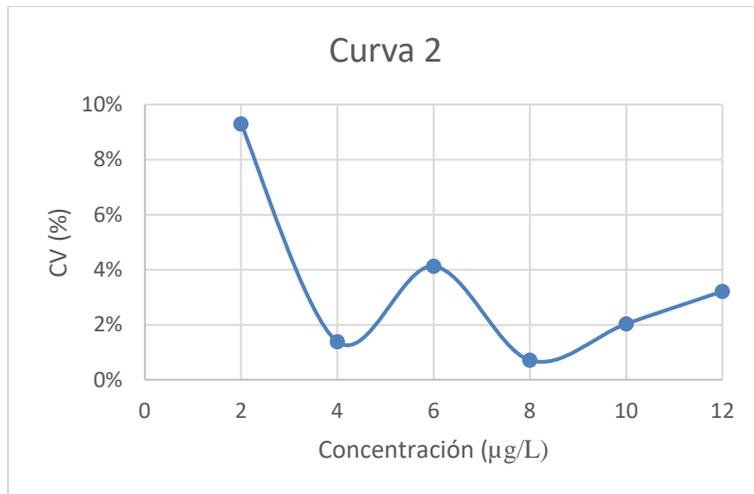
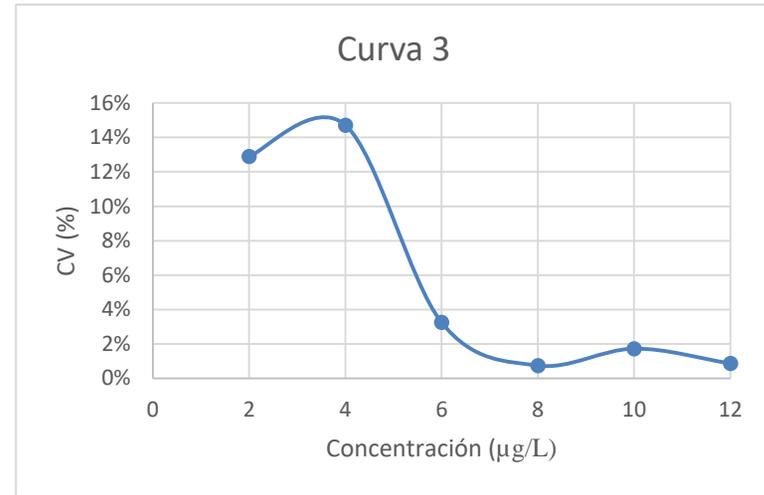
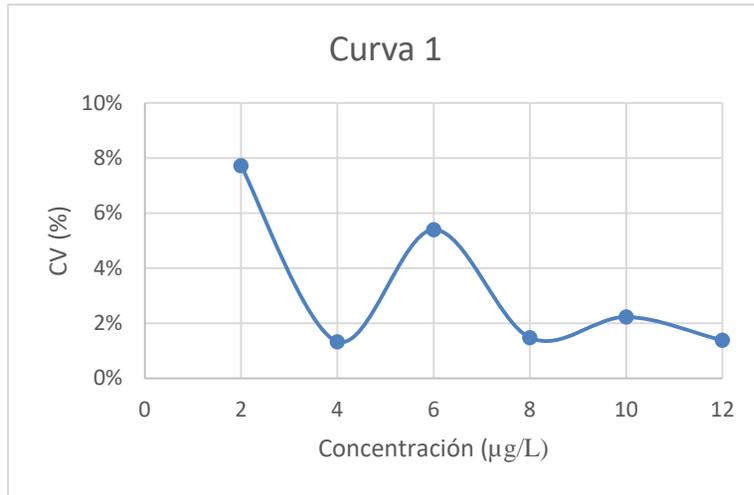
### Gráfico de residuos- Curva 74

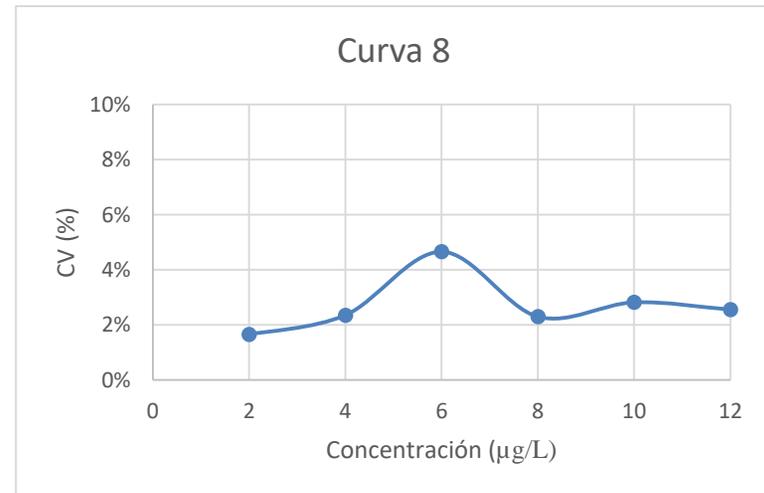
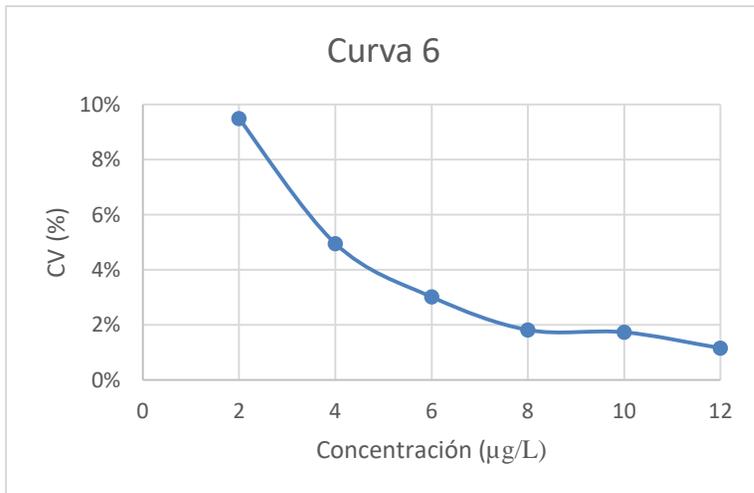
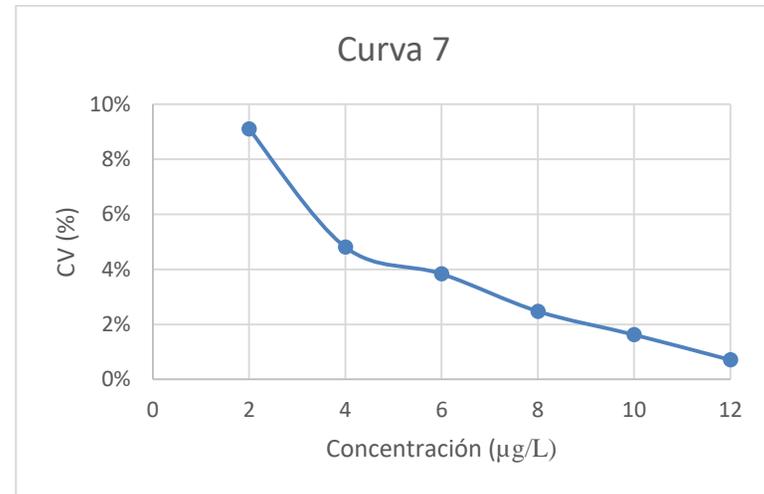
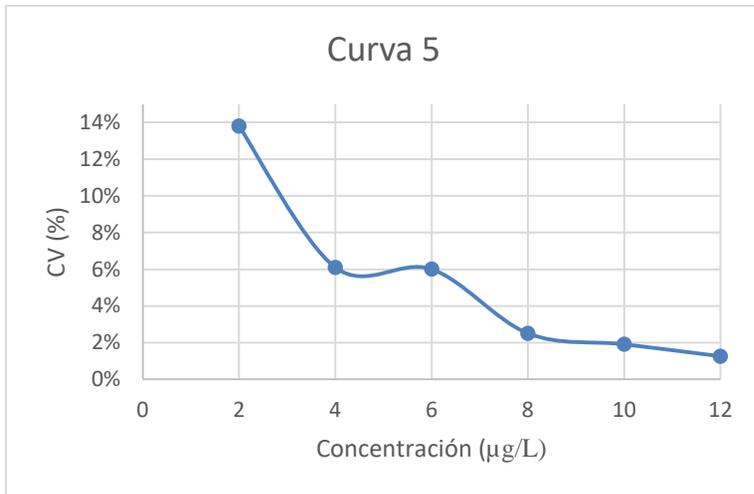


### Gráfico de residuos- Curva 76

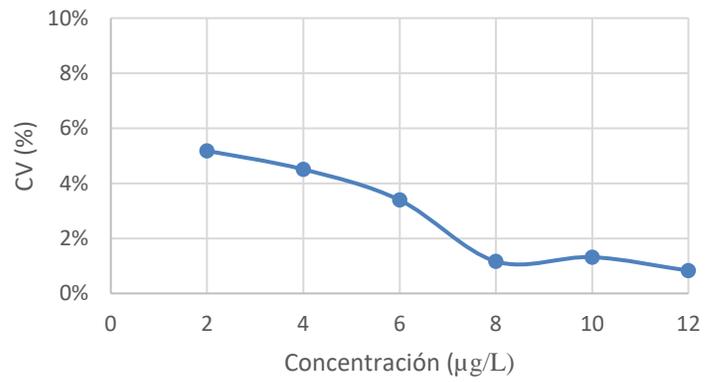


### ANEXO IV Gráficos del porcentaje de coeficiente de variación en función de la concentración

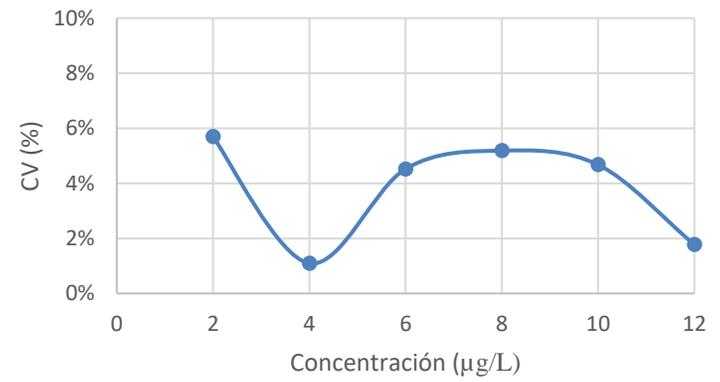




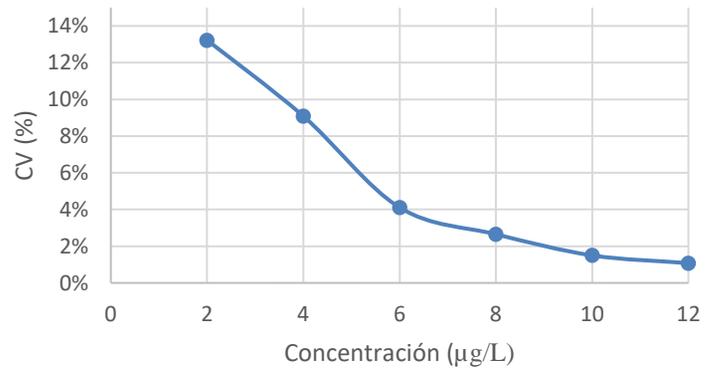
Curva 9



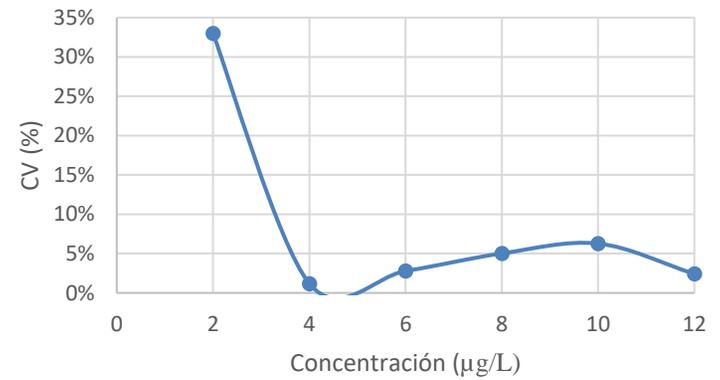
Curva 11



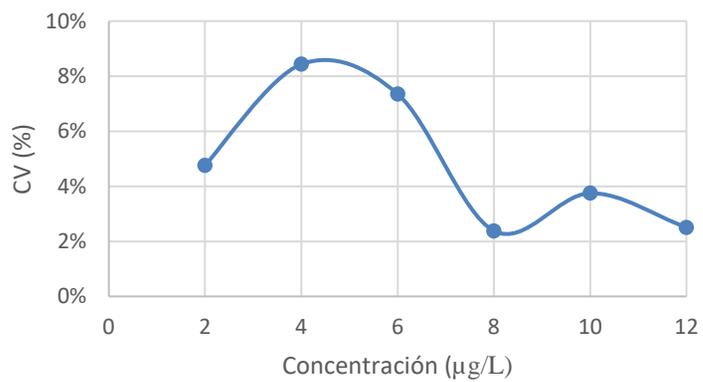
Curva 10



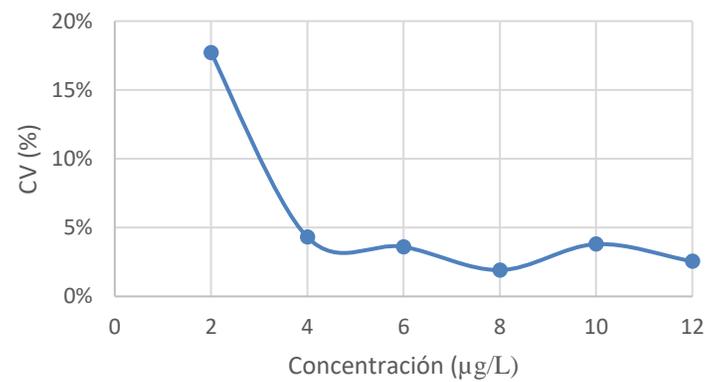
Curva 12



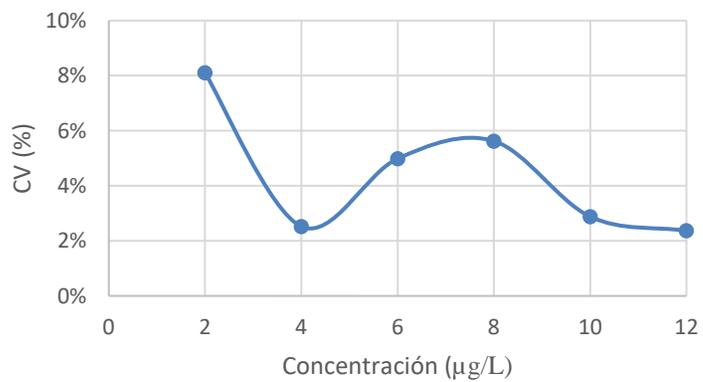
Curva 13



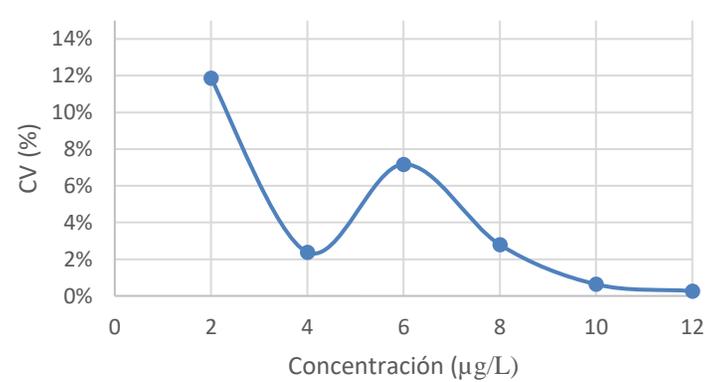
Curva 15



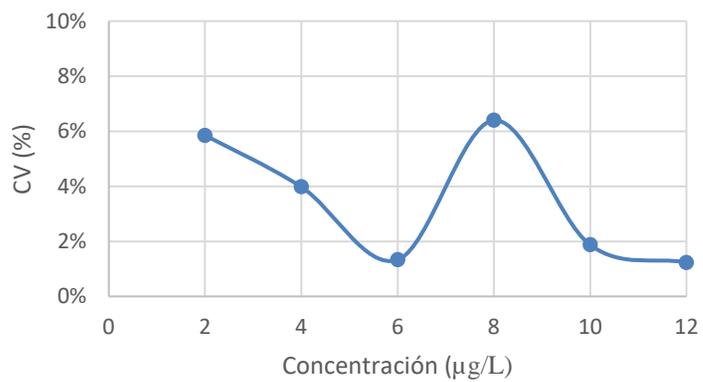
Curva 14



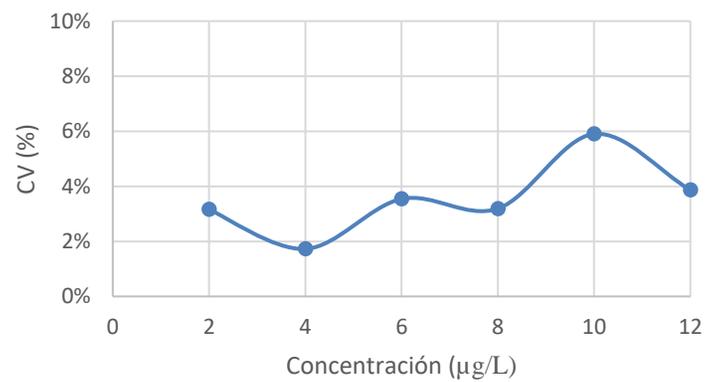
Curva 16



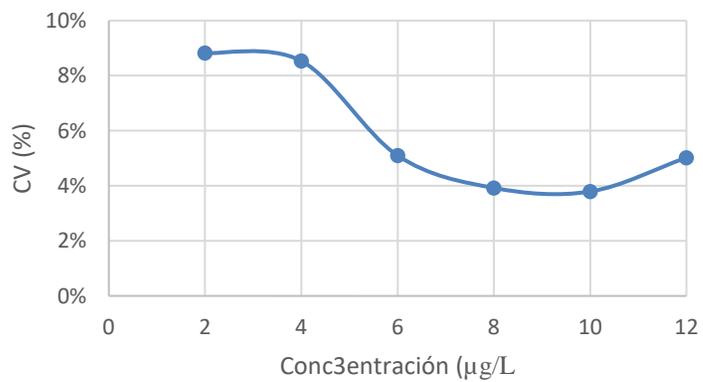
Curva 17



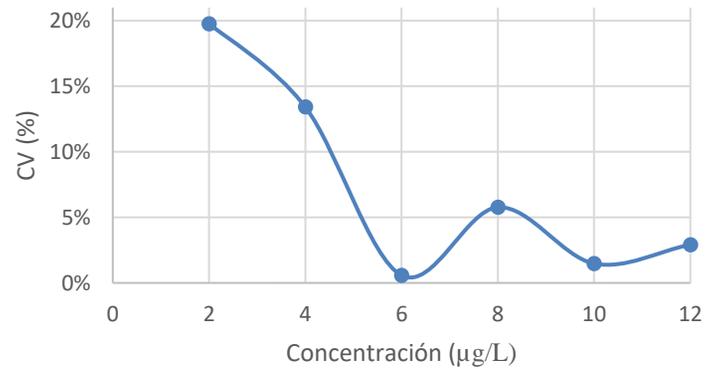
Curva 19

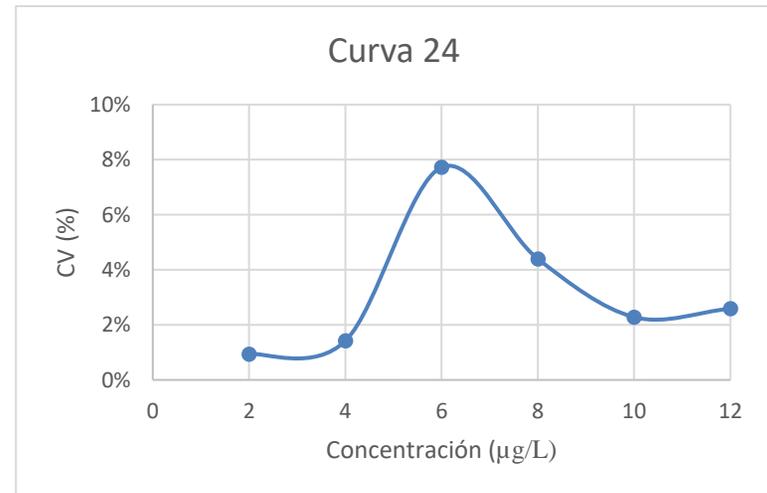
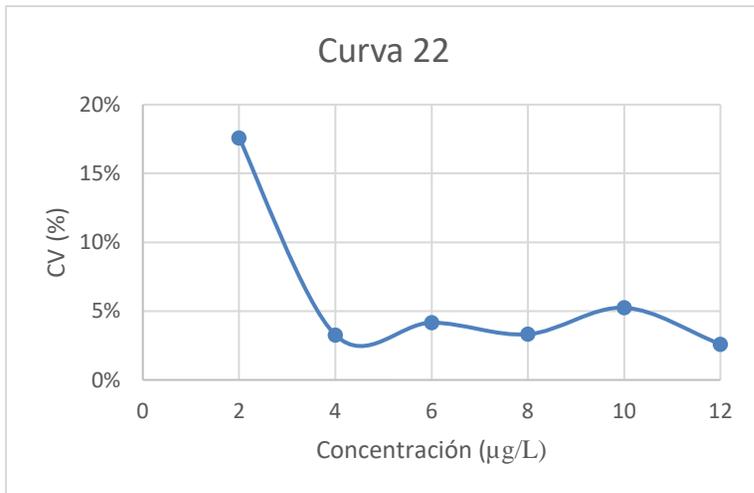
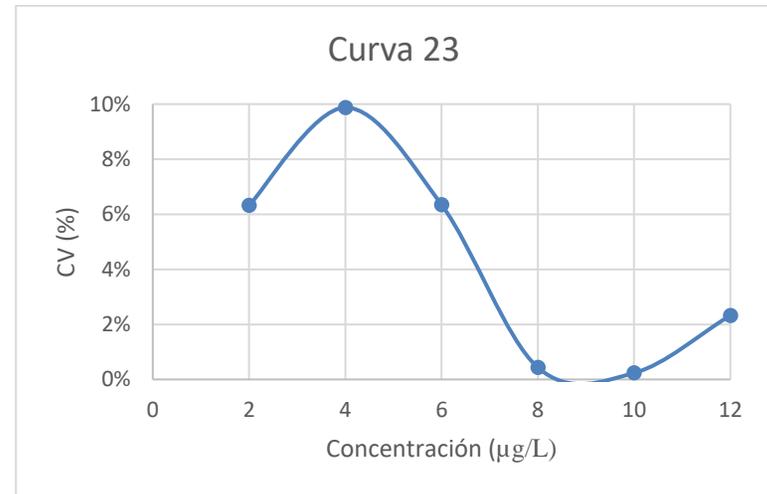
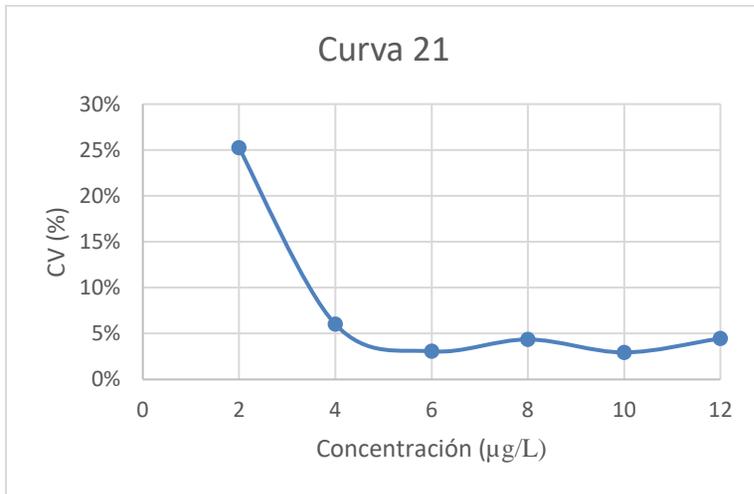


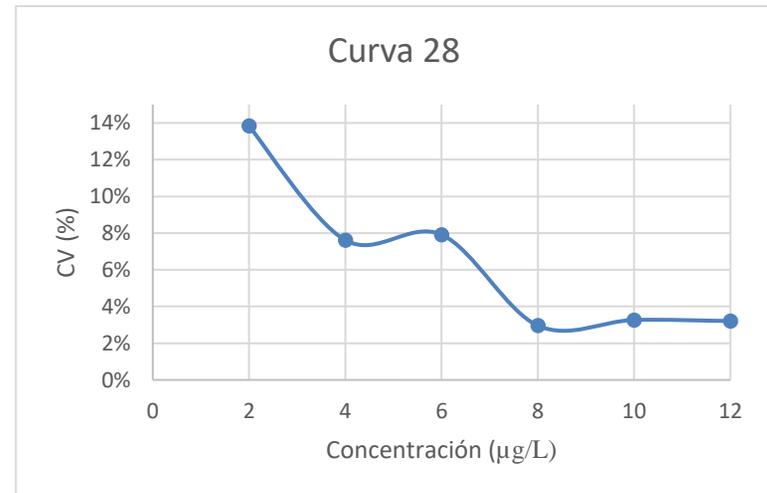
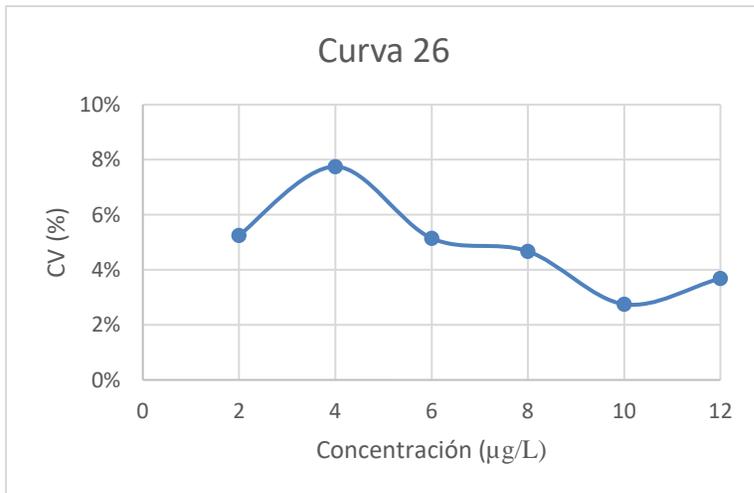
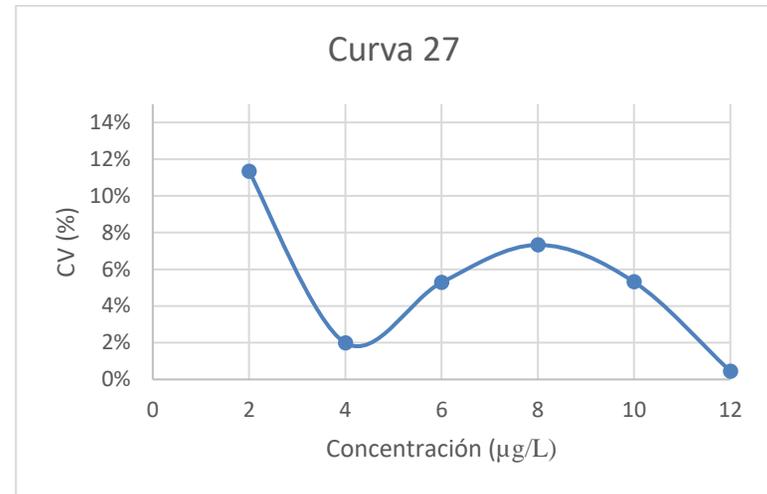
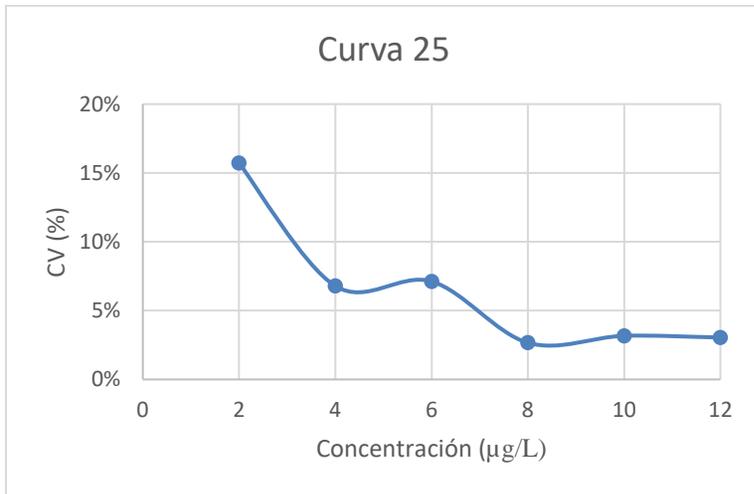
Curva 18

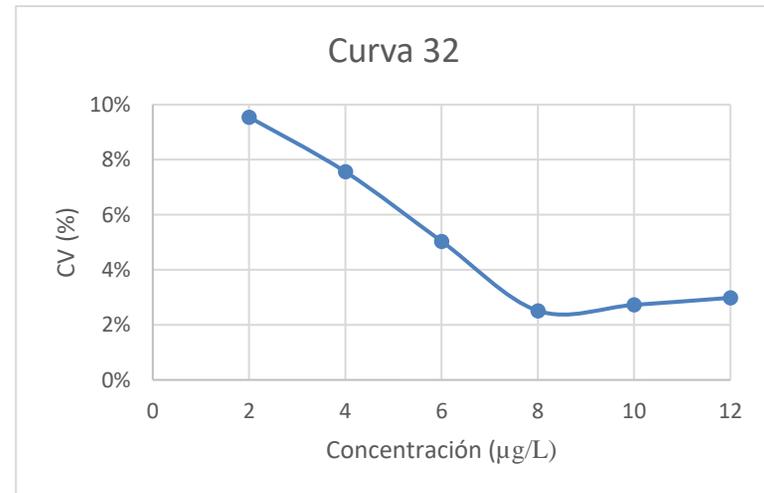
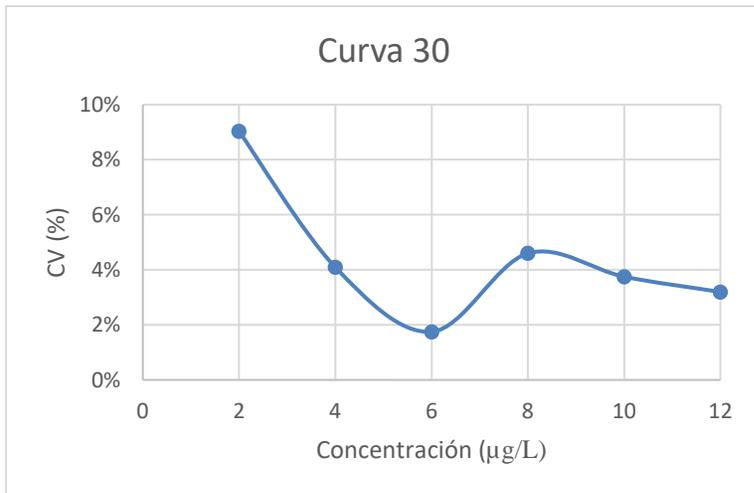
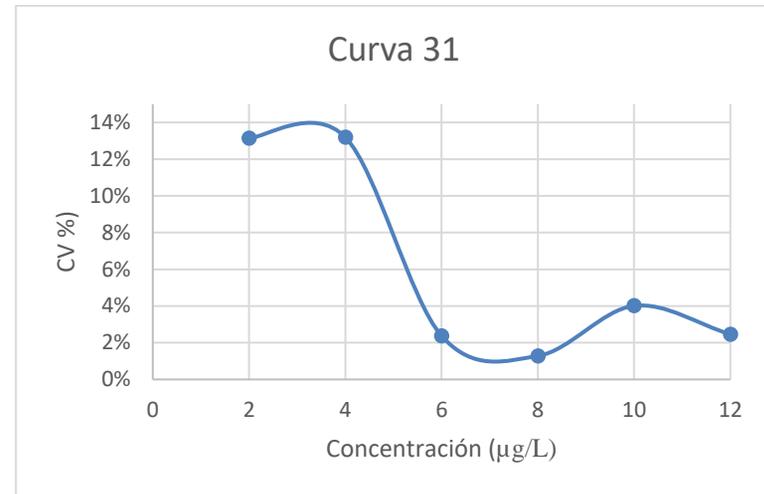
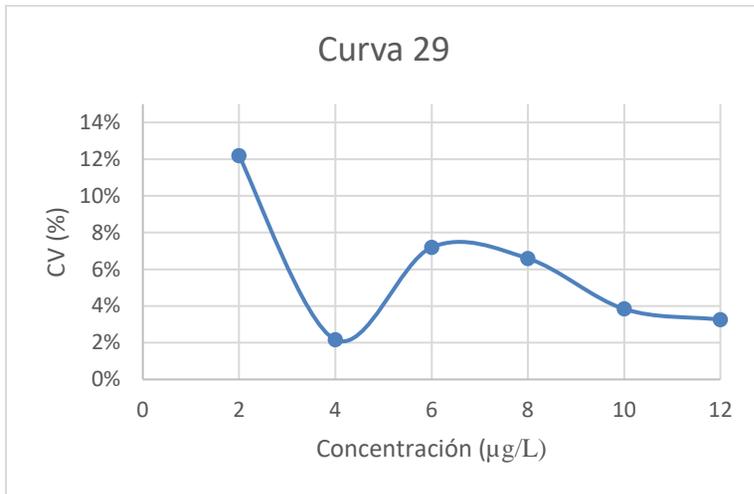


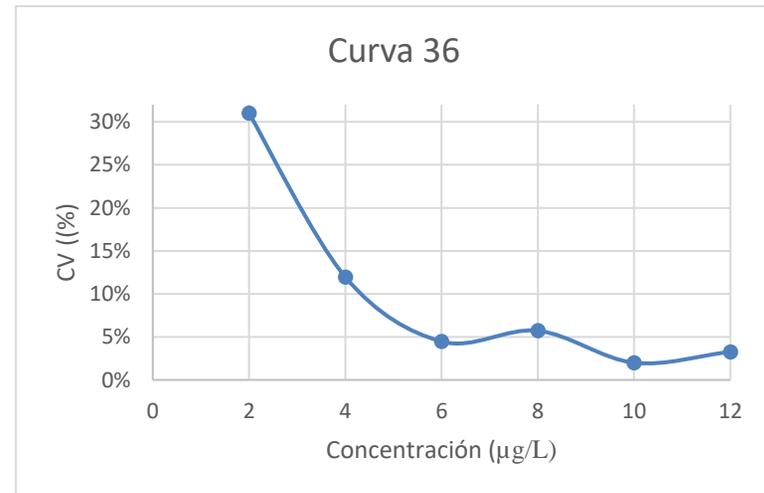
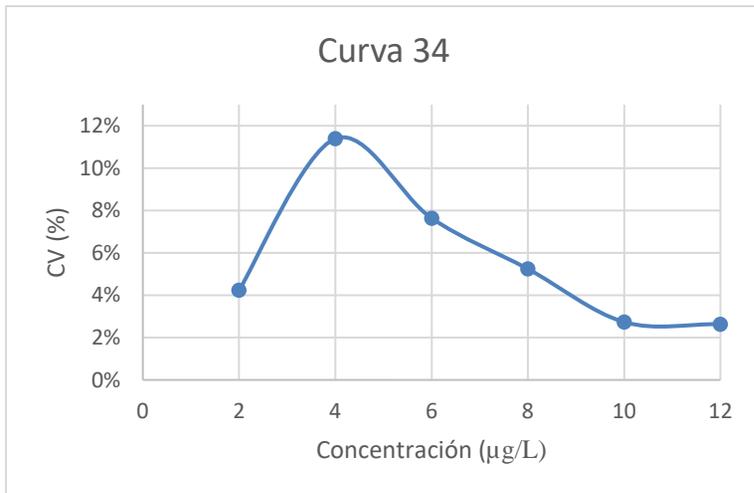
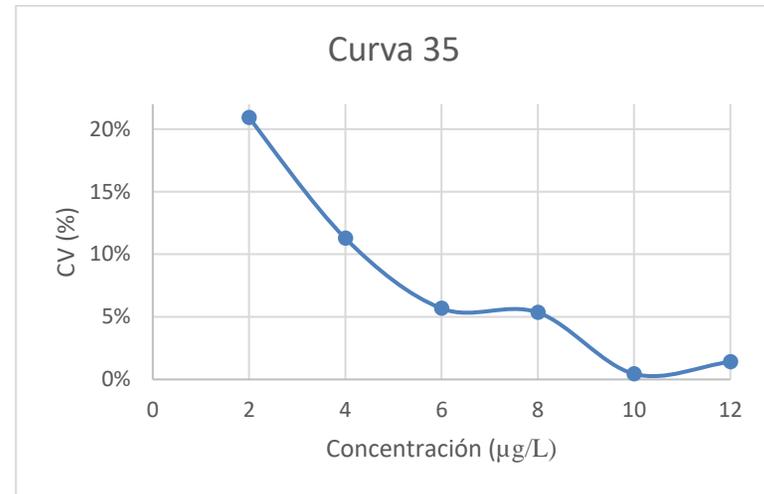
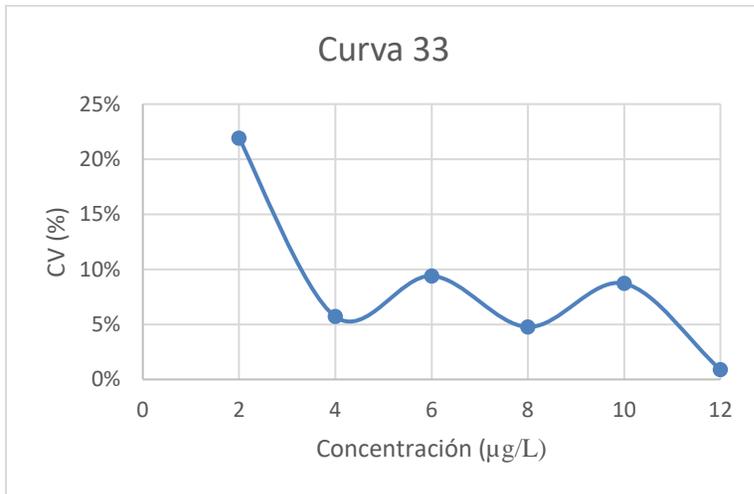
Curva 20

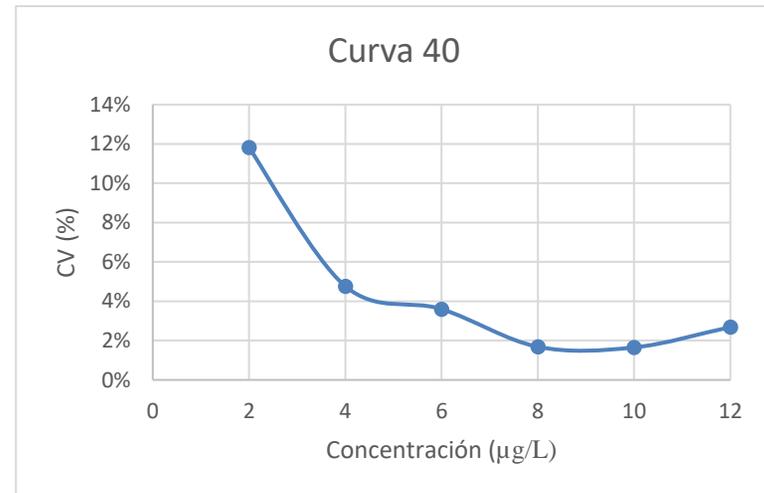
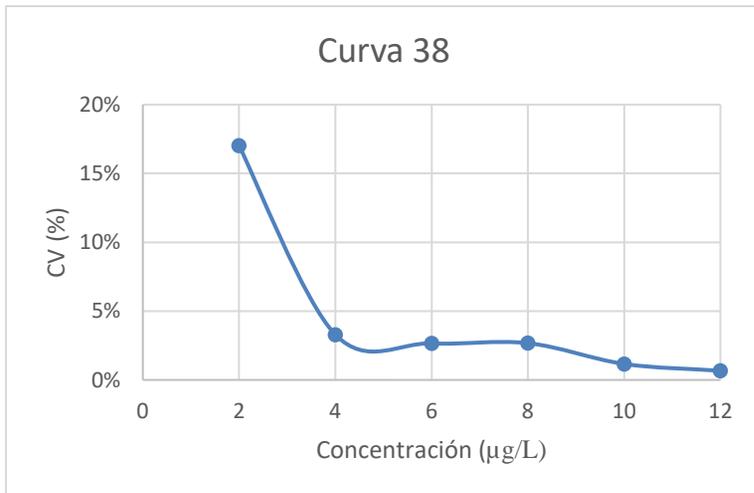
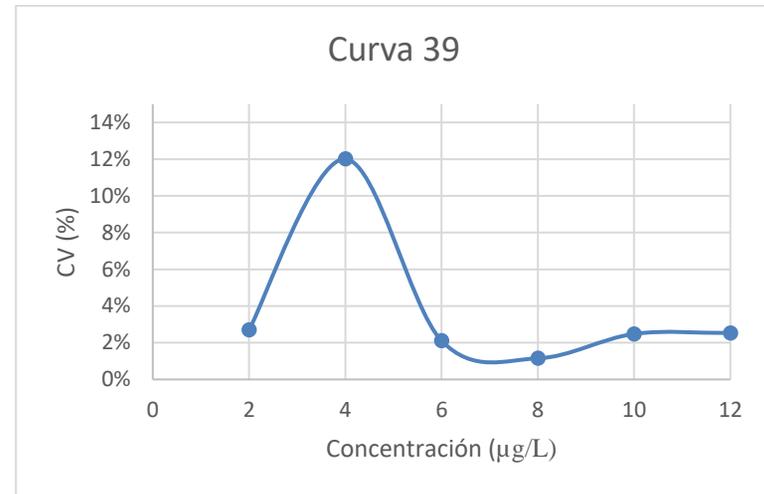
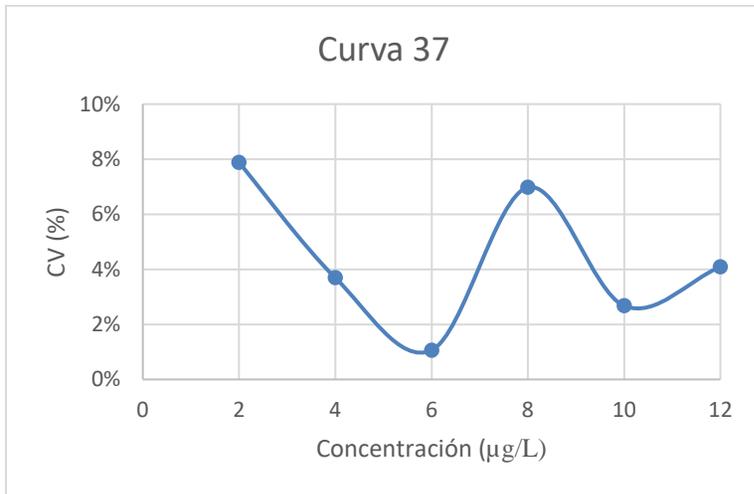




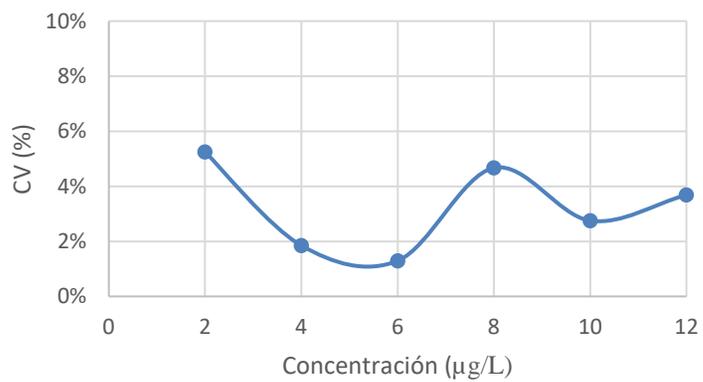




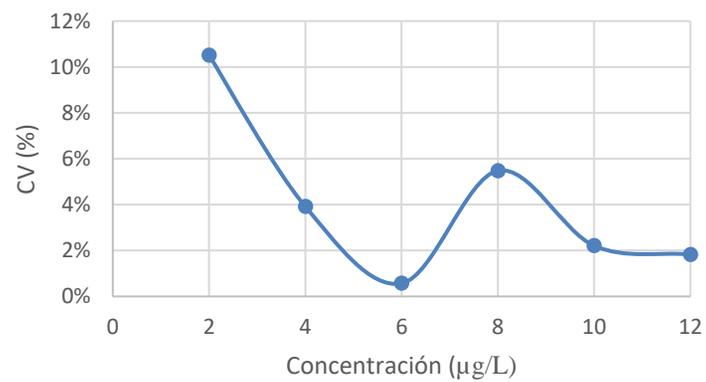




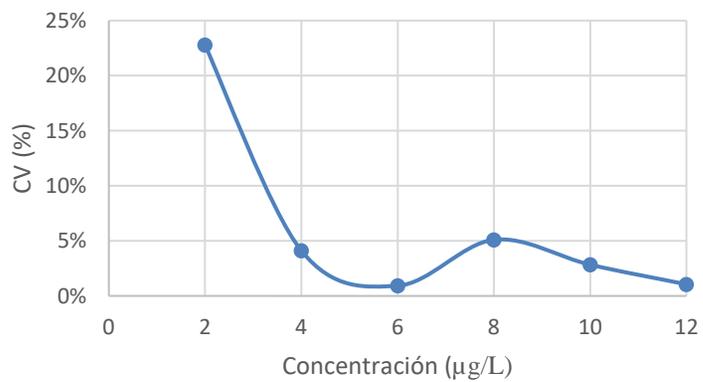
Curva 41



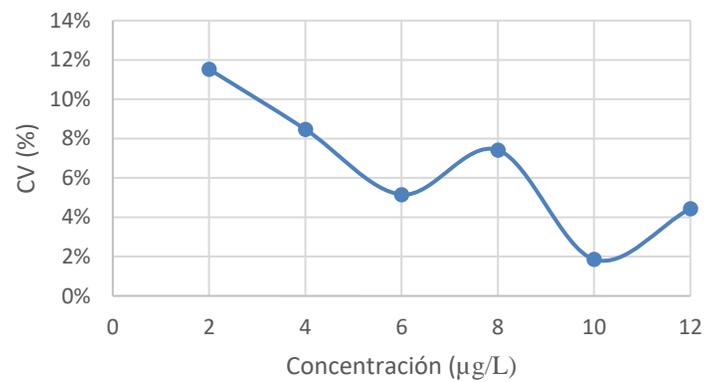
Curva 43

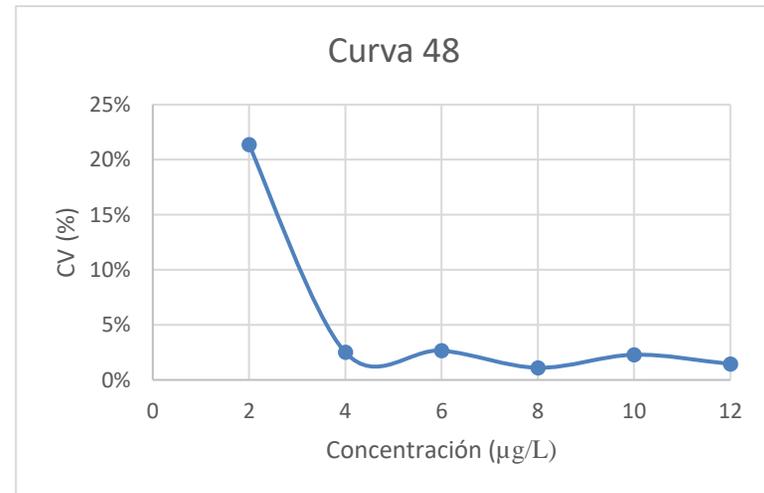
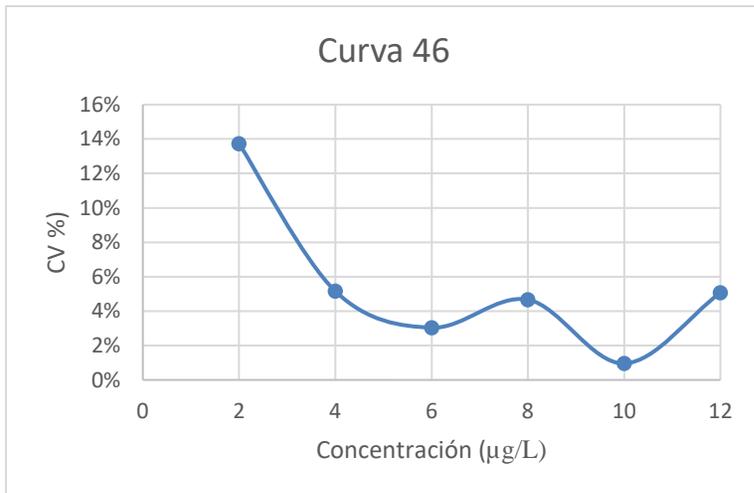
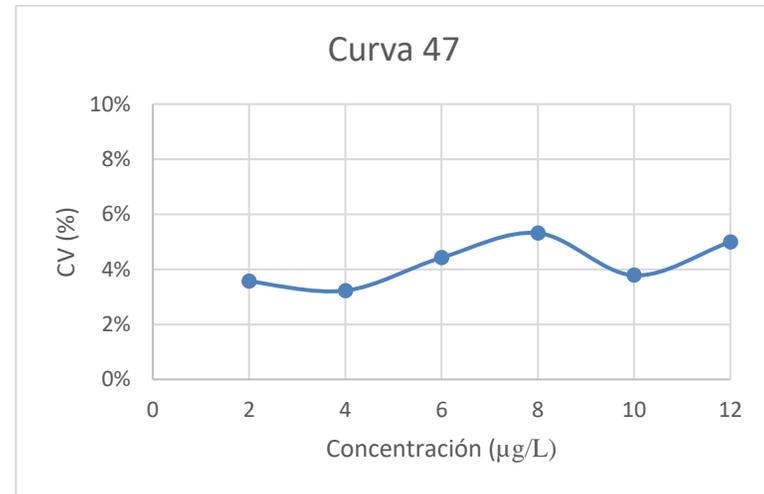
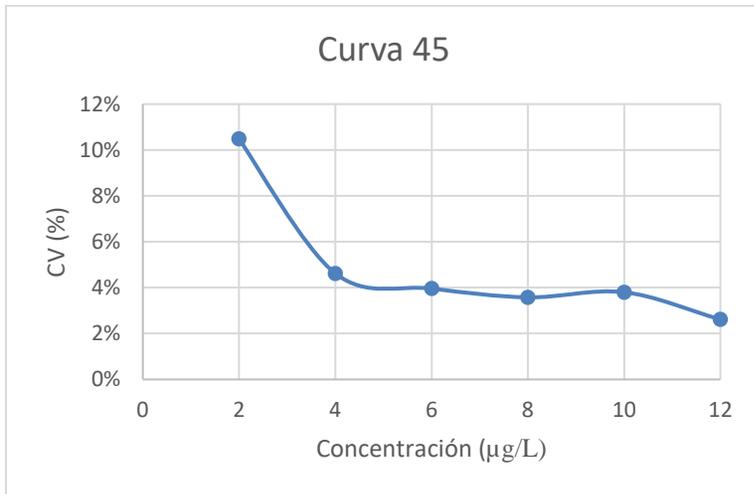


Curva 42

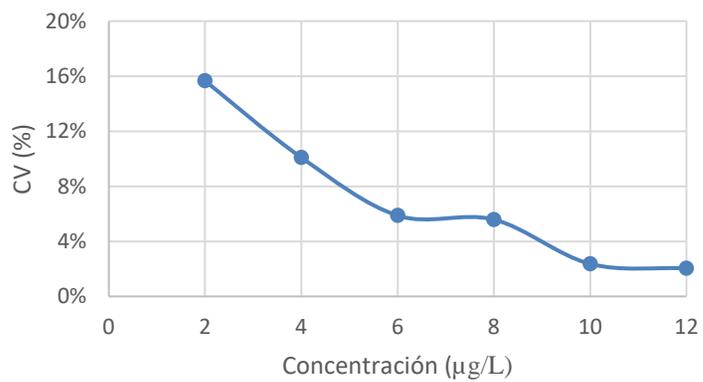


Curva 44

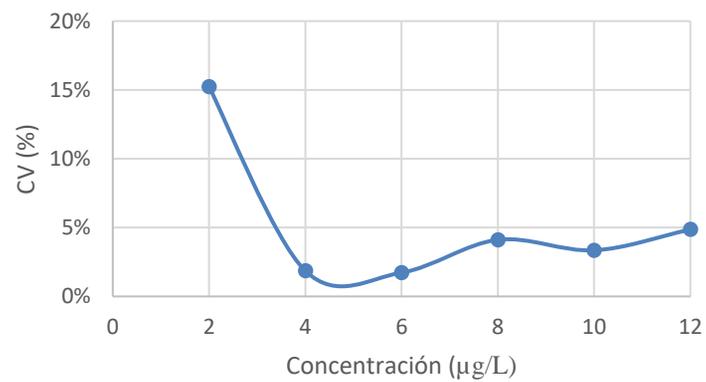




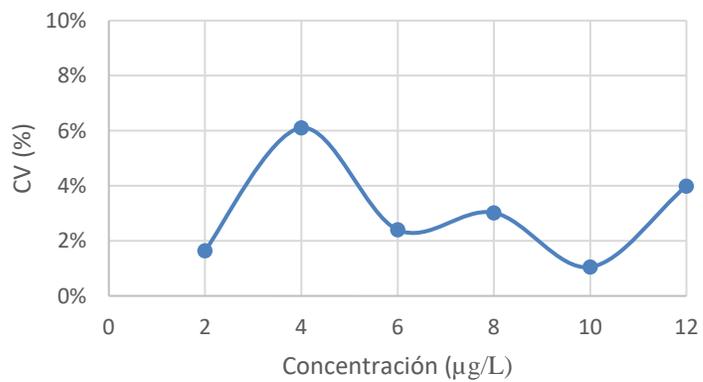
Curva 49



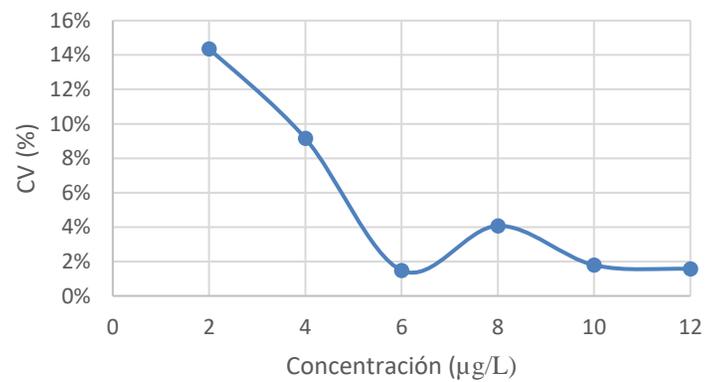
Curva 51

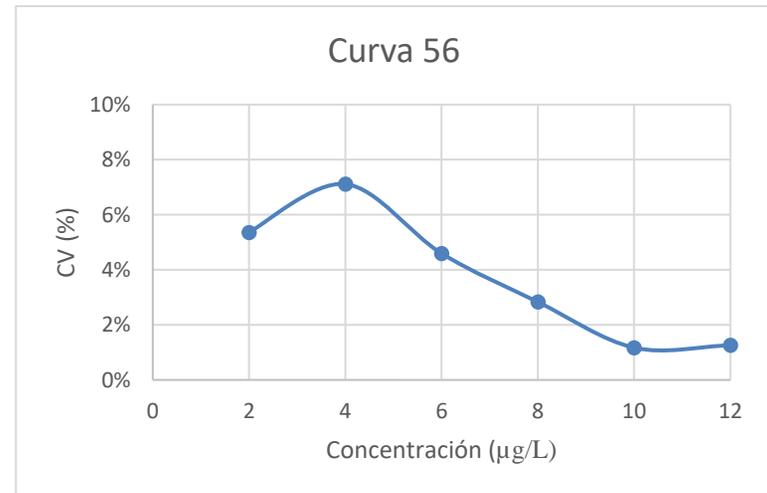
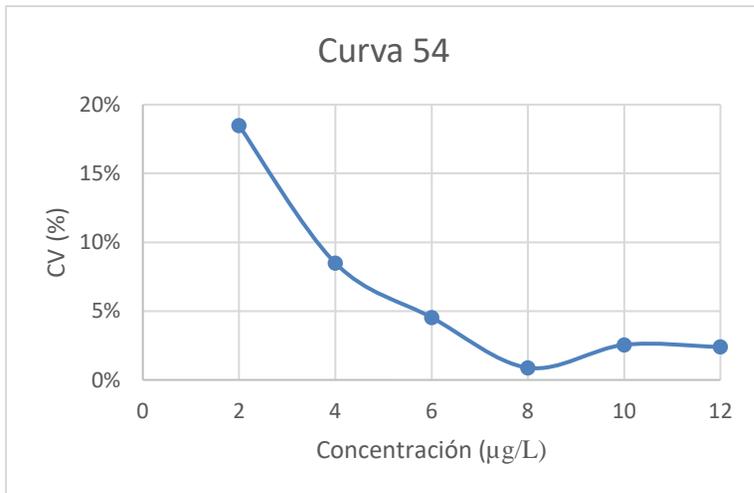
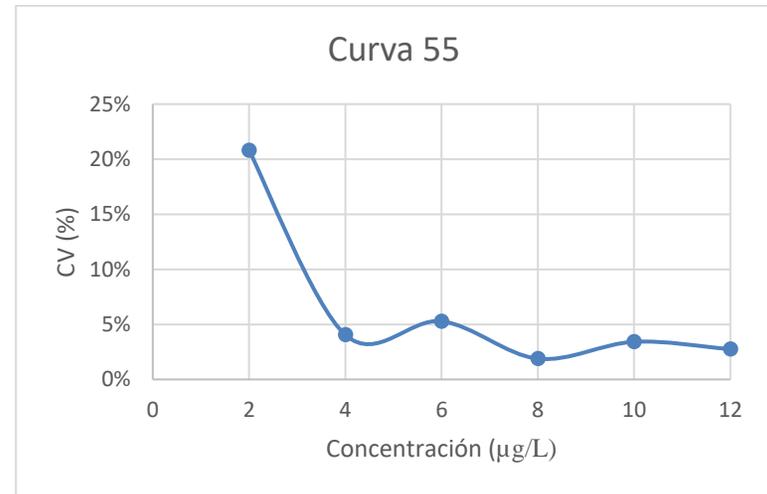
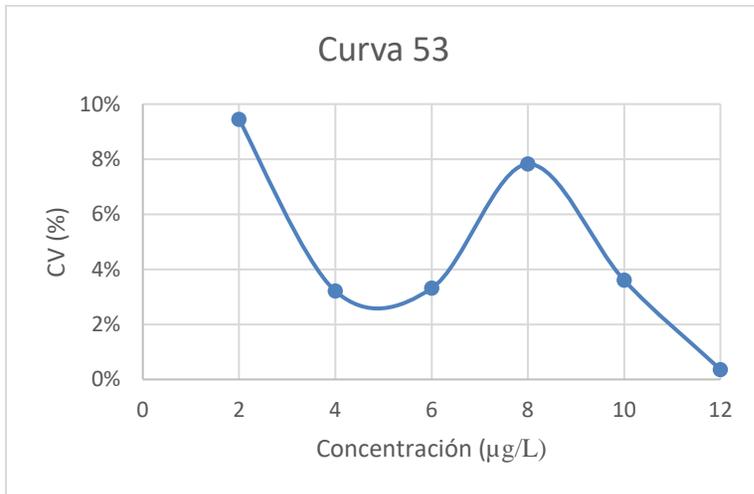


Curva 50

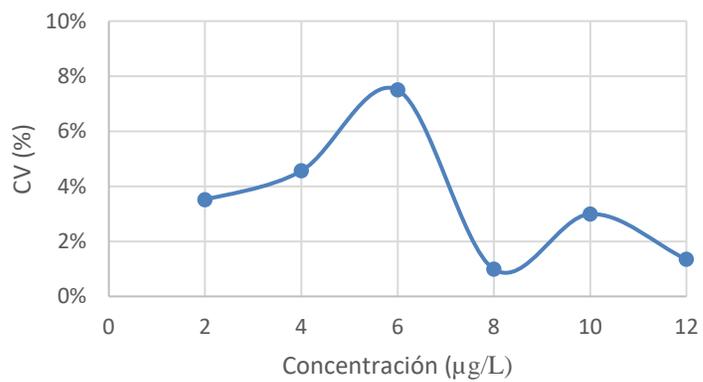


Curva 52

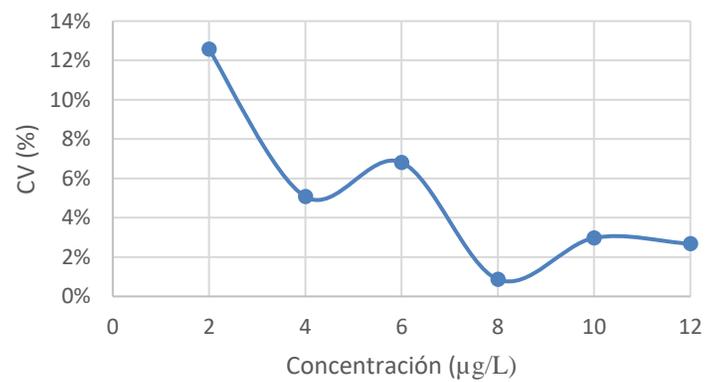




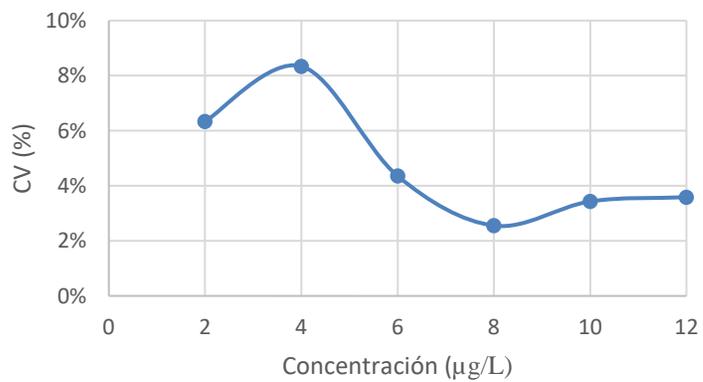
Curva 57



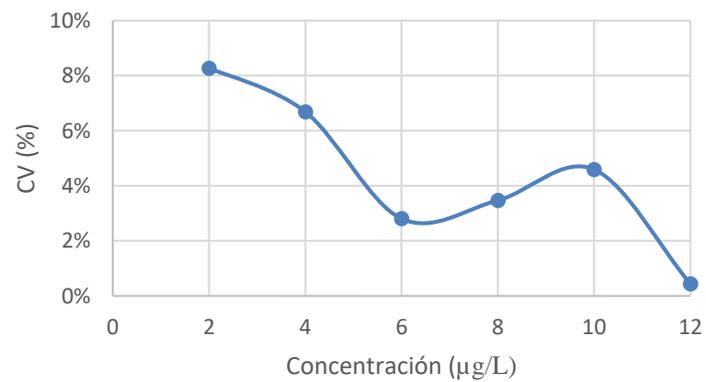
Curva 59

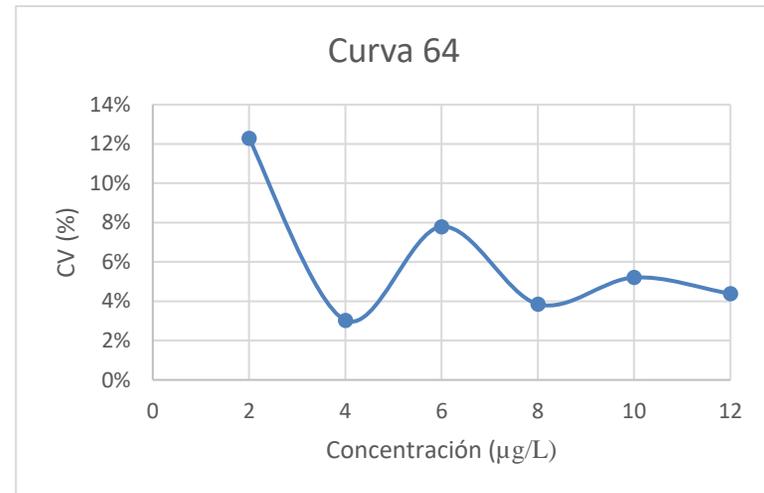
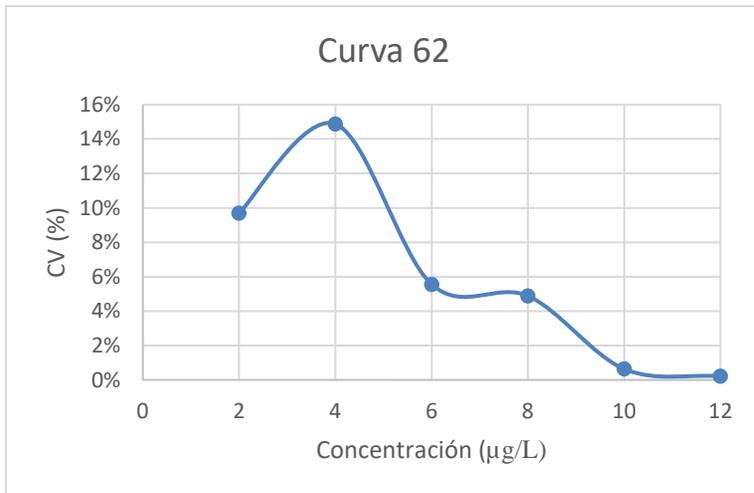
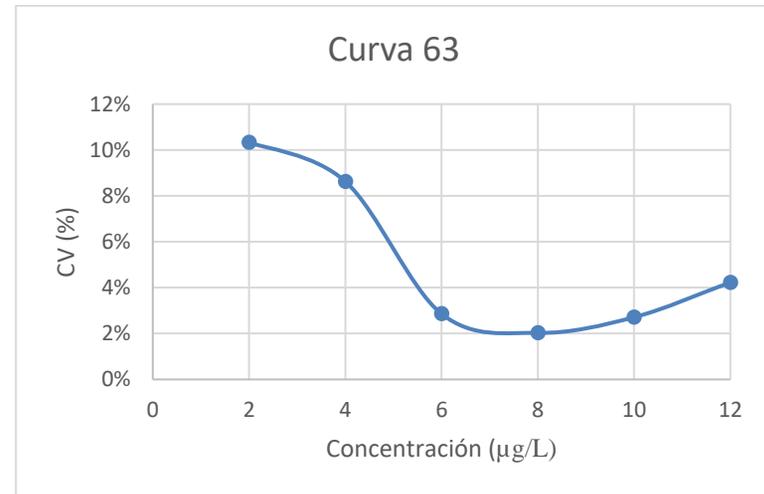
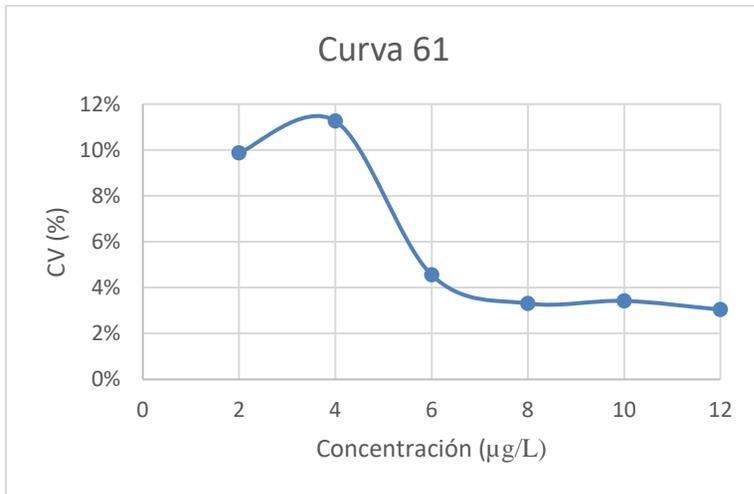


Curva 58

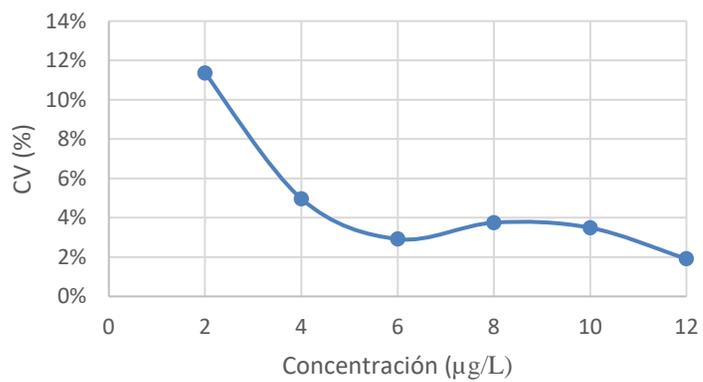


Curva 60

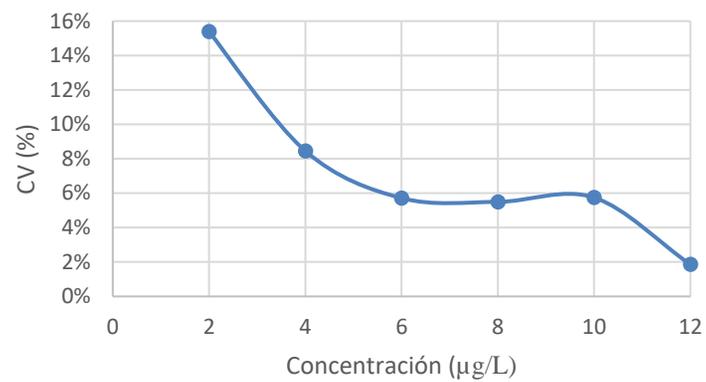




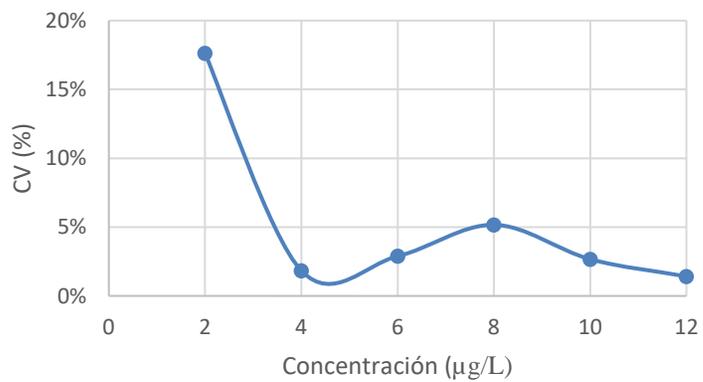
Curva 65



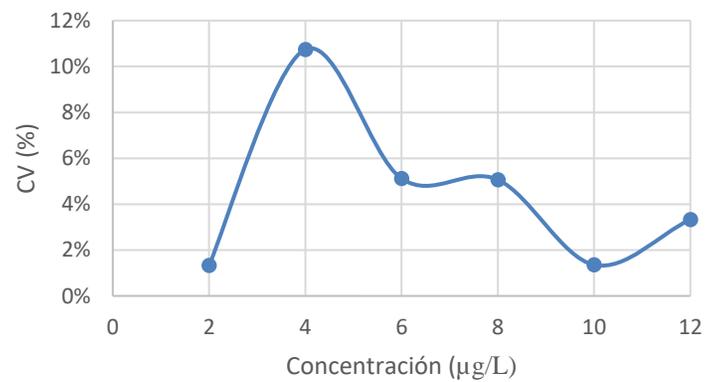
Curva 67

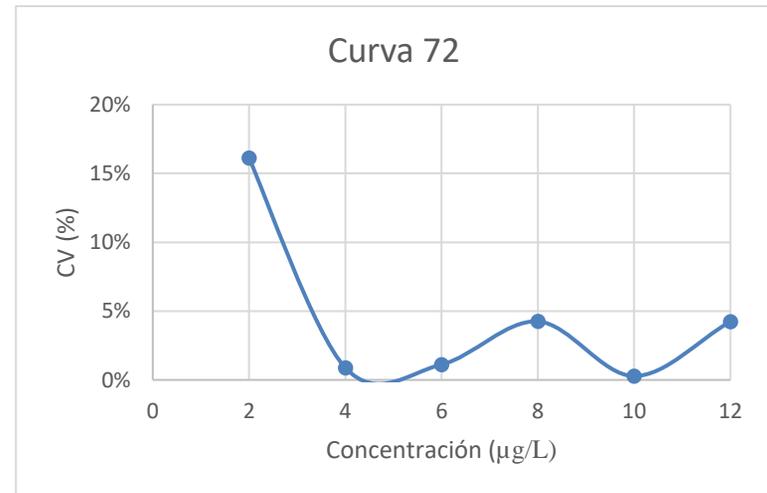
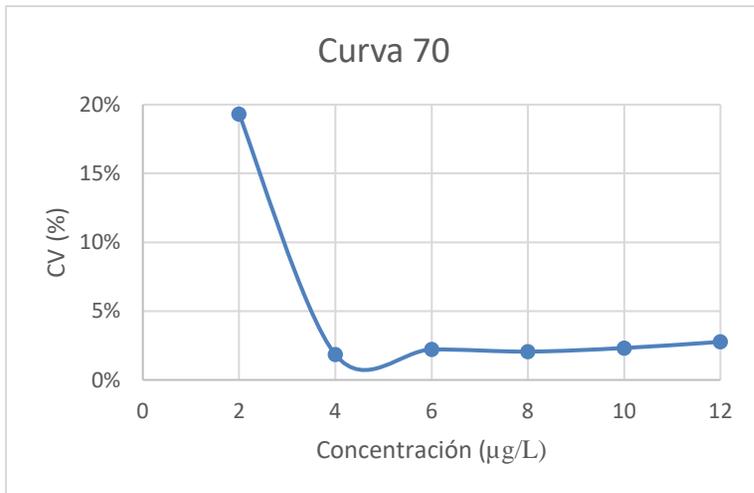
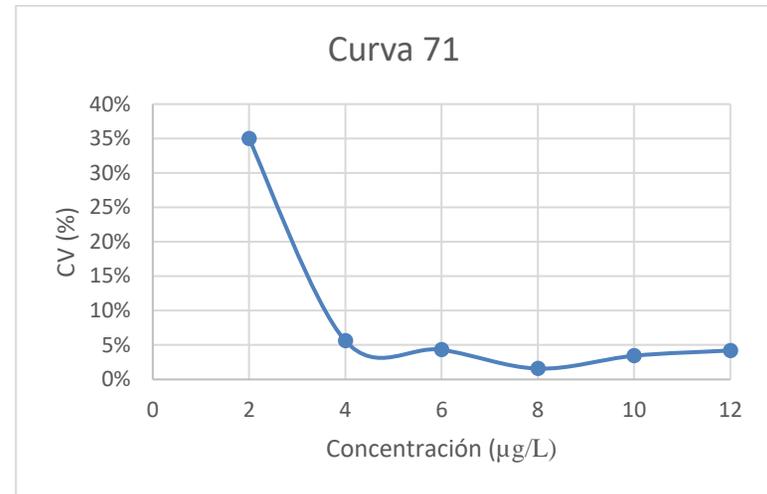
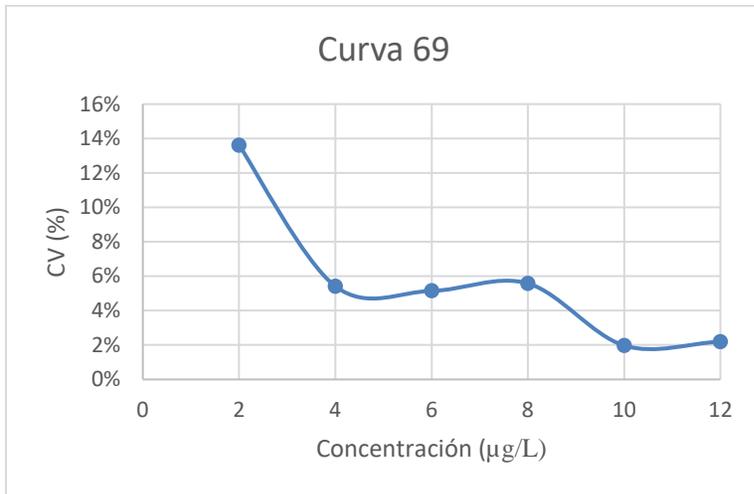


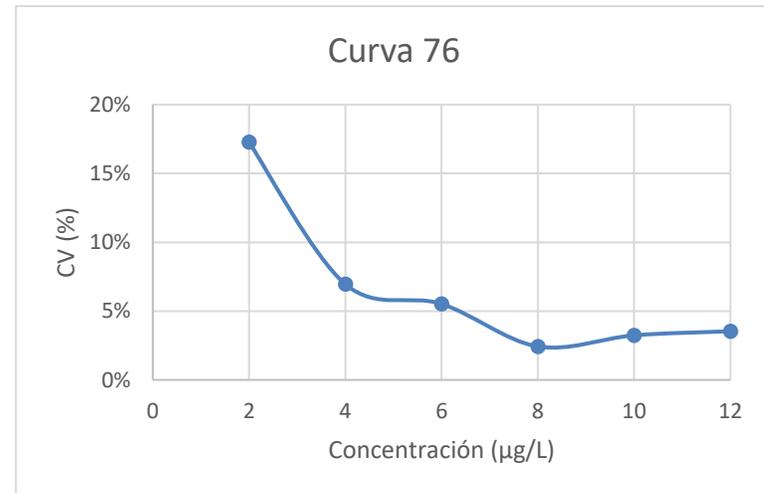
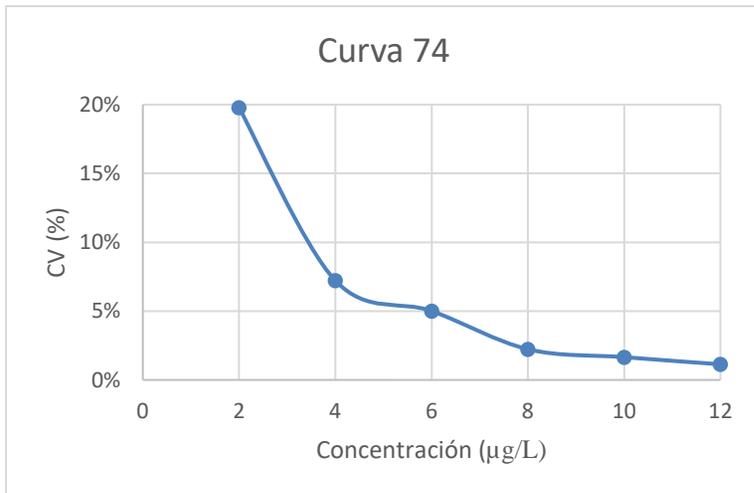
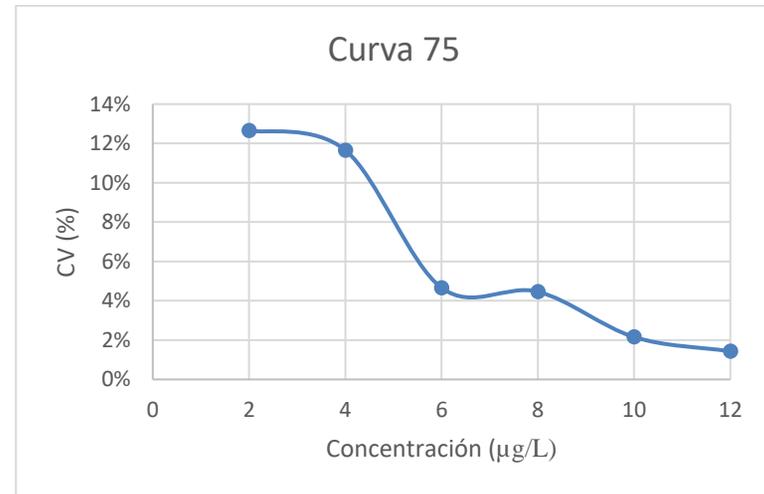
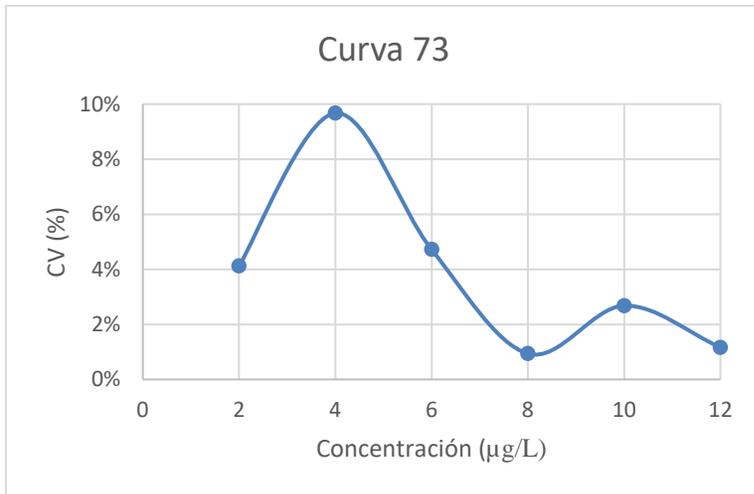
Curva 66



Curva 68



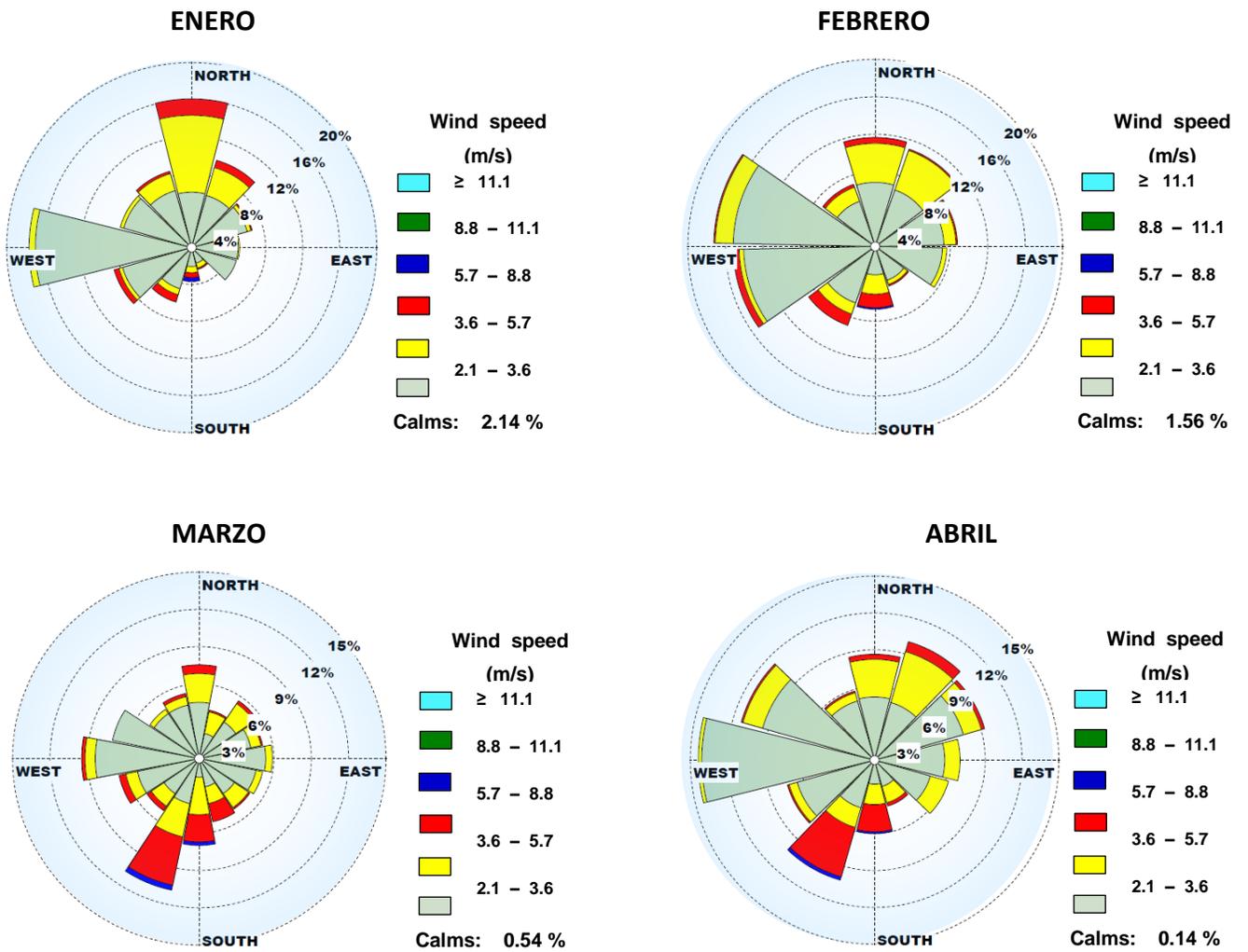




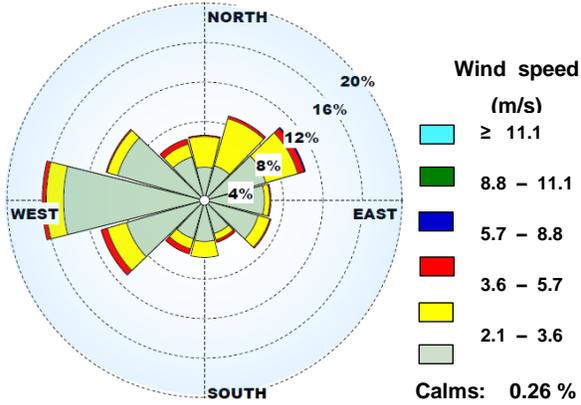
## ANEXO V Meteorología

Se presentan las rosas de viento para la Ciudad de México (CDMX) y San Joaquín, Querétaro, México (SJ), construidas mediante el software *Windrose Plotting View* (WRPlot view), para el año 2015, buscando dar una explicación de la calidad del aire con relación a las concentraciones de mercurio (Hg) detectadas en el seguimiento del material particulado PM<sub>2.5</sub> a nivel local y regional.

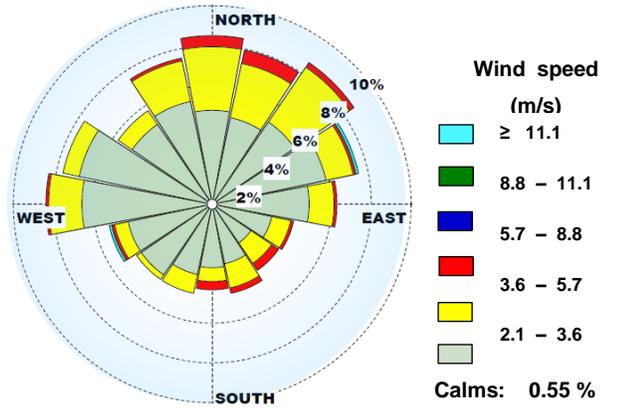
### CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA (CCA) UNAM 2015



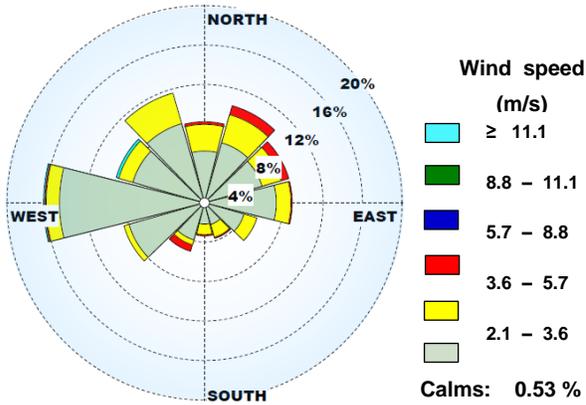
### MAYO



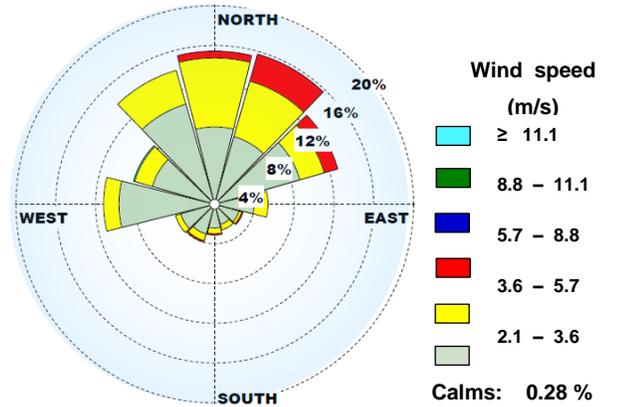
### JUNIO



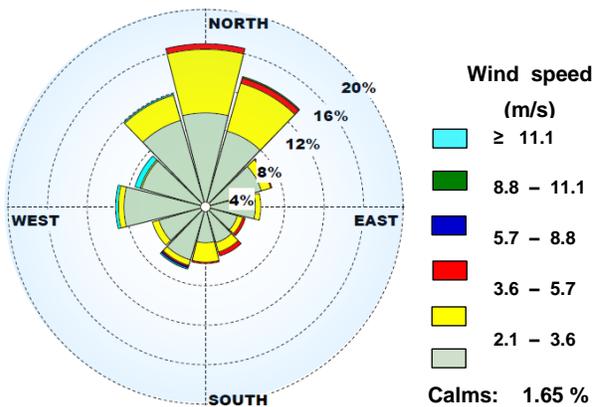
### JULIO



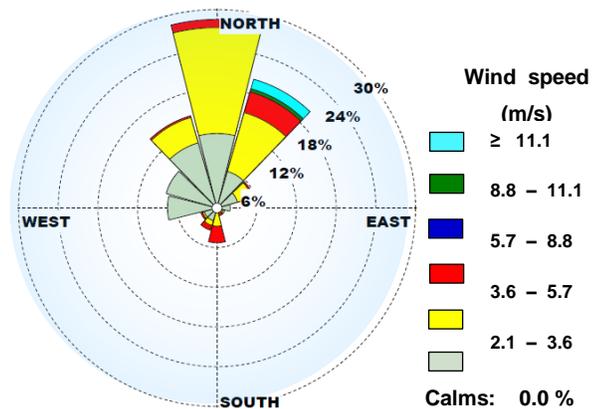
### AGOSTO



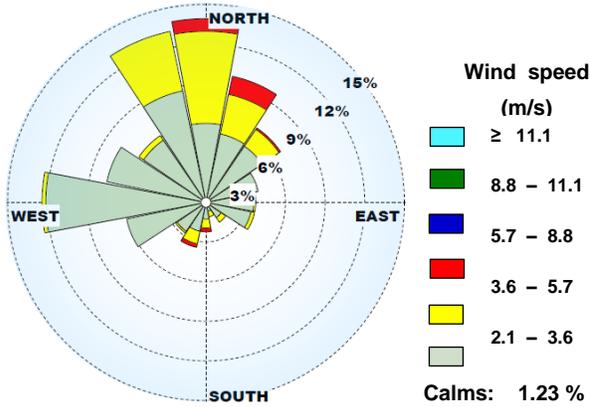
### SEPTIEMBRE



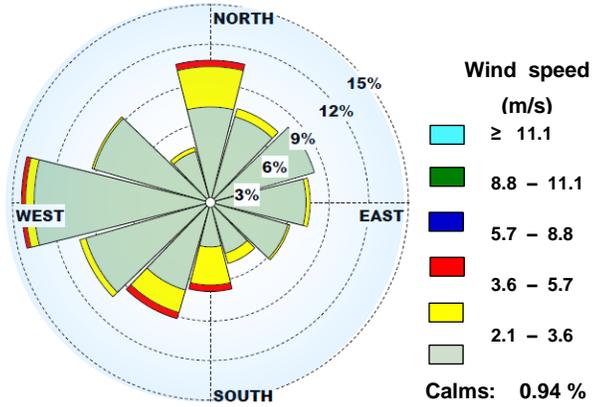
### OCTUBRE



### NOVIEMBRE

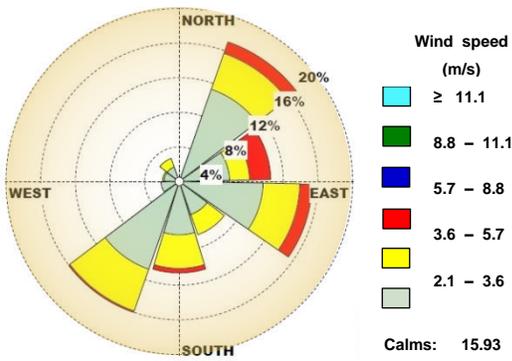


### DICIEMBRE

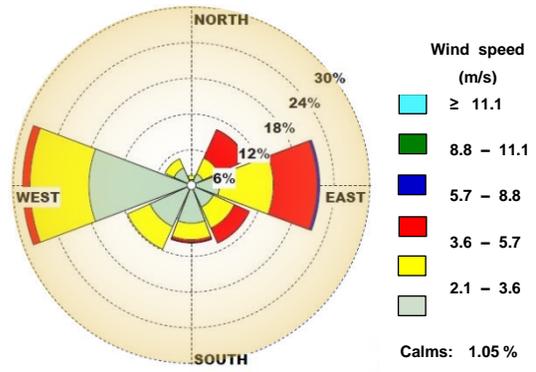


## San Joaquín, Querétaro, México, 2015

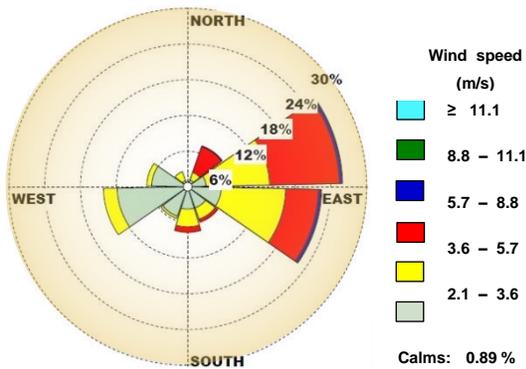
### MARZO



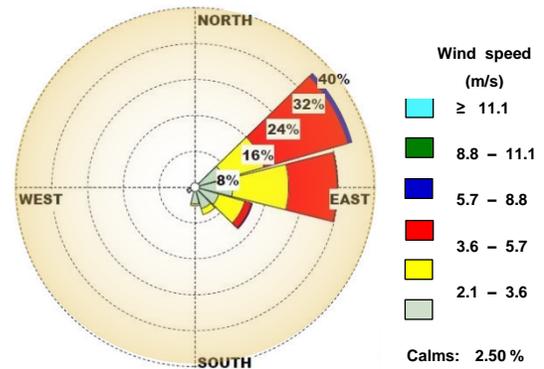
### ABRIL



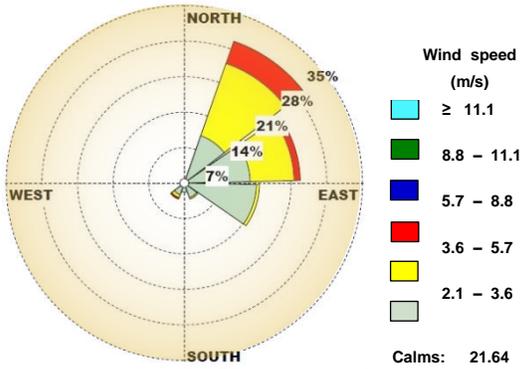
### MAYO



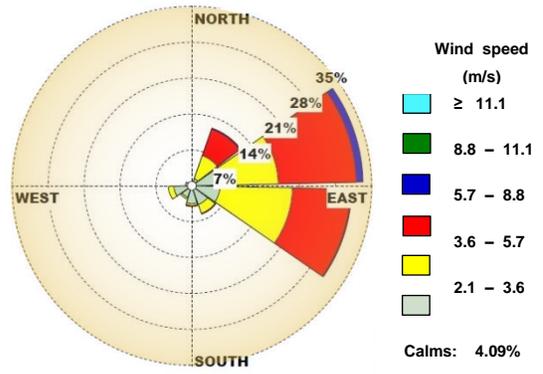
### JUNIO



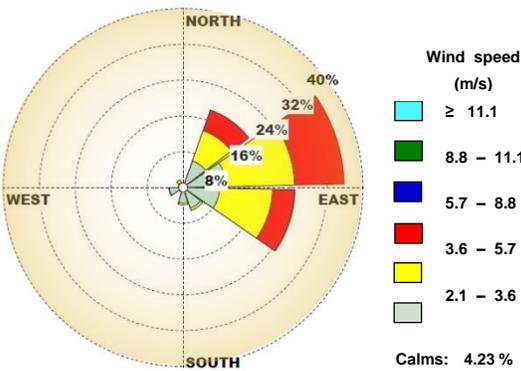
JULIO



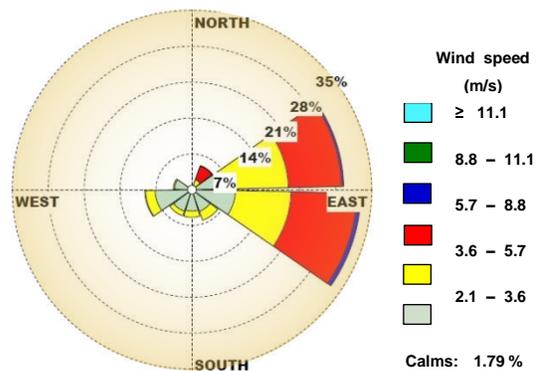
AGOSTO



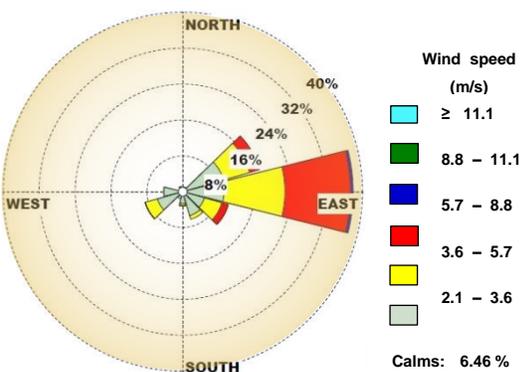
SEPTIEMBRE



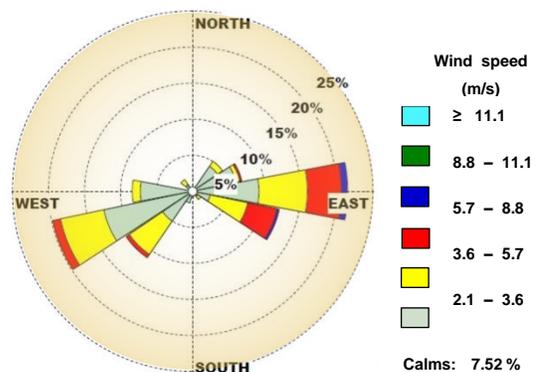
OCTUBRE



NOVIEMBRE



DICIEMBRE



## **ANEXO VI Disposición de los residuos producidos durante esta investigación**

Los residuos que se produjeron durante el desarrollo de esta investigación fueron:

- a) Una disolución acuosa que consiste en una mezcla de ácido bórico, ácido nítrico y sales de manganeso (II), sodio y potasio. Esta disolución fue debidamente almacenada y etiquetada para su posterior traslado y tratamiento por parte de la Unidad de Gestión Ambiental (UGA) de la Facultad de Química de la UNAM.
  
- b) Mercurio en fase vapor, el cual es dirigido a una trampa de carbón activado para su posterior recuperación con el fin de evitar su emisión a la atmósfera. El carbón activado contaminado deberá ser cambiado al saturarse y, posteriormente, dispuesto también a través de la Unidad de Gestión Ambiental (UGA) de la Facultad de Química de la UNAM.