



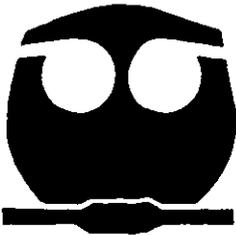
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PARTICULADOS ATMOSFERICOS

T E S I S
 QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
 Q U I M I C O
 P R E S E N T A :
 ISAIAS ALCALDE SEGUNDO

286731



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

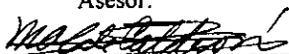
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

JURADO ASIGNADO:

Presidente Prof. Mercedes Meijueiro Morosoni
Vocal Prof. Silvia Mendoza Arellano
Secretario Prof. María Asunción Castellanos Roman
1er Suplente Prof. María del Pilar Gutiérrez Amador
2º. Suplente Prof. Baldomero Gómez Reyes

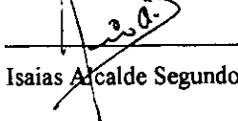
Sitio donde se desarrollo el tema: Laboratorio de rayos X de la División de Estudios de Posgrado en la Facultad de Química, de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor:



M. en C. María Asunción Castellanos Roman

Sustentante:



Isaias Alcalde Segundo

AGRADEZCO:

A Dios, por estar siempre conmigo. Que aun cuando yo me he apartado de Él, Él nunca se ha apartado de mi.

A la M. en C. María Asunción Castellanos Román por su valiosa ayuda, orientación y apoyo en la realización de este trabajo. Y por haber contribuido en mi formación académica. Gracias maestra Mary.

A la Q. Sonia Salazar quien aportó las muestras analizadas en esta tesis.

A la USAI de la Facultad de Química de la UNAM y a sus departamentos de Difracción de Rayos X, Florescencia de Rayos X y Microscopía Electrónica, y especialmente a la Q. Cecilia Salcedo Luna, al M. en C. Juan Pablo Bernal U. y al I. Q. Ivan Puente Lee; por su buena disposición en la realización de los análisis respectivos y por la amistad de cada uno de ellos.

A la M. en C. M. A Leticia Baños L. por su ayuda en el análisis de muestras por DRX.

Al Q. Rufino Lozano Santa Cruz por su colaboración en el análisis semicuantitativo elemental por Fluorescencia de Rayos X.

Al Lic. Arturo Méndez por su ayuda en las búsqueda bibliográfica y por su gran calidez humana.

A los miembros del Jurado por acceder amablemente a leer mi tesis, y por las correcciones, comentarios y sugerencia que enriquecieron la presentación final de este trabajo.

A mis profesores, por participar en mi formación académica.

A mi querida Universidad Nacional Autónoma de México y especialmente a la Facultad de Química, por haberme formado profesionalmente.

DEDICATORIA

Dedico a esta tesis a muchas personas, todas ellas importante en mi vida, a las que quiero verdaderamente:

A mis padres, Ricardo y Sofia por su cariño y apoyo a lo largo de mi vida y porque gracias a ello puedo obtener este título.

A mis hermanos y hermanas, Ismael, Rogelia, Moisés, Gildardo e Hilda a quienes quiero mucho y espero que sigan siendo como son, pero sobre todo, que siempre nos mantengamos unidos como hasta ahora.

A mis abuelos, Gerardo y Cirila, por el cariño y apoyo que he recibido siempre y más que mis abuelos son mis padres.

A mis tíos, Elías, Nico, Salomon, Olivia y Lourdes, quienes siempre han estado en la mejor disposición de ayudarme en cualquier momento.

A mis tíos, Jaime y Teresa y a mis primos Angélica, Nahum, Rigo y Lety por el apoyo recibido en estos años.

A mis amigas Cecy, Marina, Greys, Sonia, Martha, Bety, Sarita y Gina que han estado conmigo siempre, por su cariño y su amistad y por haberme soportado siempre.

A Berenice, por su amistad y el apoyo que me ha brindado.

Y muy especialmente a la M. en C. Rosa María Hernández, por su amistad, compañerismo y apoyo incondicional a lo largo de estos últimos años.

Si yo hablase lenguas humanas y angelicales, y no tengo amor,
vengo a ser como metal que resuena, o címbalo que retiñe.
Y si tuviese profecía, y entendiese todos los misterios
y toda ciencia, y si tuviese toda la fe, de tal manera que
trasladase los montes, y no tengo amor, nada soy.
Y si repartiese todos mis bienes para dar de
comer a los pobres, y si entregase mi cuerpo para
ser quemado, y no tengo amor, de nada me sirve.
El amor es sufrido, es benigno; el amor no tiene envidia,
el amor no es jactancioso, no se envanece; no hace
nada indebido, no busca lo suyo, no se irrita, no guarda rencor;
no se goza de la injusticia, mas se goza de la verdad.
Todo lo sufre, todo lo cree, todo lo espera, todo lo soporta.
El amor nunca deja de ser; pero las profecías se
acabarán, y cesarán las lenguas y la ciencia acabará.
Porque en parte conocemos, y en parte profetizamos;
mas cuando venga lo perfecto, entonces lo que es en
parte se acabará.
Cuando yo era niño, hablaba como niño, pensaba
como niño, juzgaba como niño; mas cuando ya
fui hombre, dejé lo que era de niño.
Ahora vemos por espejo, oscuramente; mas entonces
veremos cara a cara. Ahora conozco en parte; pero
entonces conoceré como fui conocido.
Y ahora permanecen la fe, la esperanza y el
amor, estos tres; pero el mayor de ellos es el amor.

1^{ra} de Corintios 13: 1-13.

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE	1
INTRODUCCIÓN	4
OBJETIVOS	6
1 TOXICOLOGÍA DE LOS PARTICULADOS ATMOSFÉRICOS	7
1.1 Naturaleza de los particulados atmosféricos	7
1.2 Toxicología de particulados cristalinos en la atmósfera	8
1.3 Criterios actuales para la designación del material particulado	11
1.4 Efectos biológicos causados por partículas	12
1.5 Propiedades importantes de los minerales en relación con su toxicidad	14
1.6 Efectos nocivos de algunos minerales en el organismo	16
1.6.1 Asbesto	16
1.6.2 Sílice	19
1.7 Elementos químicos con actividad toxicológica más comunes presentes en el aerosol atmosférico	21
1.7.1 Bismuto	22
1.7.2 Cadmio	23
1.7.3 Cobalto	24
1.7.4 Cobre	25
1.7.5 Cromo	26
1.7.6 Mercurio	27
1.7.7 Níquel	28
1.7.8 Plomo	30
1.7.9 Vanadio	31
1.7.10 Zinc	32
2 MÉTODOS DE RECOLECCIÓN DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS	34
2.1 Clasificación de los contaminantes por el tamaño de las partículas	34
2.2 Motivos por los cuales actualmente se realiza el estudio de material particulado en su fracción inorgánica	36
2.3 Métodos de recolección de muestras en forma de material particulado	36

2.3.1	Recolección de partículas por sedimentación debido a la fuerza de gravedad	37
2.3.2	Recolección de partículas mediante un muestreador de Alto Volumen	38
2.3.3	Recolección de partículas con el impactor de cascada	39
3	TÉCNICAS ANALÍTICAS POR RAYOS X	41
3.1	Naturaleza de los rayos X	41
3.2	Espectro de rayos X de un elemento	42
3.2.1	Espectro continuo de rayos X	42
3.2.2	Espectro característico de rayos X	43
3.3	Difracción de rayos X (DRX). Método de polvos	46
3.4	Aplicación de la difracción de rayos X en el estudio de partículas inorgánicas de origen atmosférico	48
3.5	Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)	50
3.6	Aplicación de la espectrometría de fluorescencia de rayos X en el estudio de partículas inorgánicas de origen atmosférico	53
3.7	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	53
3.7.1	Interacción del haz de electrones con la materia	54
a)	Señal de rayos X	55
b)	Señal de electrones secundarios	55
c)	Señal de electrones retrodispersados	56
3.7.2	Microanálisis de rayos X	57
3.8	Aplicación de la microscopía electrónica de barrido en el estudio de partículas inorgánicas de origen atmosférico	58
3.8.1	Técnica de recubrimiento con oro	60
3.8.2	Técnica de recubrimiento con carbono	61
4	DESARROLLO EXPERIMENTAL	62
4.1	Material, reactivo y equipo utilizado	62
4.2	Lugar del estudio	63
4.2.1	Características del lugar	63
4.2.2	Muestreo	64
4.3	Caracterización de las muestras	64
4.3.1	Análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X	64

4.3.2	Caracterización de muestras por difracción de rayos X (método de polvos)	65
4.3.3	Caracterización de muestras por microscopía	66
a)	Microscopio óptico	66
b)	Microscopio electrónico de barrido	66
5	RESULTADOS	67
5.1	Espectrometría de fluorescencia de rayos X	69
5.2	Difracción de rayos X. Método de polvos	75
5.3	Microscopía	79
5.3.1	Microscopía óptica	79
a)	Tamaño de partículas	79
b)	Fotomicrografías de particulados atmosféricos	81
5.3.2	Microscopía electrónica de barrido	84
a)	Fotomicrografías de partículas y microanálisis de rayos X por dispersión de energías	84
5.4	Análisis de resultados y discusión	95
6	CONCLUSIONES	100
7	BIBLIOGRAFÍA	102

INTRODUCCIÓN

La atmósfera es un sistema complejo y dinámico compuesto de gases, vapor de agua y partículas. Por las diferentes fuentes de origen de las partículas, en la atmósfera se encuentran compuestos químicos orgánicos e inorgánicos, particulados líquidos y sólidos, cristalinos y amorfos entre otros. El análisis completo de una mezcla formada por partículas es muy complicado, por lo que es preferible estudiar los componentes por separado.

Actualmente en México se le ha dado mayor importancia a contaminantes secundarios como es el caso del ozono, cuando se ha demostrado que lo preocupante y más peligroso son las partículas suspendidas. El Índice Metropolitano de la Calidad del Aire (IMECA) utilizado en México, realiza mediciones de varios contaminantes atmosféricos, una de éstas es la medida de los particulados PM-10, fracción que corresponde a partículas con un diámetro inferior a 10 μm ; medida como la concentración por volumen de aire, sin considerár la composición química.

Debido al interés que existe actualmente en el estudio y caracterización de los distintos componentes del material particulado, (*Particulate Matter*, PM) de la atmósfera y entre la gran variedad de componentes se eligió el estudio de la fracción de compuestos de origen mineral, en particular los de índole cristalina.

En este trabajo se estudia la atmósfera de la región de Laguna Verde, Veracruz. Se realiza la identificación y caracterización de los compuestos químicos presentes en la fracción inorgánica mineral de los particulados cristalinos. Se espera que este estudio contribuya a determinar la composición atmosférica de la región, considerada como una atmósfera natural con un mínimo de contaminantes antropogénicos. Esto servirá como base de referencia o comparación, por si en el futuro se llegan a establecer fábricas o procesos industriales que pudieran contaminar el entorno atmosférico actual.

De la revisión bibliográfica, hasta el momento no se ha encontrado ningún estudio similar en esa región. Solo existe un estudio referente a los particulados desde el punto de

vista de los niveles de concentración por peso de los particulados en la atmósfera con relación a la variabilidad de las estaciones climáticas del lugar¹. Fue necesario realizar un trabajo monográfico para buscar información sobre la toxicidad de elementos químicos, fases cristalinas, concentraciones límites determinadas por las diversas dependencias de los Estados Unidos tales como: Departamento de Salud y Servicios Humanos (*Department of Health and Human Services*, DHSS), Seguridad Profesional y Administración de Salud (*Occupational Safety and Health Administration*, OSHA), Instituto Nacional para la Seguridad Profesional y Salud (*National Institute for Occupational Safety and Health*, NIOSH), Agencia Internacional para la Investigación en Cáncer (*International Agency for Research on Cancer*, IARC), Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales (*American Conference of Governmental and Industrial Hygienists*, ACGIH). En México no existe ningún reglamento relacionado con el control de la concentración de elementos químicos y especies cristalinas de particulados en la atmósfera.

El sistema de recolección de muestras más común, consiste en hacer pasar un volumen de aire en filtros adecuados. También existen otros tipos de colectores como: los de gravedad, los de filtración, los de impactación. La elección de uno u otro procedimiento de recolección de muestra depende de la información que se desea.

Para medir el tamaño de las partículas se realiza una observación microscópica directa en un microscopio estereoscópico, con una escala calibrada en los oculares. Para determinar tanto el tamaño como la composición elemental de partículas se utilizó el microscopio electrónico de barrido.

El análisis químico se realizó por rayos X: Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X, Espectroscopia de Dispersión de Energías y por Difracción de Rayos X (método de polvo). Estas técnicas no son destructivas para la muestra y permiten un análisis directo sin ningún tratamiento previo. El análisis por Fluorescencia de Rayos X y por Dispersión de Energías permite el análisis de un gran número de elementos de la Tabla Periódica. Con el análisis por Difracción de Rayos X se pueden determinar las fases cristalinas y distinguir compuestos polimorfos presentes en la muestra.

OBJETIVOS

- 1) La caracterización de las partículas atmosféricas en su fracción inorgánica para la determinación y/o estudio de:
 - a) La composición química (análisis cualitativo y semicuantitativo elemental).
 - b) Las fases cristalinas.
 - c) Tamaño de las partículas.
 - d) Micromorfología de los particulados.

- 2) Establecer una relación entre los particulados inorgánicos de origen mineral y los efectos que pudieran tener en la salud humana.

CAPÍTULO 1

TOXICOLOGÍA DE LOS PARTICULADOS ATMOSFÉRICOS

1.1 NATURALEZA DE LOS PARTICULADOS ATMOSFÉRICOS

El material particulado atmosférico se origina de fuentes naturales y antropogénicos. Las partículas atmosféricas de origen natural se encuentran: el polvo producido por tolvaneras, ceniza y vapores de distintos metales que se liberan en las erupciones volcánicas, los elementos que se producen por la erosión de las rocas y del suelo de áreas áridas, semiáridas y desérticas, la sal procedente de la desecación de la brisa marina o el polen de las plantas entre otras. Algunas actividades humanas como: la agricultura, la minería, la industria, la combustión de combustible, la construcción o la deforestación pueden extender el área geográfica de fuentes de polvo e incrementarlo en la atmósfera. Esta porción de polvo es conocida como “polvo antropogénico”. Las fuentes naturales siempre han existido mientras que las antropogénicas son causadas por las actividades humanas.

Al conjunto de partículas sólidas y de gotitas líquidas que se encuentran en suspensión en el aire que respiramos, se le ha dado el nombre de **particulado atmosférico**, o polvo atmosférico cuando no se consideran a las gotitas líquidas.

Se define a una **partícula** como cualquier dispersión de materia, sólido o líquido en que los agregados individuales son más grandes que las moléculas individuales pequeñas; con un diámetro aproximado entre $0.0002 \mu\text{m}$ y $500 \mu\text{m}^2$.

Los compuestos inorgánicos de origen mineral forman partículas cristalinas y amorfas, se presentan en forma de fibras, aglomerados o granos aislados, puros o en mezclas de partículas de varias composiciones; entran a la atmósfera por el levantamiento del viento y constituyen una fuente natural de contaminación atmosférica.

1.2 TOXICOLOGÍA DE PARTICULADOS CRISTALINOS EN LA ATMÓSFERA

El material particulado atmosférico muestra efectos adversos a la salud humana (alteración en el sistema de defensa del cuerpo, daño en pulmón, muerte prematura, cáncer, irritación en la piel, alergias, etcétera) y al medio ambiente. La deposición en los vegetales puede interferir con los procesos biológicos, especialmente el hollín, afecta adversamente al crecimiento de las plantas, reduciendo la energía luminosa disponible para la fotosíntesis a través de un ennegrecimiento de las hojas. Cuando se encuentran en grandes cantidades disminuyen la visibilidad ocasionando accidentes de tránsito; los problemas en salud son lo más importante, sin restarle importancia a los otros daños que ocasiona.

Hay evidencias epidemiológicas que asocian el aumento de la contaminación del aire por partículas y la incidencia de efectos adversos a la salud en los seres humanos³. Estas asociaciones se han demostrado principalmente para las partículas con diámetro aerodinámico menor a 50 μm (Partículas Suspendedas Totales, PST) y para las partículas más pequeñas que 10 μm (PM-10).

El comportamiento de las partículas tanto en la atmósfera como en el aparato respiratorio, depende de sus propiedades físicas y químicas. El tamaño de la partícula es la característica física más importante, para determinar la toxicidad cuando se estudian los efectos de los contaminantes en la salud humana. El efecto tóxico producido por las partículas respirables en el aparato respiratorio se debe a que las partículas de más de 10 μm se retienen básicamente en el epitelio nasal, faringe y cavidad oral con lo que se bloquean mecanismos de defensas como la limpieza mucociliar; mientras que las partículas menores de 10 μm de la llamada fracción respirable, por su tamaño pueden llegar hasta la parte alveolar del aparato respiratorio y las partículas más pequeñas (1.0 μm o menos) penetran hasta el espacio alveolar y allí, ya sean ellas o los agentes xenobióticos (adsorción o absorción de sustancias volátiles o gases, que pueden tener las partículas) se transportan al pulmón y empiezan a actuar^{4, 5}. Aquellas partículas con dimensiones de aproximadamente 0.1 μm o menores son depositadas en el tracto respiratorio donde pueden llegar hasta los alvéolos pulmonares y de ahí pasar directamente a la sangre⁶.

Las partículas finas son potencialmente las más peligrosas porque su pequeño tamaño les permite penetrar en los pulmones donde son retenidas y, con el tiempo, producir alteraciones tales como la fibrosis pulmonar, proceso que vuelve rígido al pulmón (de naturaleza elástica) y dificulta la respiración entre otras complicaciones.

El cuerpo humano posee una serie de defensas mecánicas, para impedir que estas sustancias penetren en el organismo y sean absorbidas y/o ingeridas. La distribución del tamaño de las partículas en el aire inhalado o ingerido se van reteniendo en diferentes partes del sistema respiratorio. Aquellas partículas cuyo diámetro es superior a las 10 μm , quedan bloqueadas por los vellos de la nariz, aunque algunas pueden ser expelidas directamente desde el cuerpo utilizando mecanismos de limpieza; estornudando, expectorando o soplando por la nariz. Las partículas con un diámetro entre 5 a 10 μm tienden a depositarse en la región nasofaringotraqueal y las partículas de dimensiones aún más pequeñas son detenidas por la mucosa y la vellosidad que recubre el sistema respiratorio, así como por los cilios que éste posee en toda su extensión, impidiendo que los polvos lleguen a los pulmones. (figura 1)

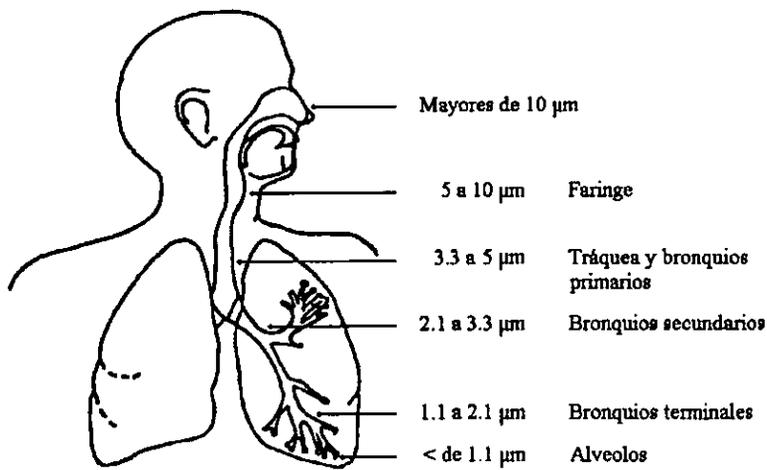


Figura 1. Representación esquemática de la retención de las partículas en el organismo.

Las partículas también pueden entrar en el organismo humano al introducirse en la piel de las áreas expuestas (cara, cuello, manos, etcétera) provocan prurito, que desaparece al extraerse las fibras; pero las fibras que permanecen dentro de ella o las que pueden alcanzar el tejido celular subcutáneo ocasionan la formación de callosidades y nódulos, los cuales pueden ser fácilmente extirpados.

A las partículas, algunas veces, especialmente en relación con los ambientes de trabajos y en ausencia de un análisis específico sobre su composición química, se les aplica la denominación de “particulado inerte”; en realidad, la mayor parte de los componentes del particulado, ya sean inorgánicos u orgánicos, son sustancias extrañas al organismo y por esta razón, son potencialmente nocivas.

La inhalación de polvos inorgánicos se ha relacionado directamente con alteraciones pulmonares como el enfisema; las concentraciones de aluminio y sílice se incrementan con el consumo de tabaco y se ha encontrado una correlación directamente proporcional entre estas dos variables y la gravedad del enfisema^{7, 8}.

El riesgo potencial de una sustancia depende de la probabilidad de que una cantidad dañina pueda alcanzar un objetivo vulnerable dentro de los tejidos del cuerpo. Su toxicidad depende del camino que siga durante la entrada al cuerpo: una cantidad que sería perjudicial para los pulmones si se inhalara, puede ser inocua si se ingiere. Hasta cierto punto, el cuerpo puede resistir los ataques de sustancias tóxicas.

Una sustancia puede revelar propiedades tóxicas nuevas o muy incrementadas, en presencia de otras sustancias. Ciertos contaminantes son mucho más perniciosos cuando se combinan que cuando actúan por separado.

1.3 CRITERIOS ACTUALES PARA LA DESIGNACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO

La contaminación del aire y la necesidad de una legislación para proteger la salud humana y al medio ambiente no es un fenómeno moderno. Por lo que agencias gubernamentales de diferentes países han fijado los límites estimados y las guías para la concentración de varias fracciones de tamaños del material particulado suspendido⁹.

Hacia 1971 en Estados Unidos se estandarizaron los términos para partículas suspendidas como el de "Particulados Suspendidos Totales" (PST) para las partículas que quedaban suspendidas en la atmósfera, con diámetro aerodinámico menor a 50 μm . La norma tuvo una nueva evaluación en 1978 de donde surgieron los criterios a utilizar en documentos y se resumieron los conocimientos existentes en emisiones de partículas, tamaño y composición química, procesos de formación de la partícula, propiedades de la inhalación, métodos de medida y efectos en la salud^{10, 11}.

En 1987 la norma para la materia de PST se modificó para incluir solamente partículas con un diámetro aerodinámico menor o igual a 10 μm y se le asignó como partículas "PM-10". La Agencia de Protección Ambiental (*Environmental Protection Agency*, EPA) establece que los límites de concentraciones de partículas PM-10 en el ambiente atmosférico no deben exceder 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en un promedio de 24 horas y 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para un promedio aritmético anual.

En 1997 se agregó la norma PM-2.5 para partículas con un diámetro aerodinámico menor a 2.5 μm . Los límites de concentración para este tipo de partículas, la EPA ha establecido un promedio máximo durante 24 horas de 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para un promedio aritmético anual^{12, 13}.

Actualmente en México se adopta la norma para partículas PM-10, todavía no existe una norma mexicana para partículas PM-2.5.

Los estándares PST tienen una muy pobre definición toxicológica al no detallar la composición química de los particulados atmosféricos. La fracción PM-10 tiene que ser definida únicamente desde el punto de vista fisiológico y representa la “fracción de partículas torácica” o “fracción de partículas respirable”. Tanto la fracción PST como las PM-10 no pueden definir de una manera adecuada y eficiente el riesgo que pueden representar para la salud los contaminantes particulados suspendidos en el aire.

1.4 EFECTOS BIOLÓGICOS CAUSADOS POR PARTÍCULAS

Estudios epidemiológicos recientes en Estados Unidos y en Europa han reportado la asociación entre la concentración de las partículas inhalables (PM-10) y el incremento diario de mortalidad. Sin embargo, la fracción de particulados ambientales PM-10 consiste de dos fracciones: gruesa (PM-10) y fina (< de PM-2.5), pero especialmente la fracción fina es la principal responsable de producir una alta incidencia de cáncer en pulmón, alteraciones mutagénicas y carcinogénicas. Los efectos producidos en la salud son más intensos en niños, ancianos y personas vulnerables siendo los responsables de provocar efectos adversos a la salud, lo cual causa un incremento en la morbilidad y en la mortalidad.

En la mayoría de los artículos publicados, la concentración del aerosol total (PST) y la fracción PM-10 están correlacionados con efectos observados en la salud. La composición química detallada de los PST y PM-10 no está considerada. La mayor parte de estas partículas están constituidas por mezclas de compuestos químicos de diferentes fuentes de origen. Algunas pueden presentar anisotropía en su composición química, es decir diferencia en su composición entre la superficie y el interior del cuerpo de la partícula, además muchas de ellas pueden formar aglomerados. La superficie de las partículas puede absorber o adsorber gases tóxicos o sustancias volátiles¹⁴.

En la fracción PM-2.5 predominan metales como V, Cr, Mn, Zn, Se, Pb, Ni, Cd, Pt, Pd, etcétera.. Además de que nitratos, sulfatos, carbón inorgánico y orgánico y sales de amonio

son las especies más abundantes en su composición¹⁵. Las especies presentes tanto en su superficie como en su interior pueden ser bioquímicamente activas.

Las evidencias epidemiológicas exhiben una fuerte relación en la concentración de partículas inhaladas con diámetro aerodinámico menor de 10 μm y especialmente para las partículas finas menores de 2.5 μm con las enfermedades respiratorias, tales como ataque de asma bronquial, disminución de las funciones respiratoria, cardiovascular y la muerte. Los efectos en la salud usualmente dependen de la cantidad de material particulado retenido en varios sitios del tracto respiratorio. La respuesta a la exposición es por lo tanto la base común para los estudios de los efectos a la salud.

Las evidencias experimentales de los efectos biológicos causados por partículas depositadas se basan relativamente en las cantidades altas. Estos efectos se deben a ciertas especies químicas contenidas en la misma partícula o en la superficie de la partícula. En los metales de transición se han observado que producen inflamación en los tejidos. Otra causa de alteración es la acidificación de las partículas o la alteración de su superficie durante el transporte mucociliar y por las funciones del macrófago alveolar. Especialmente las partículas ultrafinas (PM-0.1) pueden estar localizadas en los tejidos pulmonares e intersticiales y parecen tener un enorme potencial inflamatorio, lo cual obviamente está relacionado con el número de partículas. El edema pulmonar, el aumento agudo en la infección respiratoria, la irritación crónica respiratoria y la arritmia cardíaca pueden estar relacionados indirectamente a implicaciones de partículas depositadas. El epitelio del tracto respiratorio es el mayor blanco de las partículas ambientales y el cáncer de pulmón en el hombre es el más común, así como el carcinoma broncogénico.

Las alteraciones pulmonares como la fibrosis pulmonar, la inflamación crónica de las paredes alveolares y sus intersticios (membrana de intercambio gaseoso) con los capilares sanguíneos acaban produciendo degeneración y sustitución con tejido fibroso. La disminución de la capacidad de oxigenación en extensas zonas pulmonares producidas por la inhalación crónica de polvos inorgánicos se denomina pneumoniosis y los efectos producidos han sido ampliamente estudiados, principalmente con personas que han estado expuestas por mucho

tiempo⁸. Las partículas de este tipo afectan principalmente a los pulmones de un modo más directo, así como al sistema linfático y al bazo presentando nódulos silicóticos. El contacto directo de las partículas puede afectar a las fosas nasales, mucosa, faringe, entre otras, provocando alteraciones en fluidos biológicos, inducción de daños en el ADN y varias alteraciones cromosómicas^{16, 17, 18}.

Es generalmente reconocido que la inhalación de minerales puede iniciar muchas respuestas, incluyendo la formación de cuerpos ferruginosos (cristales extraños), fibrosis e inmediatamente después, carcinogénesis.

Considerando la exposición constante del hombre a los contaminantes, son de especial importancia las partículas respirables e inhalables por su larga permanencia en la atmósfera.

1.5 PROPIEDADES IMPORTANTES DE LOS MINERALES EN RELACIÓN CON SU TOXICIDAD

Los contaminantes minerales son clasificados, en el medio ambiente, como fibras o partículas de compuestos inorgánicos cristalinos, ejerciendo sus efectos potencialmente dañinos en estas formas. Las propiedades físicas, la superficie química de las fibras o las partículas pueden tener un importante papel en la interacción entre los minerales y el material biológico. La manera en la cual se relacionan con el medio ambiente está dada por dos características que definen a una especie mineral como son: la estructura y una composición química definida. Estas propiedades determinan cómo un mineral interactúa con el medio ambiente. Por ejemplo, las partículas de cuarzo pueden ser muy resistentes en la intemperie, a diferencia de las partículas de calcita que rápidamente se disocian por la humedad del medio ambiente. Otros contaminantes, son los iones metálicos liberados por los minerales, con gran efecto tóxico.

Los sólidos pueden ser divididos en dos categorías basadas en sus propiedades de periodicidad traslacional: cristalinos y no cristalinos (amorfos). La cristalinidad parece ser un

factor importante en la relación toxicidad-carcinogenesis, como por ejemplo la alta reactividad de algunos tipos de sílice cristalina en comparación con la no cristalina. Varios polimorfos de sílice cristalina exhiben notables diferencias en el potencial patogénico relacionado con las diferencias en su estructura presentando diferentes efectos biológicos, algunos inertes y otros muy tóxicos. Al parecer cuanto más ordenada es la estructura cristalina de un mineral, la respuesta biológica es más drástica cuando se está en contacto.

El tamaño y la forma de la partícula son considerados universalmente como factores de importancia patogénica. En el caso de una partícula mineral, contribuyen a la toxicidad: la estructura, la composición química, el tamaño, la forma y carga eléctrica, la aspereza en la superficie, la exposición de los planos del cristal, la solubilidad de la partícula y varias superficies funcionales. Algunas de estas propiedades tienen un efecto tóxico y carcinogénico con respecto a procesos biológicos. Los mecanismos por los cuales el tamaño y la forma pueden influir en la toxicidad y en la carcinogenesis, dependen del destino de la partícula, área superficial disponible para interactuar con la célula para tener interacciones partícula-célula, así como de sitios reactivos y éstos finalmente pueden conducir a una enfermedad¹⁹.

En la etapa inicial de la respuesta patogénica, la superficie de un mineral está relacionada principalmente con el fenómeno de adsorción e interacción partícula-célula. Estas interacciones consisten, desde interacciones indirectas entre la superficie de un mineral y el fluido extracelular o intracelular (incluyendo fluidos asociados con fagosomas y/o lisosomas) hasta interacciones directas entre una superficie mineral y célula-superficie receptor u otros componentes de la membrana celular.

La adsorción puede ser la causa de la toxicidad o puede inhibir respuestas adversas por el bloqueo en interacciones directas entre la superficie de la partícula y la membrana celular. La adsorción xenobiótica (cationes metálicos, sustancias químicas y biológicas "absorbidas" por las partículas de polvo) por inhalación puede transformar la partícula dentro de un portador carcinogénico en el pulmón donde puede actuar sinérgicamente con la misma partícula²⁰.

1.6 EFECTOS NOCIVOS DE ALGUNOS MINERALES EN EL ORGANISMO

A excepción de unas cuantas especies específicas tales como los asbestos, las partículas minerales no son generalmente consideradas como carcinogénicas. Sin embargo, existen muchas partículas minerales que pueden jugar un papel importante en el inicio de cáncer de pulmón y son conocidas como carcinogénicas. Epidemiológicamente algunos estudios han establecido una asociación entre el cáncer de pulmón y la concentración de partículas contaminantes del aire.

En las primeras investigaciones de minerales asociados con la inducción de una patogénesis, se conocieron las características fisicoquímicas por las cuales algunos minerales son tóxicos o carcinogénicos. Esto, asociado a las propiedades mineralógicas en procesos biológicos. Los minerales con una actividad biológica que se han investigado es impresionante: asbestos, olivina, caolin, micas, talco, varios polimorfos de sílice, rutilo, mulita, compuestos de calcio (oxalato u óxido), varias formas de aluminio [bohemia (γ - AlOOH), corundum (α - Al_2O_3), hematita (γ - Al_2O_3) y berlonita (AlPO_4)], óxidos de hierro e hidróxidos [goethita (α - FeOOH) y lepidocrocita (γ - FeOOH)] están entre los más importantes²¹. Se sabe que una exposición prolongada a polvos de CaCO_3 , CaSO_4 , Fe, Sn y Sb, causa una pneumoniosis benigna (no cancerosa). Los polvos de asbesto y sílice son los más dañinos a la salud, sin restarle importancia a los demás contaminantes de origen mineral.

1.6.1 Asbesto

Nombre común de varios minerales que se presentan en forma de agregados fibrosos, que se encuentran en forma natural en suelos y rocas de algunas áreas. Es un compuesto de silicato fibroso formado por un armazón de átomos de silicio y oxígeno, con intercalaciones de metales como el sodio, el magnesio, el aluminio, el hierro, etcétera. Esta clase de silicatos fibrosos también se le conoce con el nombre de amianto. En algunos de ellos, la estructura es tal que los estratos de moléculas se encuentran a manera de cilindros; de este modo se forman

pequeñas fibras cuyo diámetro es de unas 20 a 30 millonésima de milímetro, que se unen entre sí en agregados de mayor tamaño.

De la gran variedad de minerales conocidas como asbesto, solo cuatro tienen importancia comercial. Por sus características físicas se pueden agrupar en:

a) Serpentina.- Con fórmula $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, se encuentra en dos formas distintas crisotilo y antigorita. El crisotilo (asbesto blanco o amianto), es el asbesto más abundante, consiste en láminas paralelas de brucita $[Mg(OH)_2]$ y sílice $[SiO_4]^{4-}$ los cuales se unen para adoptar una forma tubular en donde la brucita forma la capa externa. Las fibras son rizadas en forma de rollos alargados. Las fibras que forman son flexibles, ligeras, elásticas y pueden ser tejidas. Las fibras de crisotilo se rompen fácilmente en solución, lo que puede ser importante en su actividad biológica.

b) Anfíboles.- Estos minerales tienen muchas sustituciones isomorficas. La fórmula característica general es $X_{2-3} Y_5 Z_8 O_{22} (OH)_2$, donde X puede ser Na^+ , Ca^{2+} o K^+ , Y: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} o Ti^{4+} ; y Z: Si^{4+} o Al^{3+} ; el hidroxilo puede sustituirse parcialmente por O^{2-} , F^- o Cl^- . Hay distintas variedades: crocidolita (asbesto azul), amosita (asbesto ámbar) y antofilita (asbesto blanco). Las fibras de los anfíboles son rectas.

Las fibras del segundo grupo son las que presentan un mayor peligro para la salud. Las fibras de los anfíboles tienen aéreas de sección transversal más pequeñas por lo que penetran más profundamente y eficientemente dentro de los bronquiolos respiratorios²². Las fibras de crocidolita son una de las variedades que debe ser eliminada en todas las posibles aplicaciones.

Las características químicas y físicas de los asbestos han propiciado su uso en numerosos sectores industriales y tecnológicos. Algunas de sus propiedades físicas han contribuido a que se utilicen para fabricar tejidos aislantes y refractarios del calor. Se han empleado en confeccionar trajes de bombero y recubrimientos de frenos, entre otras aplicaciones.

Las fibras de asbesto entran el cuerpo por la inhalación o ingestión de partículas de aire y llegan a ser incluidas en los tejidos de los sistemas respiratorio o digestivo; aunque algunas de estas fibras pueden atravesar la piel. Las pequeñas fibras de este mineral, si son inhaladas, pueden llegar hasta los pulmones y provocar diminutas heridas que a veces dejan cicatrices y forman quistes cuando se adhieren al tejido pulmonar; estas zonas de tejido lesionado pueden degenerarse en formas de tumores. Esta enfermedad se conoce con el nombre de asbestosis. La exposición de altos niveles de partículas de asbesto puede causar incapacidad de los órganos expuestos o enfermedades fatales como: fibrosis pulmonar, carcinoma broncogénico, cáncer de pulmón y mesotelioma maligno (un tumor canceroso que se extiende rápidamente en la superficie de las células de las membranas de los alrededores del pulmón y otros órganos internos), así como cáncer gastrointestinal. Estas enfermedades no se desarrollan inmediatamente, sino que tienen que pasar muchos años.

Las partículas de asbesto inhaladas quedan retenidas en los pulmones y no son eliminadas de forma eficaz por la acción limpiadora normal del sistema inmune. Los cristales desencadenan una reacción irritante en los tejidos y se produce una red de tejido fibroso fino, lo que se conoce como fibrosis intersticial difusa. Así como una marcada acción hemolítica causada principalmente por las fibras de crisotilo, en comparación con otras diversas formas de asbesto: crocidolita, amosita, tremolita y antofilita que poseen una insignificante propiedad hemolítica, siendo además más fibrogénico^{23, 24}.

El primer síntoma de la asbestosis es el acortamiento de la respiración, que con el paso del tiempo aparece con esfuerzos físicos cada vez menores. Desafortunadamente, no existe un tratamiento eficaz y por lo general la enfermedad acorta la vida. Las investigaciones han demostrado que el asbesto y el humo del cigarro presentan reacciones sinérgicas por lo que las personas con asbestosis presentan un riesgo elevado de desarrollar cáncer de pulmón, en especial si son fumadoras de cigarrillos; en éstas la aparición de los síntomas es más pronunciada en comparación con las personas no fumadoras.

Para que los efectos alcancen esta gravedad es preciso que hayan habido exposiciones prolongadas a ambientes que contengan una alta concentración de fibras de asbestos en el aire;

en la práctica, los únicos casos documentados se refieren a trabajadores que han estado en contacto con esta sustancia de manera sistemática. En las áreas urbanas no se encuentran, normalmente, más que unas pocas fibras por metro cúbico; sin embargo, se debe tener presente que la acción de los asbestos es acumulativa e irreversible, es decir, los eventos únicos y aun de poca envergadura, se va sumando día tras día.

Los peligros de la inhalación del polvo del asbesto sólo se detectaron después de que muchos trabajadores sufrieron la exposición durante años. Esto fue debido a que los cambios pulmonares son muy lentos y los síntomas aparecen entre 20 y 30 años después de iniciada la exposición²⁵.

El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) ha determinado que el asbesto es carcinógeno y se ha prohibido el uso del asbesto en algunas de sus aplicaciones clásicas. La Seguridad Profesional y Administración de Salud (OSHA) ha determinado que los límites de exposición permisibles para el asbesto en los lugares de trabajo debe ser 0.1 fibras/cm³ de aire durante un periodo de 8 horas de trabajo²⁶.

Hoy no existen alternativas totalmente satisfactorias para el asbesto en muchas de sus aplicaciones; sin embargo, debido a los riesgos que para la salud plantea su uso, se ha acelerado la investigación para encontrar materiales que lo sustituyan.

1.6.2 Sílice

La sílice es un óxido de silicio (SiO₂) que tiene diversos polimorfos (de las formas cristalinas: cristobalita, tridimita, coesita, stishovita y melanoflogita y en la forma amorfa se encuentra el ópalo) que poseen diferentes potenciales biológicos cada uno de ellos. De los diferentes polimorfos de sílice, el más importante es el cuarzo, este es uno de los minerales más comunes en la corteza terrestre; en consecuencia un gran número de personas están expuestas a los polvos de cuarzo. Está distribuido por todo el mundo como componente de rocas o en forma de depósitos puros. El cuarzo forma vetas y nódulos en rocas sedimentarias, sobre todo en calizas. El dióxido de silicio es el componente principal de la arena.

Las rocas de cristal puro se utilizan en equipos ópticos y electrónicos. Como arena, el cuarzo se utiliza con profusión en la fabricación de vidrio y de ladrillos de sílice. El cuarzo en polvo se usa para hacer porcelana, papel de lija y relleno de madera, entre otras aplicaciones.

El cuarzo es considerado como un compuesto químicamente inerte, reacciona únicamente con el ácido fluorhídrico (HF) y el ácido fosfórico (H_3PO_4) así como en solución fuertemente básica, sin embargo reacciona al contacto con los revestimientos del pulmón iniciando el desarrollo de tejidos fibrosos por razones desconocidas. De igual manera la cristobalita es considerada químicamente inerte con reactividad similar a la del cuarzo.

La inhalación de partículas finas de cuarzo y otras formas de sílice puede acumularse en los pulmones y causar la formación de nódulos localizados de tejido cicatrizado (fibrosis) lo cual reduce la función respiratoria de los pulmones. Esta enfermedad es llamada silicosis y tiene un prolongado periodo de latencia de avance antes de que los síntomas sean reconocidos. La inhalación de polvo de cuarzo, que es mucho más fibrogénico en comparación con otros minerales, ocasiona fibrosis pulmonar. La actividad fibrogénica de diferentes sustancias esta relacionada con su capacidad de destruir las células fagocitos.

El polvo de sílice al estar en contacto con las células rojas de la sangre tienen una actividad hemolítica así como en cierta circunstancia algunos compuestos de sílice (ácido silícico coloidal y ciertos silicatos poliméricos solubles) sensibilizan las células rojas de la sangre hasta producir la ruptura de las mismas²⁷.

La silicosis es una enfermedad de los pulmones causado por la inhalación prolongada de polvo de uno o más de los diversos polimorfos de sílice. Se caracteriza por el desarrollo de una fibrosis progresiva alrededor de las diminutas partículas de sílice que se depositan en los pulmones. Pueden además ocasionar lesiones peribronqueales y perivasculares que son muy comunes y así como complicaciones intersticiales. Estas lesiones son frecuentemente acompañadas por una disminución en las funciones pulmonares. La silicosis está frecuentemente asociadas con el desarrollo de enfisema, así como con otras infecciones tales

como bronquitis pero pueden ocurrir complicaciones tales como tuberculosis o bien numerosos efectos sistemáticos.

Después de algunos años de exposición prolongada, la manifestación clínica de la enfermedad es la disnea. La enfermedad al principio es leve, progresa con lentitud pero de manera implacable, incluso después de haber cesado la exposición al agente desencadenante.

De los diferentes polimorfos de la sílice, la cristobalita, que es la segunda forma cristalina más común de SiO_2 , y la tridimita, son las variedades cristalinas más tóxicas que el cuarzo, ésta última es muy raro que se encuentre en forma pura. La toxicidad de la tridimita es debida a la gran similitud en su estructura y propiedades químicas con la cristobalita.

Los niveles de exposición máximos permisibles establecidos por la Seguridad Profesional y Administración de Salud (OSHA) y el Instituto Nacional para la Seguridad Profesional y Salud (NIOSH) para SiO_2 son: los niveles de cuarzo en la atmósfera de los lugares de trabajo son de 5% de partículas respirables o 0.100 mg/m^3 durante un periodo de 8 horas de trabajo. El nivel de exposición límite permisible para la cristobalita corresponde a la mitad del límite establecido para el cuarzo o sea 0.050 mg/m^3 ²⁸.

1.7 ELEMENTOS QUÍMICOS CON ACTIVIDAD TOXICOLÓGICA MÁS COMUNES PRESENTES EN EL AEROSOL ATMOSFÉRICO

La toxicidad de un elemento químico depende de la capacidad de afectar alguna actividad biológica. Los elementos tóxicos tienden a dañar estructuras biológicas y alterar estructuras quizás irreparables cuyos efectos llevan a la pérdida de función, la deformidad o a la muerte.

La toxicidad de un elemento esta asociada con sus propiedades físicas y químicas, las cuales difieren según su posición en la tabla periódica. Es difícil asociar la toxicidad de un elemento dado con su grupo en la tabla periódica, pero la toxicidad puede relacionarse a su

posición en el periodo. Las propiedades fisicoquímicas involucradas en la toxicidad de un elemento son²⁹:

- a) El carácter electroquímico y el estado de oxidación del elemento.
- b) El tamaño de la partícula del elemento o de sus compuestos, sobre todo en la toxicidad por inhalación.
- c) La solubilidad y estabilidad del elemento o de sus compuestos en los fluidos biológicos, en tejidos del cuerpo y el grado de la hidratación de los iones formados.

Existe una relación entre la toxicidad de los metales y la periodicidad de elementos en la tabla periódica. La toxicidad se incrementa directamente al incrementar el número atómico y disminuir la electronegatividad. La toxicidad disminuye con la estabilidad de la configuración electrónica; sin embargo, esto no puede extenderse a todos los elementos. Los elementos químicos presentan diversos grados de toxicidad según el estado de oxidación en que se encuentran. Además en cada grupo, la solubilidad acuosa de las sales metálicas disminuye con el incremento del número atómico y el periodo sucesivo.

En nuestro cuerpo los elementos sólo están en cantidades mínima pero, como son tan esenciales, cuando escasean producen un deterioro de función por lo que hay que reponerlos de inmediato. Algunos elementos en ciertas concentraciones pueden ser inertes o inocuos, sin algún efecto evidente. Pero a concentraciones altas la mayoría de las sustancias o elementos son tóxicos. A continuación se mencionan la toxicidad de algunos elementos químicos que se encuentran en el aerosol atmosférico^{26, 30, 31}.

1.7.1 Bismuto

El bismuto es un elemento que se encuentra naturalmente en combinación con otros elementos como en los minerales de bismutinita (Bi_2S_3) que normalmente contiene Cu o Fe y en la bismita (Bi_2O_3). También se encuentra en menas que contienen plomo, cobre, estaño, plata y oro; aunque la mayor parte del bismuto industrial se obtiene como subproducto de la

refinación del plomo. Así mismo el bismuto está presente en pequeñas concentraciones en el agua de mar ($0.08 \mu\text{mol/L}$).

Se ha encontrado que el bismuto causa daños por toxicidad en las personas que trabajan en la industria dónde se emplea el bismuto y durante la obtención del bismuto metálico o cualquiera de sus compuestos, aunque ningún compuesto de bismuto puede etiquetarse como tóxico. La toxicidad del bismuto depende de los compuestos con las que va acompañado y cuando se aplica en grandes cantidades en inyección parenteral o por vía oral, así como en aplicaciones cutáneas. Aunque se ha descrito la posible toxicidad de algunas cremas de aplicación tópica que contiene bismuto, no se ha demostrado convincentemente dicha toxicidad.

Para el aire de los lugares de trabajo, los únicos límites recomendados para el bismuto son para el telurido de bismuto puro (Bi_2Te_3) y un telurido “dopado” con Se y SnTe. El límite permisible recomendado por la Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH) para el Bi_2Te_3 puro es de 10 mg/m^3 y 5 mg/m^3 para el telurido dopado. La determinación de estos límites esta basado en estudios en inhalación diaria en animales durante un año.

1.7.2 Cadmio

El cadmio es un elemento que se encuentra en la corteza terrestre, los suelos y las rocas, incluso en el carbón. Usualmente se halla como un mineral combinado con otros elementos tales como el oxígeno (óxidos de cadmio), el cloro (cloruro de cadmio) o el azufre (sulfato, sulfito y sulfuro de cadmio). El cadmio sólo existe como componente principal de un mineral, la greenockita (CdS), que muy raramente se le encuentra.

Las partículas de cadmio que entran al aire pueden provenir de la minería, la industria y del carbón en combustión. Estas partículas suspendidas en el aire pueden viajar grandes distancias antes de caer a la tierra o al agua.

La exposición prolongada a niveles bajos de cadmio presente en el aire, la comida o el agua causa daños en el pulmón, los riñones así como fragilidad en los huesos.

El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHSS) ha determinado que el cadmio y ciertos compuestos de cadmio pueden ser carcinógenos. Los límites establecidos para el cadmio son los siguientes: la Seguridad Profesional y Administración de Salud (OSHA) fijó los límites de cadmio presente en el aire a $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, como emanaciones de cadmio y a $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como polvo de cadmio, el Instituto Nacional para la Seguridad Profesional y Salud (NIOSH) recomienda que los obreros respiren la mínima cantidad de cadmio que sea posible.

1.7.3 Cobalto

El cobalto es un elemento que se encuentra de forma natural en la corteza terrestre. Esta presente en muchas formas químicas: como arseniuro de cobalto (CoAs_2) conocido como esmaltita, como sulfoarseniuro de cobalto (CoAsS) también llamado cobaltina y como arseniato hidratado de cobalto ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) conocido como eritrita.

Algunas de las fuentes naturales importantes del cobalto en el medio ambiente están en el suelo, el polvo y en el agua del mar. La exposición a niveles altos de cobalto causa efectos dañinos en los pulmones, incluyendo asma, neumonía y jadeos; estos daños se han encontrado en obreros que han respirado altos niveles de cobalto presente en el aire.

En 1960, algunas cervecerías añadieron compuestos de cobalto a la cerveza con el fin de estabilizar la espuma. Las personas que bebieron grandes cantidades de esta cerveza experimentaron náusea, vomito y efectos serios en el corazón. Sin embargo no se vieron efectos en el corazón en personas con anemia o mujeres embarazadas tratadas con derivados de cobalto. La Agencia Internacional para la Investigación en Cáncer (IARC) determinó que el cobalto es un posible carcinógeno para los seres humanos.

Los límites establecidos para el cobalto son los siguientes: la Seguridad Profesional y Administración de Salud (OSHA) fijó una exposición límite de 0.1 mg/m^3 para el cobalto en el aire de los lugares de trabajo, en un día de trabajo de 8 horas, la Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH) recomendó una exposición ocupacional de 0.02 mg/m^3 , para el cobalto durante un periodo de trabajo de 8 horas, el Instituto Nacional para la Seguridad Profesional y Salud (NIOSH) recomendó una exposición ocupacional de 0.05 mg/m^3 , para el cobalto durante un periodo de trabajo de 8 horas.

1.7.4 Cobre

El cobre está extensamente distribuido en la naturaleza y se encuentra en diversos minerales, como: calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), enargita (Cu_3AsS_4), atacamita ($\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$), azurita ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) y en la malaquita ($\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$).

El cobre tiene una gran variedad de aplicaciones por sus propiedades, como son su elevada conductividad del calor y electricidad, la resistencia a la corrosión, así como su maleabilidad y ductilidad. Se utiliza en la fabricación de utensilios de cocina, en objetos ornamentales, como conductor térmico y eléctrico, en procesos industriales como la galvanoplastia, en la industria textil y como catalizador.

Las fuentes de la emisión de contaminantes de cobre en el aire ambiental es debido a los procesos metalúrgico. Las concentraciones altas de óxidos de cobre también pueden ser el resultado de soldaduras, en pintura que contiene cobre, etcétera.

La administración oral de cobre cerca de 15 mg causa náusea, vomito, diarrea y calambre intestinal. Este último es causado por el daño en el sistema gastrointestinal. El cobre en polvo, humos o en forma de rocío causa congestión en la membrana nasal. Daños en los tejidos pulmonares se han reportado por la intoxicación severa después de la exposición a los rocíos de sulfatos de cobre. La exposición a polvos de cobre causa decoloración en la piel. La alergia debido al contacto con el cobre es muy rara. En los casos severos de intoxicación,

puede causar anemia hemofílica, dañar el hígado y alterar las funciones del riñón causando ictericia y cirrosis e incluso la muerte.

Existen pocos casos reportados de enfermos debido a la exposición al cobre y sus compuestos en la industria, por lo que se sugiere que el cobre no sea una sustancia particularmente tóxica. No obstante, si se expone a concentraciones altas del metal en cualquiera de sus formas, se pueden producir efectos indeseables en la salud.

La Seguridad Profesional y la Administración de Salud (OSHA) han adoptado la norma para la exposición al cobre en el aire de los lugares de trabajo. Para un tiempo promedio de 8 horas la exposición diaria a polvos de cobre, el límite es de 1.0 mg/m^3 en el aire. Para los humos de cobre es de 0.2 mg/m^3 . No se ha demostrado que los niveles atmosféricos de cobre sean un riesgo para la salud humana.

1.7.5 Cromo

El cromo es un elemento que se encuentra de forma natural en las rocas, suelos, plantas y en el polvo volcánico. La principal fuente de cromo es la cromita (FeCr_2O_4). El cromo tiene tres principales estados de oxidación: cromo (0), cromo (III) y cromo (VI). El cromo (0) no se encuentra en forma natural, el cromo (III) se encuentra en forma natural en el medio ambiente y es un nutrimento esencial en nuestra dieta y el cromo (VI) se encuentra muy raramente.

Algunas de las formas en la que se puede tener contacto con el cromo son:

- a) Respirar aire contaminado en los lugares de trabajo.
- b) Respirar aire contaminado, ingerir agua o comida cerca de sitios de desechos o industrias donde se utiliza cromo.

Todas las forma de cromo en niveles altos pueden ser tóxicas, pero el cromo (VI) es más tóxico que el cromo (III). El respirar aire con altos niveles de cromo (VI) puede causar daños e irritar a la nariz (hemorragia o comezón) y los pulmones. Ingerir cantidades muy

grandes de cromo pueden causar úlcera en el estómago, convulsiones, daños en el hígado y en el riñón e incluso provocar la muerte.

El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHSS) ha determinado que ciertos compuestos de cromo (VI) son carcinógenos. Esto se basa en estudios que demostraron el aumento de cáncer de pulmón en obreros que se expusieron a cromo por largo tiempo. Estudios con animales también indican que el cromo (VI) es un carcinógeno. No se tienen datos para determinar si el cromo (0) o el cromo (III) son carcinógenos.

Los límites establecidos para el cromo son los siguientes: la Seguridad Profesional y Administración de Salud (OSHA) fijó una exposición límite de $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el cromo presente en el aire de los lugares de trabajo, en un día de trabajo de 8 horas. Esto es válido para el cromo soluble en agua [cromo (III)] y sales de cromo [cromo (II)] y $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para cromo metálico [cromo (0)] así como las sales insolubles. El Instituto Nacional para la Seguridad Profesional y Salud (NIOSH) recomienda una exposición límite de $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para cromo (0), cromo (II) y cromo (III) para un día de trabajo de 10 horas. Considera que todos los compuestos de cromo (VI) pueden ser potencialmente carcinogénicos y recomienda una exposición límite de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para un periodo de trabajo de 8 horas.

1.7.6 Mercurio

Se encuentra en estado puro o combinado con plata en pequeñas cantidades, pero es más frecuente encontrarlo en forma de sulfuro, como el cinabrio (HgS), la principal mena del mercurio. El mercurio se usa principalmente en termómetros, en rellenos dentales, en baterías, en cremas antisépticas, en ungüentos y en productos medicinales.

El mercurio entra al ambiente por la combustión de carbón, en los desechos de las plantas industriales y por la actividad volcánica.

La exposición al mercurio ocurre al respirar el aire contaminado o por el contacto superficial durante su uso en los lugares de trabajo, ingerir agua o comida contaminada y en los tratamientos dentales o médicos.

El sistema nervioso es muy sensible a todas las formas de mercurio. En especial al metilmercurio (CH_3Hg) y a los vapores del metal que son los más dañinos. La exposición a los niveles altos de los compuestos de mercurio puede dañar el cerebro, riñones y al feto en vías de desarrollo permanentemente. Los efectos en el cerebro pueden producir irritabilidad, timidez, temblores y problemas de visión, audición y memoria. La exposición a corto plazo a altos niveles de los vapores de mercurio metálico puede causar daño en pulmón, náuseas, vomito, diarrea, aumento de presión sanguínea o en el corazón, salpullidos superficiales e irritación de los ojos.

Los niños son más sensibles al mercurio que los adultos. El mercurio en el cuerpo de la madre pasa al feto y puede transferirse a un infante lactante a través de la leche materna. Sin embargo, los beneficios del amamantamiento pueden ser mayores que los posibles efectos adversos de mercurio en la leche materna. Los efectos dañinos de mercurio pueden pasar de la madre al feto en vías de desarrollo incluyendo daño del cerebro, retraso mental e incoordinación, ceguera e incapacidad para hablar. Los niños envenenados por mercurio pueden desarrollar problemas en el sistema nervioso y digestivo así como daños en riñón.

La Seguridad Profesional y Administración de Salud (OSHA) ha fijado los límites de 0.1 mg/m^3 para los compuestos de mercurio orgánico presente en el aire de los lugares de trabajo y 0.05 mg/m^3 de vapor de mercurio metálico para un día de trabajo de 8 horas.

1.7.7 Níquel

El níquel no es un elemento muy abundante. En la corteza terrestre se encuentra en combinación con otros elementos, principalmente con oxígeno (óxidos) o azufre (formando sulfuros). Así como también en emisiones volcánicas.

La manera en que el níquel entra al medio ambiente es:

- a) Las partículas pequeñas de níquel en el aire se sedimentan en la superficie o son arrastrados por la lluvia.
- b) Mucho del níquel en el ambiente se encuentra en suelos y sedimentos, porque el níquel se vincula a partículas que contienen hierro o manganeso las cuales están a menudo presentes en la tierra y los sedimentos.

Los efectos adversos más comunes en la salud debido al níquel en humanos es una reacción alérgica. Las personas pueden llegar a ser sensibles al níquel cuando lo utilizan como joya o en otros objetos que están en contacto directo con la piel. Una vez que una persona se sensibiliza al níquel, el contacto con éste producirá una reacción alérgica. La más común es un salpullido en los sitios de contacto. Algunas personas sensibles reaccionan cuando el níquel se encuentra en la comida, el agua que beben o en el aire cuando se encuentra como polvo. Menos frecuente es que personas sensibles tengan ataques de asma cuando se exponen al níquel.

Se han observado efectos en pulmón, bronquitis crónica y reducción de las funciones pulmonares en obreros que han estado expuesto a grandes cantidades de níquel. Hoy en día pocos obreros muestran síntomas de exposición al níquel, debido a que los niveles presentes en el aire de los lugares de trabajo son más bajos que en el pasado.

El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHSS) ha determinado que el níquel y ciertos compuestos que lo contienen pueden ser carcinógenos. Se han encontrado cánceres de pulmón y de senos nasales en quienes laboraron en refinerías o fábricas de tratamiento de níquel y el aire que respiraban tenía un alto contenido en forma de polvo.

Los límites establecidos para el níquel por la Seguridad Profesional y Administración de Salud (OSHA) es de 1 mg/m^3 durante un periodo de exposición de 8 horas diarias.

1.7.8 Plomo

El plomo es un elemento que se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre. Las fuentes principales se encuentran en los minerales: galena (PbS), cericita (PbCO₃) y en la anglesita (PbSO₄). El plomo como contaminante puede encontrarse en todas las partes de nuestro ambiente. La mayoría proviene de las actividades humanas como la minería, fabricas y en el quemado de combustibles fósiles.

El plomo tiene muchos usos, el más importante es en la fabricación de baterías y en el revestimiento de cables eléctricos. Una gran parte del plomo se emplea en forma de compuestos, sobre todo en pinturas, pigmentos y barnices. Últimamente, a causa del peligro de envenenamiento, la pintura a base de plomo ha dejado de usarse en espacios interiores. Se utiliza como antidetonante (Pb(C₂H₅)₄) en la gasolina, para evitar detonaciones prematuras en los motores de combustión interna aun cuando está considerado un agente contaminante del aire.

Se expone al plomo cuando se respira el aire de los lugares donde se trabaja con compuestos de plomo, beber el agua que viene de cañerías soldadas con plomo, así como respirar o ingerir aire, polvo o agua cerca de los sitios de desechos.

El plomo ingerido en cualquiera de sus formas es altamente tóxico y puede afectar casi cada órgano y sistema en nuestro cuerpo. El más sensible es el sistema nervioso central, particularmente en los niños. Sus efectos suelen sentirse después de haberse acumulado en el organismo durante un periodo de tiempo. Los síntomas de envenenamiento son anemia, debilidad, estreñimiento y parálisis en dedos, muñecas o tobillos. El plomo también puede dañar los riñones y el sistema inmunológico. Los efectos son los mismos si se respira o se ingiere.

Las escamas de pinturas con base de plomo y los juguetes fabricados con compuestos de plomo están considerados como muy peligrosos para los niños, para los que el plomo resulta especialmente dañino, incluso a niveles que antes se consideraban inocuos. El plomo

puede producir disminución de la inteligencia, retraso en el desarrollo motor, deterioro de la memoria y problemas de audición y equilibrio. En adultos, puede aumentar la presión sanguínea, causar anemia, partos prematuros en mujeres embarazadas y como resultado bebés más pequeños e incluso puede provocar aborto y daño al aparato reproductor masculino.

El Departamento de Salud y Servicios Humano (DHHS) ha determinado que el acetato de plomo ($C_2H_6O_4Pb$) y el fosfato de plomo ($Pb_3(PO_4)_2$) pueden ser carcinógenos, esto basados en estudios en animales. La Seguridad Profesional y Administración de Salud (OSHA) fijo una exposición limite de plomo en el aire de los lugares de trabajo de $50 \mu g/m^3$ para una jornada de 8 horas.

Debido a las preocupaciones en salud, el plomo en pinturas y productos cerámicos y la soldadura de la cañería que transporta agua potable ha sido dramáticamente reducido en los recientes años y en la gasolina a sido prohibido su uso.

1.7.9 Vanadio

El vanadio es un elemento que se encuentra en forma abundante en la corteza terrestre, nunca en estado puro, sino que existe combinado en varios minerales, carbón y en el petróleo, sobre todo en los petróleos de México y Venezuela. Usualmente se encuentra combinado con otros elementos tales como oxígeno (V_2O_3 , V_2O_5), azufre (VS , V_2S) o cloro (VCl_2 , VCl_3). El vanadio y sus compuestos se pueden hallar en la corteza de la tierra y en rocas, en las menas del hierro y en los depósitos de petróleo crudo.

El vanadio llega al medio ambiente principalmente de fuentes naturales y por la combustión del petróleo. Las partículas permanecen en el aire, agua y tierra por mucho tiempo y se combinan con otros elementos y partículas.

Se puede entrar en contacto con éste por:

- a) Respirar aire cerca de una industria que quema como combustible petróleo o carbón, estas industrias descargan óxido de vanadio en el aire.

- b) Trabajar en industrias que procesan productos que lo contienen.
- c) Respirar aire o tomar agua contaminadas como las que hay cerca de los sitios que desechan vanadio.

La exposición a altos niveles de vanadio puede causar efectos dañinos a la salud. Los mayores efectos de respirar altos niveles de vanadio se observaron en pulmones, la garganta y en los ojos. Los obreros que lo respiraron por cortos o largos periodos de tiempo tenían irritación en los pulmones, tos, dolor en el pecho y la garganta inflamada. Estos efectos desaparecieron poco después de haber dejado de respirar aire contaminado. Efectos similares se han observado en estudios con animales. El vanadio no se absorbe fácilmente por el cuerpo a través del estómago, intestino o por el contacto con la piel. No se conocen efectos en la salud de personas que hayan ingerido vanadio.

Los límites establecidos para el vanadio son los siguientes: la Seguridad Profesional y Administración de Salud (OSHA) fijó una exposición límite de 0.05 mg/m^3 para el polvo de pentóxido de vanadio (V_2O_5) y 0.1 mg/m^3 para los sublimados de pentóxido de vanadio, en el aire de los lugares de trabajo para una jornada de 8 horas. La Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH) recomendó una exposición ocupacional límite de 0.05 mg/m^3 para el pentóxido de vanadio. El Instituto Nacional para la Seguridad Profesional y Salud (NIOSH) recomendó que 35 mg/m^3 de vanadio pueden ser considerados inmediatamente peligrosos para la salud y la vida.

1.7.10 Zinc

No existe en estado puro en la naturaleza sino que se encuentra combinado con otros elementos tal como óxido de zinc (ZnO) en el mineral cincita y como silicato de zinc ($2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) en la hemimorfita. También se le encuentra como carbonato de zinc (ZnCO_3) en el mineral esmitsonita, como óxido mixto de hierro y zinc (ZnFe_2O_4) en la franklinita y como sulfuro de zinc (ZnS) en la esfalerita o blenda de zinc.

Los compuestos de zinc están presentes naturalmente en el aire, en la tierra y en el agua. Generalmente, los niveles de zinc en el aire son relativamente bajos y medianamente constantes. Los polvos de zinc, así como las emanaciones o sublimados pueden entrar por el pulmón cuando se inhalan en los lugares de trabajo. Cuando grandes cantidades de zinc (como polvo o sublimado) son inhaladas, puede presentarse a corto plazo una enfermedad específica o síndrome llamado “fiebre por emanaciones metálicas”. El zinc es moderadamente tóxico, aunque respirar aire contaminado puede causar enfermedades pulmonares. No se sabe si el zinc puede causar cáncer o alguna malformación.

La Seguridad Profesional y Administración de Salud (OSHA) establece el límite, para los niveles de óxido de zinc en el aire en los lugares de trabajo, a no más de 5 mg/m^3 .

Como se puede ver, existen discrepancias entre los valores de las concentraciones máximas permisibles para cada elemento, establecidos por las distintas dependencias gubernamentales.

CAPITULO 2

MÉTODOS DE RECOLECCIÓN DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS

2.1 CLASIFICACIÓN DE LOS CONTAMINANTES POR EL TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS

Los contaminantes denominados particulados atmosféricos, se suelen clasificar de acuerdo al polvo que se sedimenta del aire y el polvo que se mantiene suspendido en forma de aerosol.

El tamaño de partícula es el factor físico que determina a que clase pertenece un particulado atmosférico en particular. Algunos de los términos más comunes para clasificar a las partículas de acuerdo al tamaño son los siguientes³² y se ilustra su distribución en la atmósfera de manera general en la figura 2.1:

- a) Sedimentables. Son partículas gruesas que descienden rápidamente, usualmente tienen un diámetro mayor a 30 μm .
- b) Suspendidas. Son partículas que quedan flotando en la atmósfera por largos periodos de tiempo, con un diámetro menor a 30 μm .
- c) Núcleos de condensación. Son partículas que tienen un tamaño entre 0.01 y 0.1 μm , se forman en la atmósfera por la condensación de vapor producido durante el proceso de combustión de algún material inflamable así como en reacciones fotoquímicas. Se les denomina también “partículas Aitken” o “partículas ultrafinas”.
- d) Agglomerados. Son partículas compuestas por varias partículas pequeñas que se atraen para formar una más grande.
- e) Modo. Se forma por la coagulación o aglomeración de las partículas de “núcleo de condensación” y su crecimiento es por la condensación de vapores atmosféricos, el tamaño va de 0.1 a 2.5 μm , tienen más persistencia en la atmósfera.

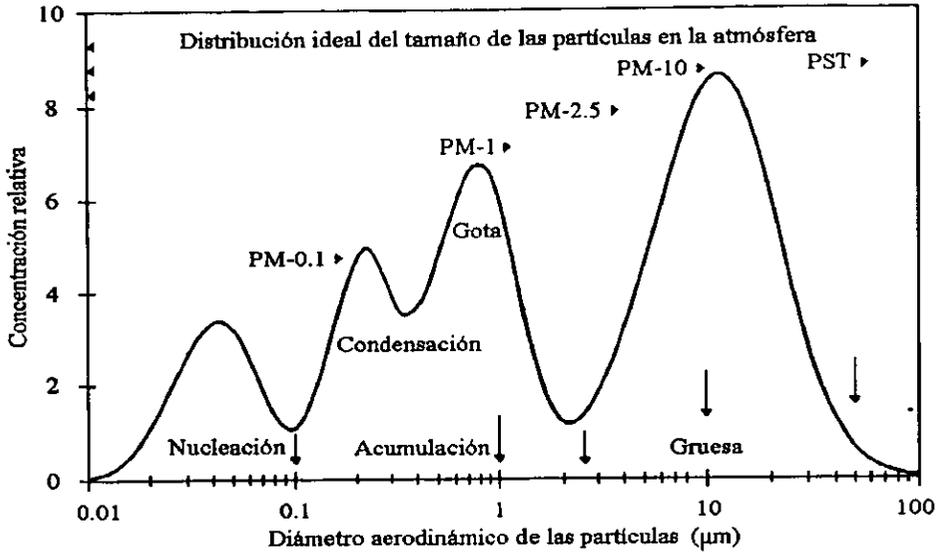


Figura 2.1 Distribución de las partículas en la atmósfera, según su tamaño³³.

Las partículas menores a $2.5 \mu\text{m}$ son llamadas “partículas finas”. Las partículas mayores de $2.5 \mu\text{m}$ ($\approx 2.5 - 10 \mu\text{m}$) son llamadas “partículas gigantes” y son usualmente producidas por procesos mecánicos (naturales o antropogénicos).

Las partículas de diámetro superior a $10 \mu\text{m}$ son sedimentables, mientras que las partículas con un tamaño menor a $10 \mu\text{m}$ de diámetro tienden a permanecer en suspensión en la atmósfera por largos periodos de tiempo y que no son arrastradas tan fácilmente mediante el lavado del aire como ocurre cuando llueve, además estas partículas son arrastradas por corrientes de aire. Esta clase de polvo contaminante en el aire es respirable y ciertamente más perjudicial para el hombre que el particulado sedimentable.

2.2 MOTIVOS POR LOS CUALES ACTUALMENTE SE REALIZA EL ESTUDIO DE MATERIAL PARTICULADO EN SU FRACCIÓN INORGÁNICA

El muestreo de partículas se realiza por razones tales como:

- a) La identificación de los contaminantes que se encuentran en la atmósfera.
- b) La determinación de niveles de concentración de contaminantes en la atmósfera para su comparación con los estándares ambientales.
- c) La determinación de la efectividad de los programas de control en la reducción de las concentraciones de contaminantes ambientales.
- d) La determinación de los niveles de emisión de los contaminantes desde donde se originan así como su influencia en la atmósfera.
- e) La evaluación de la efectividad de los equipos de control de contaminantes.
- f) Identificación de fuentes de contaminantes.

2.3 MÉTODOS DE RECOLECCIÓN DE MUESTRA EN FORMA DE MATERIAL PARTICULADO

Los instrumentos que se utilizan en la colección del material particulado deben ser colectores químicamente inertes, donde la única finalidad es permitir la entrada del material sin importar su composición y de manera general las partículas que se encuentran presentes son diversos polvos como óxidos minerales, arenas, partículas de carbón, fibras de cenizas de arrastre, polen y material orgánico.

Existe una gran variedad de técnicas y equipos para muestreo, los hay sencillos y sofisticados, para separación por tamaño de partícula, por tiempos de exposición, etcétera.

2.3.1 Recolección de partículas por sedimentación debido a la fuerza de gravedad

Las partículas con diámetro superior a 10 μm son sedimentables y se depositan sobre las superficies horizontales, estas se pueden recoger colocando sencillamente un recipiente abierto al aire libre sin obstrucciones por encima. El material con el que se construyen los colectores no debe de presentar desprendimiento de óxidos en su interior ya que pueden influir en el peso de la muestra, por lo general se utilizan colectores de polietileno, vidrio o acero inoxidable (figura 2.2).

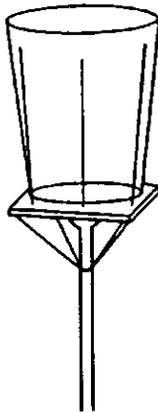


Figura 2.2 Colector de polvo sencillo.

El colector típico para polvo está hecho de plástico y tiene entre 20 y 33 cm de altura y de 10 a 15 cm de diámetro en la base. A veces se añade al recipiente agua destilada que contenga 1 ppm de sulfato de cobre para inhibir el crecimiento de algas.

2.3.2 Recolección de partículas en suspensión mediante un muestreador de Alto Volumen

Las partículas que no se sedimentan por la fuerza de la gravedad (PST), quedan suspendidas en la atmósfera donde pueden ser arrastradas por el aire y éstas comúnmente se succionan o se filtran por muestreadores de Alto Volumen (*Hi-Vol*) durante un periodo de tiempo de 24 hr o mayor. La cantidad de aire que se succiona llega a ser de 1.13 a 1.7 m³/min.

Este tipo de muestreador colecta eficientemente a las partículas que tienen un tamaño de 0.3 a 100 µm (figura 2.2)³⁴.

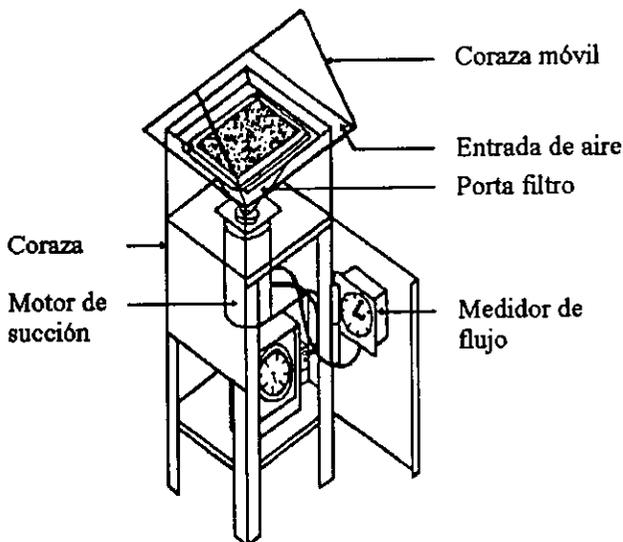


Figura 2.2 Colector de Alto Volumen.

El *Hi-Vol* es un dispositivo para toma de muestras que consiste en un motor semejante a una aspiradora con un papel filtro.

El filtro se coloca en un portafiltro con un bastidor y se fija por medio de un marco metálico; para protegerlo, por ejemplo de la lluvia, se cubre con la coraza móvil que se encuentra en la parte superior del equipo, el aire entra por las ranuras de las partes laterales del equipo.

Es preferible utilizar filtros hechos de fibra de vidrio en vez de celulosa, porque esto permite que las partículas penetren en su estructura fibrosa, evitando que se forme una capa en su superficie, lo cual provoca un alto gradiente de presión, aunque para su análisis resulta más difícil por que los filtros de fibra de vidrio no se pueden incinerar y existe el peligro de que los materiales que se encuentren en cantidades muy pequeñas queden absorbidos cuando la muestra se extrae con un disolvente³⁵.

Generalmente el motor se coloca en el lugar de muestreo, éste se arranca y por un simple medidor eléctrico de tiempo integrado se deja funcionar durante un tiempo determinado. Las velocidades de flujo a través del filtro, antes y después del muestreo, se emplean para calcular el volumen de la muestra. El peso total de las partículas se calcula pesando el papel filtro antes y después.

La principal ventaja del muestreador de Alto Volumen es su capacidad para muestrear una gran cantidad de aire atmosférico, dando así una medida exacta de las partículas depositadas. Además se puede hacer un muestreo por un lapso mayor y de esta manera recolectar suficiente material particulado para diferentes pruebas químicas.

2.3.3 Recolección de partículas con el impactor de cascada

Por los diferentes tamaños de las partículas que existen en la atmósfera y por la importancia de su análisis, se requiere clasificarlas de acuerdo a su tamaño, esto se puede realizar desde su colección y por lo general se utiliza un colector conocido como impactor de cascada^{36, 37}. Este tipo de colectores operan típicamente para las partículas que tienen un tamaño entre 0.5 y 200 μm .

La recolección en el impactador de cascada es mediante la adhesión de partículas en la superficie del portamuestra. En algunas ocasiones éstas se sustituyen por portaobjetos. Las partículas se van separando en grupos conforme a su masa y tamaño sobre la base de su inercia por la coalición.

Existen diferentes tipos de colectores que se basan en el mismo principio. El aparato típico es el que se muestra en la figura 2.4.

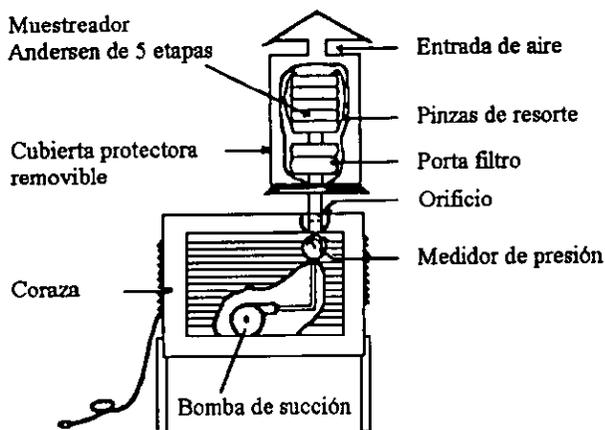


Figura 2.4 Colector de impactador de cascada

El proceso de recolección de este tipo tiene un cierto número de etapas. El ingreso de aire es por la parte superior a través de un orificio que pasa por toda la serie. El diámetro de los orificios de los platos recolectores decrece de manera consecutiva en cada una de las etapas. Las partículas que no son retenidas en la primera, son retenidas en la segunda etapa, y las que no fueron retenidas en segunda etapa son retenidos en la tercera etapa y así sucesivamente. Las partículas más grandes se retienen primero, quedando hasta el final las partículas más pequeñas.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS ANALÍTICAS POR RAYOS X

3.1 NATURALEZA DE LOS RAYOS X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán William Konrad Roentgen y se les llamó así por su naturaleza desconocida en aquel tiempo. Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de una naturaleza idéntica a la de la luz visible, pero de una longitud de onda más corta y tienen aproximadamente un intervalo entre 0.1 y 100 Å. Los rayos X ocupan la región entre los rayos gamma y la radiación ultravioleta en el espectro electromagnético³⁸.

Los rayos X se generan, cuando los electrones emitidos por un cátodo caliente son acelerados a través de un campo de alto voltaje y se dirigen con una gran velocidad hacia un ánodo, que consiste en un blanco metálico (principalmente de: cobre, cobalto, molibdeno, plata, rodio, cromo o tungsteno). Cuando el haz de electrones de alta energía choca contra este, debido al impacto, se produce una desaceleración lo cual origina que se emita la radiación de rayos X en todas direcciones.

Ciertos elementos radiactivos se deterioran para producir rayos X (por ejemplo, ⁵⁵Fe, ⁷¹Ge, ²³⁸Pu). Otros isótopos radiactivos ¹²⁵I, ¹⁵³Gd, ²¹⁰Pb además de emitir rayos X, emiten rayos gama (γ). El rendimiento de estos materiales radiactivos es tan bajo que casi no se usa como una fuente de rayos X para propósitos de análisis.

Sin embargo, hasta 1912 no se conocía la naturaleza de los rayos X, solamente se sabía que si la hipótesis de un comportamiento ondulatorio era correcta, la longitud de onda debía ser del orden de 1 Å. En este mismo año se confirmó dicha hipótesis, cuando se demostró que los rayos X podían difractarse en un cristal y que la información obtenida de estos experimentos ayudaba a la determinación estructural del cristal.

3.2 ESPECTRO DE RAYOS X DE UN ELEMENTO

Los rayos X se producen cuando se bombardea un blanco con electrones de alta velocidad. Gran parte de la energía de los electrones se pierde en forma de calor, el resto produce rayos X al provocar cambios en los átomos del blanco como resultado del impacto. Realmente en este proceso se emiten dos tipos de rayos X: continuo y característico³⁹.

3.2.1 Espectro continuo de rayos X

Al chocar con el blanco, los electrones son bruscamente desacelerados y quedan rápidamente en reposo, transfiriendo así su energía cinética a los átomos del material del blanco. Parte de la energía cinética se emite en forma de un espectro continuo de rayos X que cubre un amplio intervalo de longitud de onda. Se obtiene una curva con un máximo de intensidad bastante amplio, que disminuye hasta un límite bien definido de longitud de onda corta y se extiende hacia el infinito (figura 3.1). Este espectro continuo se denomina a veces con el término alemán *bremstrahlung*, que significa “radiación de frenado”.

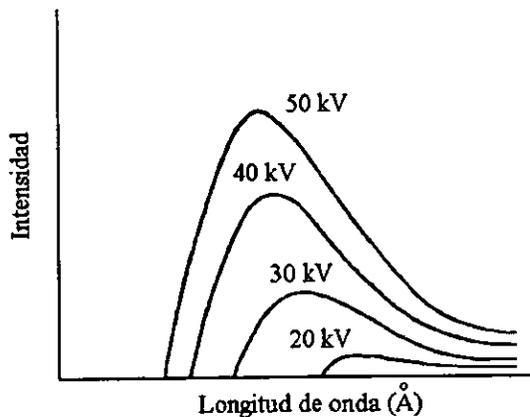


Figura 3.1. Espectro continuo de rayos X obtenido operando a distintos kilovoltajes.

El amplio intervalo de energía de los fotones de rayos X en el espectro continuo se debe a la desaceleración de los electrones, como resultado de las colisiones sucesivas con los átomos del blanco. La distribución de onda del espectro es independiente del material del blanco, pero la intensidad total de la radiación es proporcional al número atómico del material. Por consiguiente, los cuantos emitidos son de una longitud de onda más larga que el límite de longitud de onda corta, λ_0 , es independiente del elemento que constituye el blanco y en consecuencia, relacionado con el voltaje aplicado al tubo de rayos X. La longitud de onda de esta "radiación continua" o "radiación blanca" esta determinada por la relación entre el voltaje y λ_0 , y puede ser calculada por la ecuación de Duane -Hunt,⁴⁰ (ecuación 3.1).

$$\lambda_0 \text{ (en \AA)} = hc / eV = 12\,400 / V \quad (3.1)$$

en donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, e es la carga en el electrón, y V (en volts) es el voltaje del tubo de rayos X.

Un aumento en el voltaje del tubo da por resultado, un incremento en la energía emitida y un movimiento de la distribución espectral hacia longitudes de onda más cortas. La longitud de onda de máxima intensidad es alrededor de 1.5 veces el límite de la longitud de onda corta.

3.2.2 Espectro característico de rayos X

El espectro característico de rayos X se produce cuando los electrones son bombardeados y pueden penetrar en el interior de los átomos del blanco para desprender electrones de sus capas internas. Cuando un electrón es arrancado de una capa electrónica interna, por efecto de la interacción de un haz de electrones de alta energía, el resultado es un ion en un estado excitado. A causa de los procesos de relajación o desexcitación, el ion excitado cede energía para volver a su estado normal o fundamental. El proceso más probable, en la mayoría de los casos, es una serie de transformaciones que tienen como

resultado que un electrón de otra capa “caiga” al sitio desocupado de la capa interna. El lugar del electrón expulsado es prontamente ocupado por un electrón de las capas externas, en cuyo lugar entrará otro electrón de una capa aún más externa. Esto crea nuevos vacíos, los cuales son llenados desde capas más próximas, así el átomo ionizado vuelve a su estado normal en una serie de pasos. Cada caída está asociada a la pérdida de una determinada cantidad de energía, que es la diferencia de energía entre los dos niveles electrónicos comprendidos en el proceso, en cada uno de los cuales se emite un fotón de rayos X de energía definida; fenómeno conocido como emisión de “radiación característica” o “fluorescente”. Estas transiciones dan lugar a un espectro de líneas característico del metal usado como blanco o de la muestra que se encuentra colocada en la superficie del blanco. Cuando tales radiaciones características son originadas en un tubo de rayos X, las líneas o los picos agudos de alta intensidad aparecen en una longitud de onda fija sobrepuestos en el espectro continuo y su posición cambia de un blanco a otro (figura 3.2). Estas líneas corresponden a longitudes de onda que dependen exclusivamente de la estructura de los átomos del blanco.

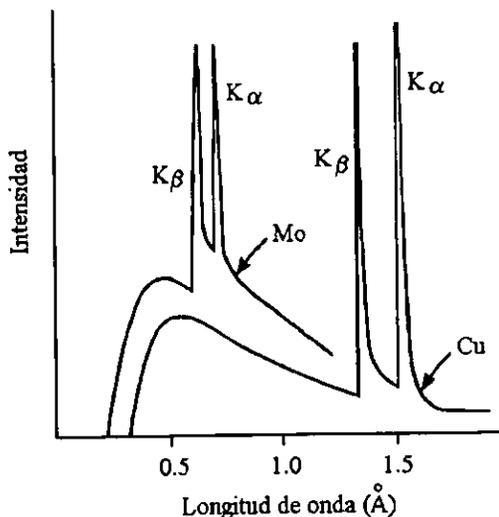


Figura 3.2. Espectro de rayos X con picos característicos, líneas K del molibdeno a 50 kV y del cobre a 35 kV.

Estas líneas se presentan en grupos conocidos como series que se designan por las letras K, L, M y N según el orden del incremento de la longitud de onda. La capa interna o capa K puede tener dos electrones, la capa L ocho, la capa M dieciocho y así sucesivamente.

La terminología usada comúnmente para los niveles de rayos X y los diagramas de líneas, se muestra en la figura 3.3. Esta nomenclatura de las líneas fue introducida en 1920 por M. Siegbahn y fue resumida posteriormente por A. E. Sandström,⁴¹ también la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) ha elaborado una nomenclatura para ser utilizada en la espectrometría de rayos X,⁴² aunque se sigue usando la nomenclatura tradicional. Ésta se basa en la intensidad relativa de las líneas en las diferentes series.

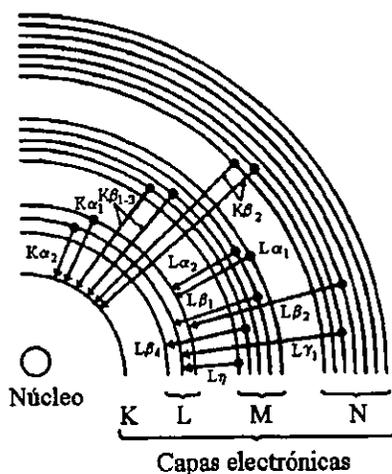


Figura 3.3. Terminología de los niveles de rayos X y los diagrama de líneas.

Las líneas de rayos X características reciben el nombre de la capa en la que tiene lugar la vacante inicial, con un subíndice que indica la capa de la que procede el electrón que pasa a ocupar dicha vacante. Por ejemplo, si la vacante tiene lugar en la capa K y el electrón que pasa a ocupar la vacante cae desde la capa adyacente (L), se dice que se emiten rayos X tipo K α . Si el electrón cae desde la capa M los rayos emitidos son K β , y así sucesivamente.

La serie de líneas K se obtiene cuando se desprende un electrón de la capa interna K, el hueco que se forma es entonces llenado por el descenso de un electrón de los orbitales de la capa próxima L o de otro superior, M. El vacío correspondiente a la capa L es ocupado por la transición de los electrones de capas externas y dan lugar a la serie L.

3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX). MÉTODO DE POLVOS

La manera de distinguir correctamente un sólido cristalino está condicionada por la disposición de las partículas que lo componen (átomos, iones o moléculas) colocadas en un patrón ordenado y repetitivo en tres dimensiones. Esta disposición puede ser representada en forma de una red, que es un armazón espacial formado por líneas rectas que se intersecan unas con otras. En los puntos de intersección o nudos de la red, se hallan los centros de las partículas que forman los cristales. En 1912 Max von Laue sugirió que un sólido cristalino consistía de una disposición regular de planos de átomos y por lo tanto los retículos cristalinos deberían comportarse como redes de difracción para los rayos X si la longitud de onda fuera comparable al espaciamiento en el cristal. Esto rápidamente fue comprobado experimentalmente por sus alumnos Friedrich y Knipping quienes al investigar la estructura interna de los cristales, descubrieron así el fenómeno de la difracción de los rayos X.

Las longitudes de las ondas de los rayos X, típicamente de 0.5 a 1.8 Å, están en el mismo orden de magnitud que las distancias entre los átomos en un cristal (0.8 - 3 Å). Por lo tanto un cristal compuesto de partículas ordenadamente distribuidas representa una red natural de difracción para los rayos X. Debido a su capacidad de penetración, cuando un haz monocromático de longitud de onda λ incide sobre un cristal, gran parte de éste logra atravesar la muestra expuesta a la radiación, mientras que otra es difractada⁴³. En el haz incidente, los rayos reflejados interfieren unos con otros, debido a ello ocurre su intensificación mutua o su cancelación total o parcial. Los ángulos de difracción están íntimamente relacionados con las distancias entre los planos de las redes cristalinas del material.

La figura 3.4 muestra un conjunto de planos en un cristal con la distancia interplanar d . El ángulo entre los planos y la dirección del haz es el ángulo de reflexión θ . El rayo R_1 es reflejado especularmente por el primer plano para dar R_1' . De igual manera, el rayo R_2 es reflejado por el segundo plano para dar R_2' . Para que los rayos R_1' y R_2' se refuercen mutuamente la distancia adicional recorrida por R_2R_2' debe ser igual a un número entero de longitudes de ondas de rayos X; de este modo, las ondas reflejadas estarán en igual fase.

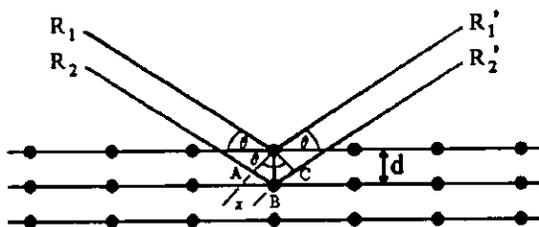


Figura 3.4. Conjunto de planos de átomos o iones en un cristal utilizados para deducir la ecuación de Bragg (ecuación 3.2), mediante difracción de rayos X.

Como se ve en la figura 3.4 el rayo R_1R_1' , recorre una distancia más corta que el rayo R_2R_2' ; la diferencia de esta distancia es igual a la suma de las longitudes de los segmentos AB y BC en este caso la distancia adicional es $2x$, así que $2x = n\lambda$ donde n es un número entero. Por tanto $AB=BC=d \text{ sen } \theta$ (donde d es la distancia entre los planos de reflexión y θ es el ángulo formado por el rayo incidente y el plano), así la intensificación de la radiación reflejada ocurre cuando $ABC = 2d \text{ sen } \theta$, pero como $ABC = n\lambda$ por lo tanto esto queda como:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (3.2)$$

donde n es un número entero (llamado orden de difracción), λ es la longitud de onda de rayos X, d es la distancia interplanar del cristal y θ es el ángulo de incidencia entre radiación primaria y la radiación emergente. Esta fórmula fue deducida en 1913 por W. L. Bragg y se conoce como "Ley de Bragg", esta es la relación principal utilizada para la identificación y determinación de la estructura de los cristales.

Si un cristal está orientado con relación al rayo que incide sobre él, de tal forma que se cumple la Ley de Bragg, entonces se puede observar la reflexión. Si dicha condición no se cumple, la reflexión no ocurre.

El poder de dispersión de un átomo con respecto a los rayos X depende de su número de electrones. La posición de los haces difractados por un cristal sólo depende del tamaño y de la forma de la celda unitaria así como de la longitud de onda del haz incidente; mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de los mismos en la unidad repetitiva. Obteniéndose un patrón correspondiente al cristal el cual después de su interpretación, proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la estructura cristalina. Los ángulos de difracción determinan la forma y el tamaño de la celda unitaria, mientras que las intensidades del rayo de difracción determinan la posición de los átomos en dicha celda. Los cristales pueden tener redes cristalinas idénticas pero pueden estar formadas por diferentes tipos de átomos. Por lo tanto cada especie de cristal difracta los rayos X en una forma diferente y característica. De modo tal que no existen dos sustancias con el mismo patrón de difracción, es como la "huella dactilar" de un compuesto cristalino, lo que permite identificar de manera individual los componentes cristalinos de una mezcla^{43, 44, 45}.

En la técnica de difracción de rayos X por el método de polvo, se mantiene fijo la longitud de onda λ , se varia el ángulo θ y la muestra debe ser un material policristalino.

3.4 APLICACIÓN DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN EL ESTUDIO DE PARTÍCULAS INORGÁNICAS DE ORIGEN ATMOSFÉRICO

La caracterización de las especies cristalinas presentes en la atmósfera, como material particulado, puede ser estudiada por la técnica de difracción de rayos X, por el método de polvos. Para análisis de cantidades pequeñas de material, por el método de polvos, la muestra muchas veces es extendida en un portamuestras que puede ser un filtro o una placa de soporte.

Para realizar el análisis de DRX a las muestras que han sido recolectadas en filtros de membranas se debe destruir el filtro por incineración y el polvo que queda se dispersa en alcohol usando un baño de agitación por ultrasonido⁴⁶. En los filtros con una composición orgánica, se pueden desprender las partículas depositadas disolviendo el filtro con tetrahidrofurano (C_4H_8O) u otro disolvente y posteriormente redepositar las partículas sobre un filtro adecuado (filtros que al ser irradiado produzcan poco ruido de fondo); las partículas se redistribuyen sobre una área más pequeña que la del filtro original para que haya una mayor concentración. De esta manera se pueden desprender de los filtros las partículas atmosféricas recolectadas, aunque muchas veces se prefiere hacerlo manualmente por medio de un pincel de punta fina, utilizando un medio dispersante que bien puede ser etanol.

Los filtros de plata (Ag metálico) tienen la ventaja de producir bajo ruido de fondo en toda la región 2θ en estudio⁴⁷. De este modo, se tiene una menor interferencia producida por el equipo de DRX y se distinguen fácilmente con respecto a las otras señales.

Los filtros de membrana de fibra de vidrio (borosilicato) y los filtros de membrana de teflón (SiO_2 cubierto con $(CF_2)_n$) son las superficies más adecuadas para la colección y el análisis de aerosol, debido al poco ruido de fondo que produce el patrón de difracción. Los filtros de teflón presentan pocas señales y éstas están bien definidas, ya que se tiene poca interferencia entre las señales producidas por el filtro y las señales de la muestra.

Para la filtración pueden ser usados los filtros de policloruro de vinilo (PVC), policloruro de vinilo acrilonitrilo (PVCA) y policarbonato ($(C_{15}H_{14}CO_3)_n$) así como filtros mezclados con éster de celulosa (MCE). Éstos pueden utilizarse directamente para el análisis por DRX, aunque pueden enmascarar las líneas de difracción del aerosol recolectado, por lo que es preferible traspasar la muestra a un filtro de plata²⁸.

Los filtros de plata se pueden utilizar tanto para la recolección de las partículas como para realizar el análisis directamente. Estos retienen mejor las partículas que los filtros orgánicos, debido a su estructura y su cristalinidad, permiten determinar las líneas de intensidad correspondientes a la plata en el difractograma.

3.5 ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

En esta técnica, la muestra es excitada por la radiación primaria procedente de un tubo de rayos X con un metal pesado como blanco cuyo resultado es un intenso espectro continuo y característico.

Cuando la muestra es excitada por la radiación, la interacción de los fotones con los átomos de la muestra causa la ionización de los electrones de los orbitales de las capas internas, a este proceso se le conoce como “efecto fotoeléctrico”,⁴⁸ (figura 3.5).

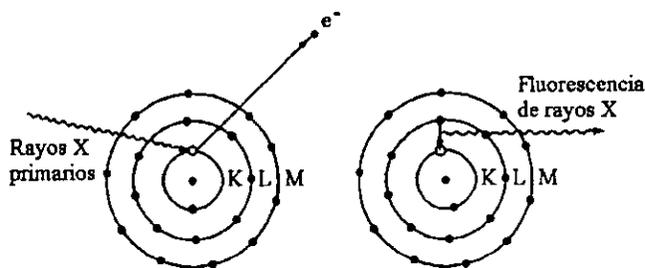


Figura 3.5. Ionización fotoeléctrica de un electrón en la capa interna principal la cual produce la fluorescencia de rayos X (línea K).

En estado de excitación, un átomo es altamente inestable, por lo que un electrón en una capa más externa decae instantáneamente hasta la configuración electrónica más estable, para ocupar la vacante causada por la ionización. La energía en exceso que libera este electrón por la caída hacia el núcleo, forma un gradiente de energía potencial que es emitida como “radiación secundaria” o “fluorescencia”. El fotón de rayos X tiene una energía discreta equivalente a la diferencia entre los orbitales de los dos niveles involucrados en la transición.

Cuando la radiación cae sobre un átomo y ésta es de una longitud de onda igual o inferior a la arista de absorción K, puede extraerse un electrón K del átomo, lo cual produce una cascada en el interior del átomo. Suponiendo que se emite una línea K como radiación

fluorescente, esto deja un hueco en un nivel L y cae entonces un electrón del tercer nivel para llenar este segundo hueco, emitiendo otra línea característica; entonces otro electrón cae para llenar este tercer hueco, y así sucesivamente. Los electrones de las capas L y M pueden extraerse de manera similar, pudiendo emitirse las líneas L y M.

Como la excitación de un átomo puede llevar hasta la emisión de varias líneas fluorescentes, las líneas individuales son identificadas normalmente por los niveles de los orbitales en las cuales la vacante del electrón fue creada por ionización. La respuesta más sensible es normalmente obtenida por la fluorescencia de las líneas K, las cuales resultan de las transiciones, que siguen a la ionización de los electrones de la capa K. Dos principales líneas K son emitida (K_{α} y K_{β}) y corresponden a los fotones emitidos durante la transición de electrones desde los orbitales de la capa L a los orbitales de la capa K y/o los electrones de los orbitales de la capa M a la capa K respectivamente. La serie de líneas L (L_{α} , L_{β} , L_{γ} , L_I y L_{η}) resulta de la ionización de un electrón en la capa L y de las transiciones subsecuentes de los electrones implicados en las capas M, N, O⁴⁹.

Para producir una radiación fluorescente, la radiación primaria debe tener una longitud de onda menor que la arista de absorción de las líneas del espectro deseado. Con el fin de tener un espectro continuo de longitud de onda lo bastante corta y de suficiente intensidad, se puede calcular el voltaje requerido en el tubo de rayos X con la ecuación de Duane-Hunt (ecuación 3.1), recordando que la longitud de onda de máxima intensidad es aproximadamente $1.5 \lambda_0$, en donde λ_0 ahora representa la arista de absorción seleccionada del elemento que se va a analizar. En el análisis cualitativo, por lo general es deseable operar el tubo de rayos X al voltaje más alto permisible, para producir un intervalo de longitudes de onda lo más amplio posible con el objeto de asegurar que el mayor número de elementos del espécimen produzca una radiación fluorescente.

La radiación emitida se pasa a un analizador capaz de separar la radiación fluorescente en sus longitudes de onda constituyentes. El analizador suele ser un cristal, que sirve como una rejilla de difracción. Las líneas de radiación reflejadas de acuerdo con la ecuación de Bragg (ecuación 3.1), pasan a través de un colimador auxiliar hacia el detector, en donde la

energía de los conteos de rayos X se transforma en impulsos eléctricos. El detector barre entonces las diversas longitudes de onda y mide la intensidad de cada una.

La radiación detectada en el ángulo 2θ depende de la longitud de onda según la condición de Bragg (ecuación 3.2). La distancia d es una distancia entre dos planos del cristal que puede cambiarse empleando un cristal distinto o un conjunto de diferentes planos en el mismo cristal. Conforme éste se desplaza por el ángulo θ , el detector se sincroniza y se desplaza 2θ . Por tanto, cuando el cristal se desplaza 90° , se barre la región de longitudes de onda de 0 a $2d$.

Existen varios cristales difractantes, entre los más comunes están: fluoruro de litio LiF (con planos de reflexión o índices de Miller hkl , 100, con un espacio $2d$ igual a 4.03 Å; 110, 2.85 Å) para $Z > 19$ Å, para pentaeritrol PET (002; 8.74 Å) para $13 < Z < 17$ y ftalato ácido de potasio (002; 26.63 Å) para $6 < Z < 12$ ⁵⁰.

Para el análisis cualitativo, el ángulo θ entre el cristal y la radiación de fluorescencia incidente se aumenta en forma gradual y las líneas de fluorescencia apropiada se reflejan a ángulos bien definidos. En una operación automática, la intensidad se registra en forma de una serie de picos, que corresponden a las líneas de fluorescencia superpuestas a una radiación de fondo que se produce por la dispersión general. La gráfica registra también la posición angular del detector en grados del ángulo 2θ . Mediante las longitudes de onda pueden identificarse los elementos presentes, y para determinar las cantidades de cada elemento se mide la intensidad de una línea característica del elemento analizado. La energía de las diferentes líneas tiene un valor determinado. Las cuentas que forman el resto del pico a uno y otro lado de la energía teórica de la línea, corresponden a variaciones aleatorias en la cantidad de carga que los rayos X generan en el detector y al ruido que el circuito electrónico introduce en la señal. La multitud de pequeños picos por encima de todo el espectro representan fluctuaciones estadísticas. Todas estas características están superpuestas a un ruido de fondo que decae lentamente de izquierda a derecha.

3.6 APLICACIÓN DE LA ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN EL ESTUDIO DE PARTÍCULAS INORGÁNICAS DE ORIGEN ATMOSFÉRICO

Las partículas depositadas sobre un filtro forman un blanco ideal para un análisis por fluorescencia de rayos X. Las partículas que se recolectan por lo general se depositan de una manera totalmente uniforme, homogénea y muy delgada. Lo más conveniente para la recolección de las partículas es la utilización de filtros de membrana (nucleopore (policarbonato), millipore (ésteres mezclados de celulosa: nitrato y acetato) o similares), porque son sumamente delgadas, puras y sobre todo retienen las partículas en su superficie³¹. También se pueden utilizar filtros de fibra de celulosa ((C₆H₁₀O₅)_n) u otros (filtros en profundidad), los cuales retienen las partículas en la superficie y en la matriz interna, pero necesitan correcciones por efectos de absorción de rayos X debido a la penetración del aerosol; reteniéndose grandes cantidades de partículas por lo cual se produce una mayor dispersión del ruido de fondo de los rayos X.

Algunos filtros contienen iones metálicos en su estructura por lo que muchas veces pueden interferir con las señales propias de un elemento presente en la muestra (los filtros de fibra de vidrio o las de fibra de cuarzo), por lo cual no son recomendables. Para este tipo de análisis, los filtros más adecuados son: las de membrana de teflón, membrana de celulosa, fibra de celulosa y de policarbonato ya que se encuentran libres de impurezas³².

3.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Un microscopio electrónico de barrido está acoplado a un analizador de rayos X con un espectrómetro de dispersión de energías (*Energy Dispersive Spectroscopy*, EDS), juntos forman un sistema analítico diseñado para la visualización y análisis de muestras microscópicas. La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que,

captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. Los detectores mas comunes son: de electrones secundarios, de electrones retrodispersados y de rayos X^{52, 53}.

3.7.1 Interacción del haz de electrones con la materia

Cuando un haz de electrones de suficiente energía, interacciona con la materia se producen diferentes señales que, recogidas con los detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la zona de interacción de dicho haz con los átomos (figura.3.7).

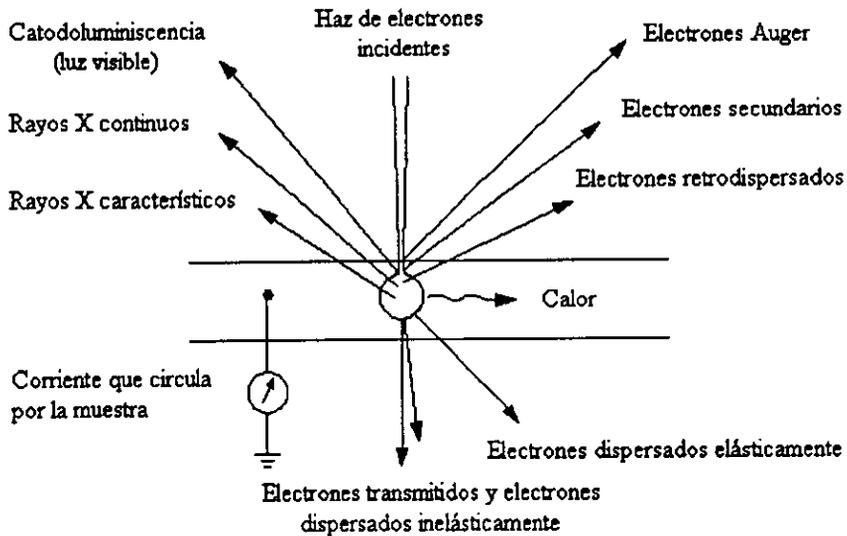


Figura 3.7. Resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra.

Entre las señales principales que emergen al bombardear un haz de electrones sobre una muestra están: las de rayos X característicos, las de los electrones secundarios y las de los electrones retrodispersados⁵⁴.

a) Señal de rayos X

Son los rayos X característicos del átomo que los ha producido. Nos proporciona espectros e imágenes sobre la composición de los elementos químicos en la muestra. Con esta señal se obtienen los análisis químicos cualitativos y cuantitativos de la composición de la muestra.

b) Señal de electrones secundarios

Esta señal nos proporciona información sobre la morfología de la muestra, es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra y proporciona una representación más real de la superficie que se está estudiando. Se les da el nombre de secundarios a los electrones que pertenecen a la propia muestra para distinguirlos de los primarios o procedentes del haz de electrones incidente, con el que se bombardea. Se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV.

Debido a la baja energía de los electrones secundarios, en su viaje hacia el exterior de la muestra van perdiendo energía por diferentes interacciones, de forma que solo los que están muy próximos a la superficie tienen alguna probabilidad de escapar del material y llegar al detector. Por lo tanto, la señal de electrones secundarios procede de la misma superficie y de una pequeña zona por debajo de ella, aproximadamente unos pocos nanómetros.

El concepto de resolución de la imagen de los electrones secundarios es complicado, pero está relacionado con la capacidad de aumento del microscopio manteniendo una buena definición de imagen. En la actualidad, en aparatos avanzados, dicha resolución puede ser del orden de 2 nm o menos, así que se pueden distinguir con claridad en la imagen dos puntos que están separados por esa distancia.

c) Señal de electrones retrodispersados

Se admite que la señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones.

La profundidad con respecto a la superficie de la muestra de la que proceden los electrones retrodispersados, es sensiblemente mayor que la de electrones secundarios. Esta profundidad es alrededor de 0.3 veces la profundidad de penetración del haz incidente, lo cual depende de la energía del haz y del número atómico (Z) en la zona de interacción. Esta profundidad puede ser del orden de centenas de nanómetros.

La intensidad de la señal de electrones retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor número atómico se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico.

La aplicación principal de los electrones retrodispersados es proporcionar información cualitativa de zonas con distinto número atómico de la zona bombardeada.

El proceso físico mediante el cual se producen las tres señales anteriores, en un átomo de la muestra, es el siguiente: primero, un electrón e_1 del haz primario choca con un electrón e_2 de una capa interna del átomo y lo expulsa. El átomo queda entonces en un estado excitado ya que el electrón e_2 deja una vacante en el nivel energético del que procede. Después, el átomo para volver a su estado fundamental, de mínima energía, desplaza un electrón e_3 de un orbital más energético a la vacante dejada por el electrón e_2 . Para que tenga lugar este proceso, el electrón e_3 se tiene que liberar de una cierta cantidad de energía, que debe ser igual a la

diferencia energética entre los dos niveles involucrados en el proceso. Esta energía es liberada en forma de rayos X. La vacante dejada por el electrón e_3 será posteriormente ocupada por otro electrón de otro nivel más energético, produciéndose otro fotón de rayos X, y así sucesivamente. Finalmente, el electrón e_2 arrancado del átomo es lo que se denominó un electrón secundario y al electrón e_1 que procede del haz primario, un electrón retrodispersado.

3.7.2 Microanálisis de rayos X

Literalmente, “microanálisis”, es el estudio de muestras muy pequeñas o con características muy pequeñas, por medio de cualquier técnica. Cuando sobre una muestra inciden electrones de energía apropiada se producen rayos X, cuya energía y abundancia relativa dependen de su composición. Este fenómeno se usa para analizar el contenido elemental de microvolúmenes (en un intervalo general de una a cientos de micras cúbicas, aunque pueden ser áreas aun más pequeñas) y es lo que se conoce normalmente como microanálisis. Esta técnica es prácticamente no destructiva, en la mayoría de los casos y la preparación de muestras es mínima. Existen dos tipos de microanálisis de rayos X:

- a) Por “dispersión de longitudes de onda” en el que la emisión de rayos X se discrimina por la difracción de una serie de cristales analizadores. Tiene la ventaja de conseguir unos límites de detección más bajos, pero la desventaja de tener que buscar elemento por elemento.
- b) Por “dispersión de energías” en el que la emisión de rayos X se discrimina electrónicamente. Tiene la ventaja de obtener de manera simultánea todo el espectro de elementos, pero la desventaja de tener unos límites de detección más altos.

El haz barre la superficie de la muestra, determinada por los aumentos a los que se está trabajando, no obstante, cuando se quiere realizar un análisis de una característica determinada se enfoca el haz sobre dicha característica.

La resolución espacial de los electrones secundarios es mucho mejor que la de los rayos X. Como resultado de esto, una característica de la muestra lo suficientemente grande para ser observada con la “señal de electrones secundarios” puede no ser suficientemente grande como para contener todo el volumen de interacción del que emanan los rayos X. Con frecuencia, el haz de electrones al penetrar en la muestra causa la emisión de rayos X desde regiones de la superficie o de regiones cercanas, que tienen diferente composición a las del punto de incidencia del haz.

La adquisición de un espectro de rayos X consiste en recoger durante un determinado tiempo, normalmente del orden de minutos, los fotones de rayos X que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía. Por último, una vez adquirido el espectro, con la ayuda de patrones o sin ellos y mediante el *software* adecuado se puede realizar de forma automática el análisis cualitativo, es decir, la identificación de picos y el análisis cuantitativo o cálculo de la concentración de los diferentes elementos^{55, 56}.

3.8 APLICACIÓN DE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO EN EL ESTUDIO DE PARTÍCULAS INORGÁNICAS DE ORIGEN ATMOSFÉRICO

La preparación de partículas y fibras para microscopía y microanálisis constituyen desafíos especiales por varias razones⁵⁵:

- a) La mayor parte de partículas y fibras no son conductoras. Las partículas no conductoras se cargan bajo la irradiación y pueden ser mecánicamente inestables durante la observación en un microscopio electrónico de barrido, posiblemente debido a la repulsión electrostática.
- b) Las partículas y fibras del filtro al realizar una observación pueden interferir una con otra, no permitiendo una buena resolución, necesitando por lo menos un removimiento parcial del filtro o incluso una completa separación y transferencia de las partículas.
- c) Al irradiar con electrones, la penetración que tendrá sobre las partículas llegará a ser significativa para partículas con un espesor menor a 1 μm .

En los filtros es frecuente encontrar partículas que presentan problemas para su análisis. Muchas muestras de partículas, tales como las que se recolectan en el ambiente, se recolectan como sedimento en un filtro. Muchos tipos de filtros son disponibles para la aplicación de varias colecciones y la preparación apropiada depende de la naturaleza del filtro y de las partículas:

- a) La recolección de partículas con filtros Nucleopore (policarbonato) se hace por el impacto sobre una superficie uniforme del filtro. El filtro Nucleopore es lo suficientemente uniforme para que sus características permitan un examen directo de las partículas en el microscopio electrónico de barrido, sin remover del filtro. Previa aplicación de una capa conductora por ambas caras del filtro para eliminar la carga electrostática.
- b) Los filtros con trayectorias tortuosas donde muchas de las partículas en el medio interior del filtro hacen necesaria su exposición o remoción. Las partículas del interior pueden ser removidas parcialmente del filtro con la exposición de un lado del filtro al de un disolvente apropiado, tal como cloroformo (CHCl_3).
- c) Si las partículas no son degradadas por oxidación, pueden ser reducidas a cenizas en plasma de oxígeno. El residuo del filtro que contiene las partículas se puede depositar directamente en un soporte resistente, tal como silicio y finalmente se puede dar un revestimiento de carbono para la estabilidad mecánica y la disipación de la carga.

Una de las grandes ventajas del microscopio electrónico de barrido es el hecho de que la mayor parte de las muestras se pueden examinar con poca preparación. El espesor de la muestra no es un inconveniente como en el caso de la microscopía por transmisión, así que se pueden examinar muestras masivas con la única limitación de su posible acoplamiento en la platina del portamuestras.

La preparación de muestras es por lo general sencillo. Los requisitos indispensables que deben cumplirse son ausencia de líquidos, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero así en otro tipo de materiales. Si la muestra no es conductora de la corriente eléctrica o si su conductividad eléctrica es pequeña como consecuencia de la irradiación con el haz del microscopio, ésta se carga; lo que disminuye la calidad y la resolución de la imagen.

Para hacerla conductora, se le recubre con una capa de algún material metálico (oro, platino u otros, así como aleaciones) o de carbón, el cual facilita la descarga de la muestra a través del soporte metálico. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características de interés.

Dos de las técnicas más importantes para proporcionar una superficie conductora a la muestra, se exponen a continuación.

3.8.1 Técnica de recubrimiento con oro

El recubrimiento de la muestra se lleva a cabo por pulverización catódica lo que se conoce como “espurreo catódico” o simplemente “espurreo”. Proceso en el cual los átomos de la superficie de un material son expulsados por el bombardeo de iones cargados en una cámara de vacío. Este consiste en una fuente de alimentación de corriente continua regulable de 1 a 3 V conectada por una parte a una tarjeta de oro u oro-paladio y por otra parte al portamuestras. El conjunto va acoplado a una bomba de vacío. La introducción de un gas tal como el argón en la campana de vacío provoca que los átomos de argón impacten en la tarjeta de oro y se desprendan átomos de dicha tarjeta que son atraídos hacia la muestra en la cual quedan depositados, proporcionando un espesor de recubrimiento que depende del tiempo de deposición. Pese a lo que se pudiera pensar, esta técnica de recubrimiento, tanto con oro como con platino, suele ser muy económica.

La técnica de recubrimiento con oro así como cualquier recubrimiento metálico dificultan la obtención de un espectro de rayos X de los elementos. La película de oro superficial absorbe la mayoría de los rayos X emitidos por la muestra que intentan emerger a través de la superficie. Por tanto, en el caso de precisarse un análisis elemental en una muestra conductora, es necesario recubrir la superficie de un elemento que sea lo más transparente posible a los rayos X. Este elemento es el carbono.

3.8.2 Técnica de recubrimiento con carbono

El carbono se utiliza con mucha frecuencia porque presenta tres propiedades indispensables:

- a) Las películas son continuas y prácticamente sin estructura.
- b) Las evaporaciones con carbono producen depósitos alrededor de los bordes y debajo de la muestra sin tener que girarlas durante la evaporación.
- c) El recubrimiento no absorbe los rayos X emitidos por la muestra permitiendo un microanálisis de rayos X de los elementos presentes en la muestra.

La temperatura de sublimación del carbono esta por encima de 2400 °C. Así uno de los tipos de metalizadores (sublimadores) de carbono, consiste en dos electrodos conectados a una fuente de corriente alterna de bajo voltaje y alta intensidad entre los que se intercala una barra de carbono terminada en una punta afilada. Al pasar la corriente, la punta de la barra se va evaporando, de forma que rocía la muestra con una fina capa de carbono. La punta va acoplada a un muelle que la mantiene en todo momento en contacto con el otro electrodo. Todo el conjunto está encerrado al vacío con el fin de facilitar la deposición de la película de carbono sobre la muestra.

CAPITULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAL, REACTIVOS Y EQUIPO UTILIZADO.

a) Material

- Portafiltros analíticos Millipore con un diámetro del filtro de 25 mm. Diseñada para filtración a vacío de volúmenes pequeños en análisis de contaminación por partículas. El acabado está electropulimentado, lo cual evita la retención de partículas en las paredes interiores del embudo.
- Rampas Millipore de filtración múltiple para portafiltros.
- Filtros Millipore de membrana de plata pura con un diámetro de 25 mm y con un tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}^{57}$.
- Bomba de vacío y presión.
- Pincel de punta fina.
- Vasos de precipitado de 100 y 250 ml.
- Vidrios de reloj.
- Papel filtro.
- Celulosa pura $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$.
- Pinzas Millipore.

b) Reactivos

- Etanol.
- Acetona.

c) Equipos

- Difractómetro Siemens D5000. (Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación USAI, Facultad de Química e Instituto de Materiales, UNAM).
- Difractómetro Philips PW 1710. (División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM).
- Espectrómetro secuencial Siemens SRS 3000. (Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación USAI, Facultad de Química, UNAM).
- Espectrómetro Phillips PW 1410. (División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM).
- Microscopio estereoscópico Olympus SZ60. (División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM).
- Microscopio electrónico de barrido JEOL (JSM-5900LV). (Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación USAI, Facultad de Química, UNAM).

4.2 LUGAR DEL ESTUDIO

4.2.1 Características del lugar

Las partículas atmosféricas se recolectaron en Laguna Verde, región que está ubicada en la costa central del estado de Veracruz a una latitud de 19° 43' 30'' N y 96° 24' 09'' O. Se alcanzan elevaciones que exceden a 500 m dentro de 5 km. de la costa y elevaciones mayores de 1400 m a 60 km. de la costa. Esta área está asentada sobre el lecho de roca basáltica y andesita, (los componentes principales son: sodio, aluminio, silicio, oxígeno y calcio), la tierra de la área costeras son productos de la acción eólica y depósitos aluviales.

El clima del área de estudio es tropical con una estación lluviosa de junio a septiembre. La precipitación anual está alrededor de 1300 mm, con una temperatura media anual de 25° C. Los vientos prevalecientes son en dirección NO durante otoño e invierno y SO durante verano.

4.2.2 Muestreo

El material particulado de muestras de aire se obtuvo por filtración de 50 l/min de aire con muestreadores de bajo volumen Modelo LV-1 (*F & J Speciality Products, Inc.*), con filtros de celulosa (*Whatman 42*) de un tamaño de poro de 0.3 μm , de 5 cm de diámetro y con 99 % de eficiencia de retención. Los filtros se recolectaron en las estaciones: Estación Laguna Verde (LV) y la Estación Climatológica (EC) de la Red de Monitoreo Radiológico Ambiental de la Central Nucleoeléctrica Laguna Verde, durante el año 1995.

Cada filtro tuvo una exposición continua de 7 días, filtrando un volumen total de aire de 500 m³.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

4.3.1 Análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X

La preparación de las muestras consistió en colocar la membrana con muestras sobre un soporte de celulosa pura, cubriendo la superficie con una película de *mylar* para prevenir el desprendimiento de partículas al introducir la muestra al equipo de fluorescencia de rayos X.

El análisis de fluorescencia de rayos X fue realizado usando: a) un espectrómetro Philips PW 1410 dotado de un tubo de rayos X con un ánodo de cromo, con cristales analizadores de fluoruro de litio (LiF-100) y pentaeritritol (PET) y b) un espectrómetro secuencial Siemens SRS 3000 dotado de un tubo de rayos X con un ánodo de rodio, con cristales analizadores de LiF-100, LiF-110, PET y un cristal OVO-55. Los cristales analizadores de LiF-100, LiF-110 y OVO-55 permiten la detección de elementos con número atómico $Z > 19$ y los cristales de PET así como OVO-55 para elementos con número atómico $12 < Z < 19$; empleando condiciones fijas, en combinación con detectores proporcionales de flujo y de centelleo en un intervalo angular de 2° a 146° 2 θ .

Una vez obtenido el espectro se le asigna los valores correspondientes a cada pico, es decir, la identificación de los picos de los diferentes elementos utilizando los valores de theta de *X-Ray Emission and Absortion Wavelengths and Two-Theta Tables*⁵⁸.

4.3.2 Caracterización de muestras por difracción de rayos X (método de polvos)

Para realizar el análisis por DRX, en este trabajo se eligió el filtro de membrana de plata, pues aunque es muy frágil solamente contiene plata; además como el ruido de fondo del filtro original (celulosa) interfería con las señales de la muestra no fue posible determinar las fases cristalinas existentes en ella.

Las partículas depositadas en el filtro de celulosa se desprenden de la membrana por medio de un pincel de punta fina utilizando etanol como medio dispersante, el polvo desprendido se suspende en etanol y es redepositado sobre un filtro Millipore de membrana de plata por medio de una filtración al vacío, formando una capa lo más homogénea posible utilizando un equipo de filtración Millipore y posteriormente la membrana de plata es colocada directamente en el portamuestra de DRX para su análisis.

Para la determinación de las fases cristalinas se utilizó un difractómetro Siemens D5000 y un difractómetro Philips PW 1710 con un tubo de cobre como ánodo, operando según la muestra; entre 20 kV y 30 mA, 30 kV y 30 mA y por ultimo 40 kV y 40 mA; con una radiación K_{α} de cobre con una longitud de onda λ de 1.54060 Å.

En el caso de los difractogramas registrado en el difractómetro Philips fue necesario medir manualmente los valores de θ partiendo de izquierda a derecha para asignar el valor correspondiente a d para cada pico; teniendo los espaciados d que corresponde a cada pico, se utiliza el *Método de Hanawalt* para su interpretación. Para su identificación se determinan los picos principales del difractograma del analito “desconocido” y luego se relaciona con los picos menores, hasta encontrar el compuesto que presenta las misma líneas de difracción utilizando el sistema de tarjetas de registro de *Powder Diffraction File*⁵⁹. Para la

interpretación de los espectros en el difractómetro Siemens se utilizó la base de datos integrados en la misma.

4.3.3 Caracterización de muestras por microscopía

a) Microscopio óptico

Se utilizó un microscopio óptico estereoscópico, observando directamente el filtro sin ningún tratamiento previo al filtro.

Las imágenes obtenidas por la técnica de microscopía óptica pueden compararse con las fotomicrografías de partículas de contaminantes del aire contenidas en *The Particles Atlas*⁶⁰ que constituye por sí mismo la mayor ayuda en el reconocimiento visual de las partículas.

b) Microscopio electrónico de barrido

La caracterización de los polvos atmosféricos suspendidos en el aire por microscopía electrónica de barrido (MEB) permite analizar a las partículas en forma individual. Con este tipo de microscopio se observaron las partículas menores de 10 μm , así como partículas con varios cientos de μm . Además un MEB esta acoplado a un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de dispersión de energía (EDS) que permite realizar el análisis químico de una pequeña área de la partícula. En este tipo de microscopio se observa directamente el filtro sin darle un tratamiento previo para no alterar la forma original de las partículas, aunque se tuvo que buscar las mejores condiciones en el equipo para que la muestra no se cargara eléctricamente. La señal de electrones retrodispersados fue la que proporcionó mejores resultados.

CAPÍTULO No. 5

RESULTADOS

El estudio realizado en 20 muestras provenientes de dos estaciones permitió obtener los resultados que se discuten en este capítulo. Las técnicas analíticas utilizadas fueron las siguientes:

- a) Análisis químico cualitativo elemental por medio de espectrometría de fluorescencia de rayos X.
- b) Análisis por difracción de rayos X (método de polvos), para conocer las fases cristalinas que corresponden con los elementos encontrados.
- c) Microscopía óptica para determinar el tamaño de las partículas más comunes.
- d) Microscopía electrónica de barrido para la realización de un análisis elemental de una partícula o fibra así como la medición del tamaño de partículas pequeñas.

Los datos de las muestras recolectadas y analizadas se anotan en las tablas 5.1 y 5.2.

Tabla 5.1 Concentración por peso total de muestra de los particulados atmosféricos recolectados en la Estación Laguna Verde (LV).

MUESTRA	FECHA DE MUESTREO (año-mes-día)	CONCENTRACIÓN ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
LV1	950116-950120	31.04
LV2	950217-950228	16.48
LV3	950306-950314	26.50
LV4	950421-950428	40.07
LV5	950519-950526	47.23
LV6	950609-950616	35.01
LV7	950714-950721	21.97
LV8	950818-950825	14.11
LV9	950922-950929	15.15
LV10	951013-951020	25.80

Tabla 5.2 Concentración por peso total de muestra de los particulados atmosféricos recolectados en la Estación Climatológica (EC).

MUESTRA	FECHA DE MUESTREO (año-mes-día)	CONCENTRACIÓN ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
EC1	950116-950120	33.06
EC2	950217-950228	25.04
EC3	950306-950314	31.86
EC4	950421-950428	34.26
EC5	950519-950526	29.54
EC6	950609-950616	18.76
EC7	950714-950721	39.64
EC8	950818-950825	26.85
EC9	950922-950929	19.73
EC10	951013-951020	28.96

También fue necesario recabar muestra de suelo del entorno, para ver si había correlación entre los componentes de los particulados atmosféricos y los de suelo. En la tabla 5.3 y 5.4 se incluyen los datos.

Tabla 5.3 Muestras de arena de playa recolectadas cerca de los sitios de muestreo.

CLAVE	FECHA
APL-1	941010
APL-2	950331

Tabla 5.4 Muestras de suelo recolectadas cerca de los sitios de muestreo.

NOMBRE DEL LUGAR	DISTANCIA (km)
San Carlos	1.40
Villa Rica	4.80

5.1 ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

El análisis cualitativo elemental por FRX realizados en el espectrómetro Philips PW 1410 en muestras atmosféricas, proporcionó los siguientes resultados:

Tabla 5.5 Elementos identificados en los filtros provenientes de la estación Laguna Verde.

MUESTRA	ELEMENTOS PESADOS	ELEMENTOS LIGEROS
LV1	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br	S, Cl
LV2	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br	S, Cl
LV3	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn	S, Cl
LV4	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br	S, Cl
LV5	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn	S, Cl
LV6	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn	S, Cl
LV7	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br	S, Cl
LV8	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br	S, Cl
LV9	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br	S, Cl
LV10	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br	S, Cl

Tabla 5.6 Elementos identificados en los filtros provenientes de la Estación Climatológica.

MUESTRA	ELEMENTOS PESADOS	ELEMENTOS LIGEROS
EC1	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br	S, Cl
EC2	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br	S, Cl
EC3	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn	S, Cl
EC4	K, Ca, Fe, Zn, Br	S, Cl
EC5	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn	S, Cl
EC6	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br	S, Cl
EC7	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn	S, Cl
EC8	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br	S, Cl
EC9	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br	S, Cl
EC10	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Br	S, Cl

El filtro con muestra fue colocado directamente en el espectrómetro Philips PW 1410, en un análisis del filtro sin muestra presento los elementos aluminio y silicio como parte del filtro, por lo que estos elementos no se mencionan en los resultados que se presentan en las tablas 5.5 y 5.6.

Llevando las muestras a analizar en un espectrómetro secuencial Siemens SRS 3000, equipo con mayor numero de cristales analizadores y mejores posibilidades para bajos niveles de detección. Se obtuvieron resultados semejantes a los presentados en las tablas 5.5 y 5.6. Los elementos identificados en las muestras de ambas estaciones son los siguientes:

1. Elementos con número atómico mayor a 19 (cristal analizador LiF-100 y LiF-110):

K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br y Pb.

Los espectros típico de estos elementos se presentan en las figuras 5.1.1 y 5.1.2.

2. Elementos con número atómico mayor a 12 y menor que 19 (cristal analizador: OVO-55 y PET):

O, Na, Mg, Al, Si, P, S, y Cl.

Los espectros típico de estos elementos se presentan en las figuras 5.1.3 y 5.1.4.

Para determinar las concentraciones mínimas y máximas de cada elemento presente en la atmósfera, se realizó por FRX un análisis semicuantitativo utilizando el programa de computación SEMIQNT SIEMENS, los resultados se muestran en la tabla 5.7.

Tabla 5.7 Resultados de las concentraciones del análisis semicuantitativo de partículas atmosféricas.

ELEMENTO	MÍNIMA (%)	MÁXIMA (%)
O	49.40	70.20
Na	0.463	1.091
Mg	0.397	2.150
Al	0.943	1.800
Si	17.20	31.00
P	0.130	0.426
S	0.902	3.300
Cl	0.137	1.030
K	0.979	1.180
Ca	5.520	8.190
Ti	531*	0.275
Mn	851*	0.121
Fe	530*	0.643
Ni	51.0*	76.0*
Cu	152*	174*
Zn	127*	192*
Pb	89.0*	93.0*

* ppm (partes por millón)

Los elementos identificados fueron estudiados bajo las condiciones experimentales que se anotan en la tabla 5.8.

Tabla 5.8 Condiciones de medición de cada elemento en FRX.

ELEMENTO	CRISTAL	ÁNGULO DE BRAGG (2θ)	COLIMADOR (°)	DETECTOR	TUBO kV / mA
O	OVO-55	52.85	0.15	F	50/50
Na	OVO-55	26.03	0.15	F	50/50
Mg	OVO-55	21.53	0.15	F	50/50
Al	OVO-55	18.10	0.15	F	50/50
	PET	145.12			
Si	OVO-55	15.41	0.15	F	50/50
	PET	109.21			
P	PET	89.56	0.15	F	50/50
S	OVO-55	11.63	0.15	F	50/50
	PET	75.85			
Cl	PET	65.49	0.15	F	50/50
K-	LIF-100	136.67	0.15	F + C	50/50
Ca	LIF-100	113.07	0.15	F + C	50/50
Ti	LIF-100	86.12	0.15	F + C	50/50
Mn	LIF-110	95.20	0.15	F + C	50/50
Fe	LIF-100	57.51	0.15	F + C	50/50
	LIF-110	85.73			
Ni	LIF-110	71.26	0.15	F + C	50/50
Cu	LIF-100	45.02	0.15	F + C	50/50
	LIF-110	65.55			
Zn	LIF-100	41.80	0.15	F + C	50/50
	LIF-110	60.58			
Br	LIF-100	29.96	0.15	F + C	50/50
Pb	LIF-110	48.71	0.15	F + C	50/50

Los espectros típicos de fluorescencia de rayos X realizadas a las muestras de los filtros atmosféricos se ilustran en las figuras 5.1.1, 5.1.2, 5.1.3 y 5.1.4.

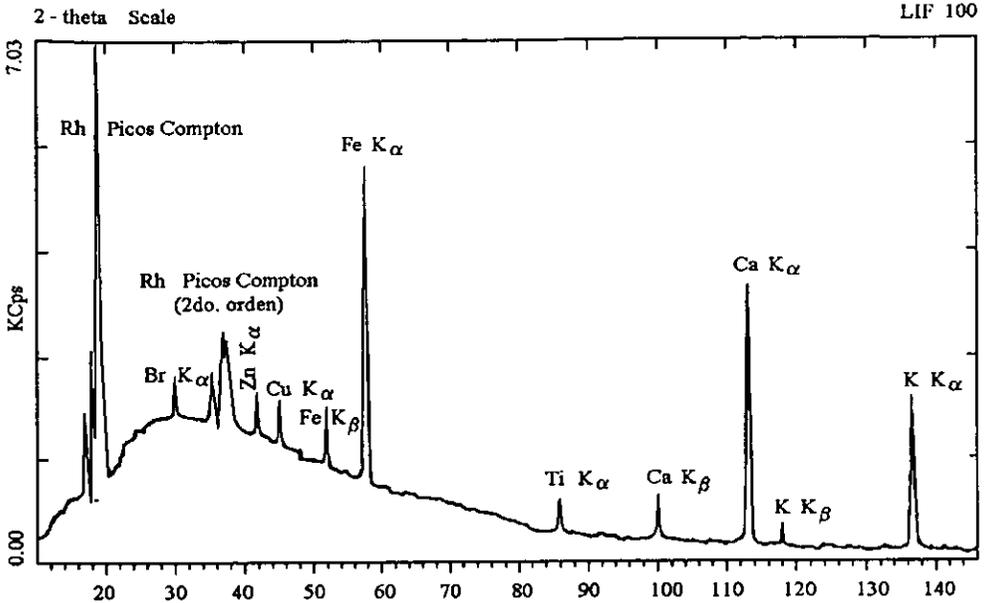


Figura 5.1.1 Espectro de FRX de elementos pesados (cristal analizador LiF-100).

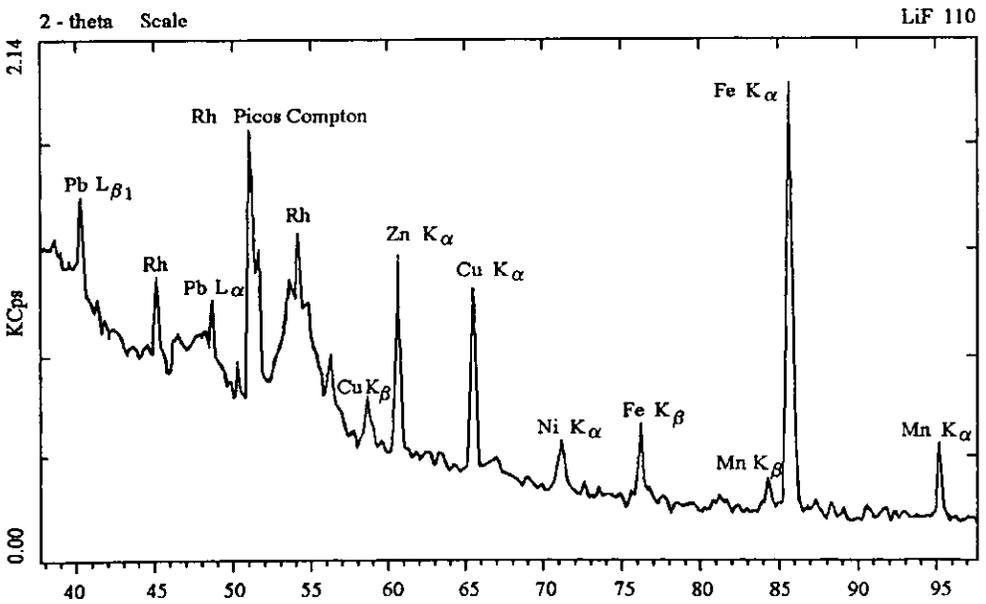


Figura 5.1.2 Espectro de FRX de elementos pesados (cristal analizador LiF-110).

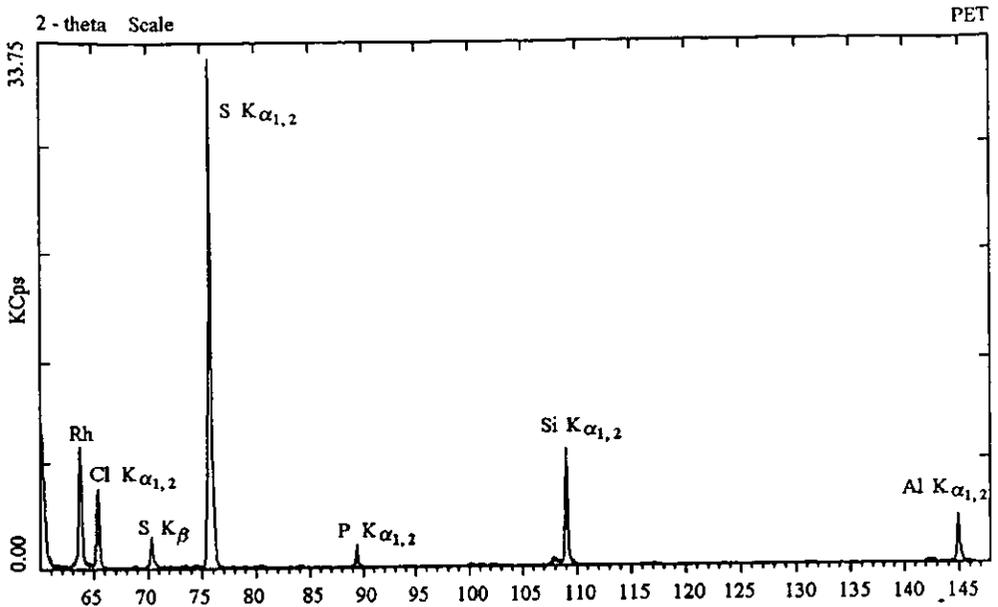


Figura 5.1.3 Espectro de FRX de elementos ligeros (cristal analizador PET).

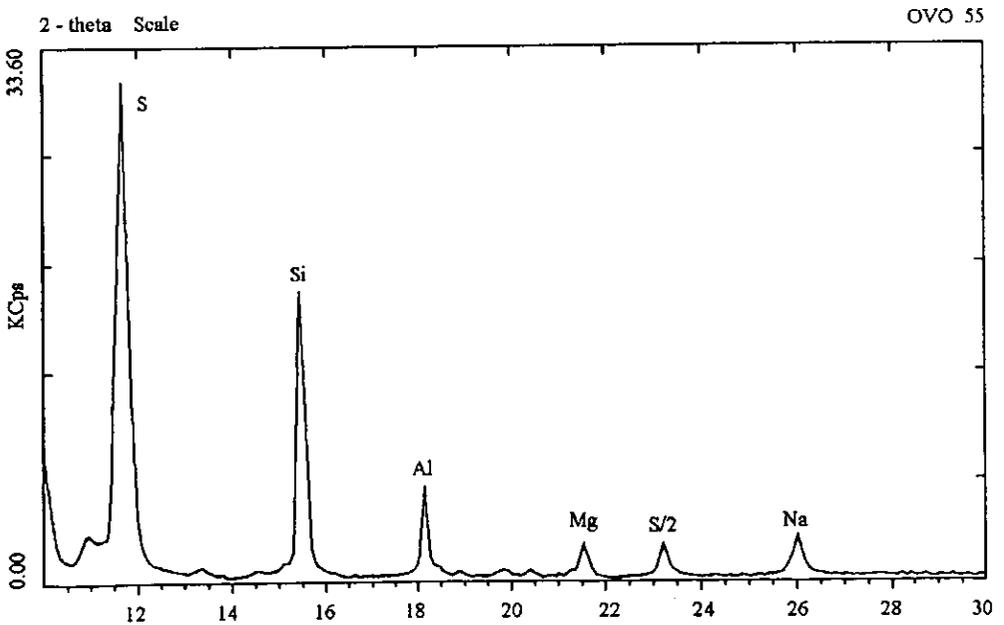


Figura 5.1.4 Espectro de FRX de elementos ligeros (cristal analizador OVO-55).

5.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En el análisis por difracción de rayos X de los particulados atmosféricos, los difractogramas obtenidos, originalmente eran semejantes y con intensidades muy débiles. Por lo tanto debido a la escasa cantidad de material, no era posible identificar correctamente las fases cristalinas, por lo cual fue necesario realizar una concentración de los particulados en un filtro. De esta modo fue como se pudo realizar la identificación de algunos compuestos presentes. Las fases cristalinas bien definidas de los particulados atmosféricos se presentan en la tabla 5.9 y las fases cristalinas presentes en las muestras de arena de playa y de suelo se presentan en la tabla 5.10 y 5.11.

Tabla 5.9. Fases cristalinas identificadas en particulados atmosféricos.

No. PDF	FORMULA QUÍMICA	FASE
33-1161	SiO ₂	Cuarzo
39-1425	SiO ₂	Cristobalita
5-0586	CaCO ₃	Calcita
5-0628	NaCl	Halita
26-0918	K _{0,2} Na _{0,8} Cl	Halita potásica
36-0397	Na ₂ SO ₄	Tenardita
20-0528	(Ca,Na)(Al,Si) ₂ Si ₂ O ₈	Anortita sódica
35-0487	Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ ·2H ₂ O	Eugsterita
9-0466	NaAlSi ₃ O ₈	Albita
21-0816	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Yeso (?)

Se propone la existencia de yeso, aunque no se tiene la certeza de su presencia en las muestras.

Tabla 5.10. Fases cristalinas identificadas en las arenas de playa.

No. PDF	FORMULA QUIMICA	FASE
33-1161	SiO ₂	Cuarzo
5-0586	CaCO ₃	Calcita
41-1481	(Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈	Anortita sódica

Tabla 5.11. Fases cristalinas identificadas en las muestras de suelo.

No. PDF	FORMULA QUIMICA	FASE
33-1161	SiO ₂	Cuarzo
11-0695	SiO ₂	Cristobalita
5-0586	CaCO ₃	Calcita
41-1481	(Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈	Anortita sódica
9-0466	NaAlSi ₃ O ₈	Albita
13-0135	Ca _{0.2} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) _{2.4} ·H ₂ O	Montmorilonita-15A
25-1402	Fe ₂ O ₃	Magemita-Q
11-0345	Ca(Mn,Mg)(CO ₃) ₂	Kutnohorita

Los difractogramas típicos de los filtros atmosféricos estudiados se ilustra en las figuras 5.2.1 y 5.2.2. Los difractogramas de las muestras de arena de playa y de suelo se presentan en las figuras 5.2.3 y 5.2.4.

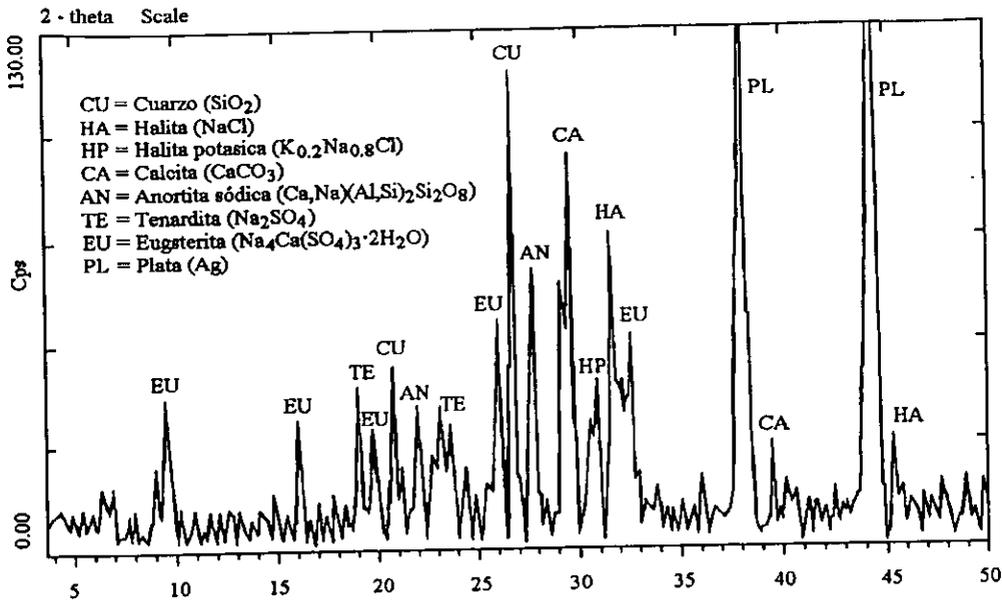


Figura 5.2.1 Difractograma de particulados atmosféricos por DRX.

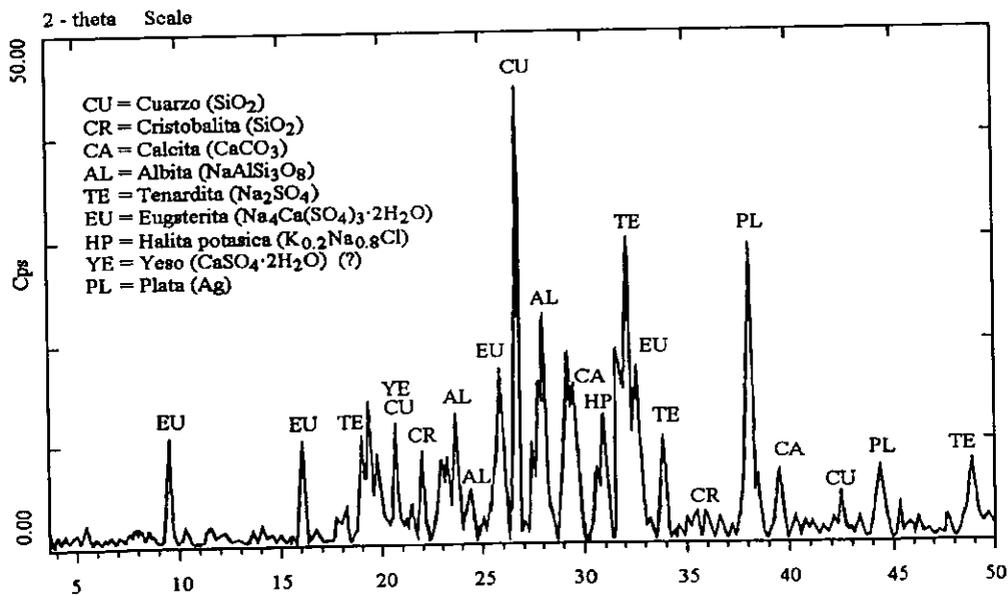


Figura 5.2.2 Difractograma de particulados atmosféricos por DRX.

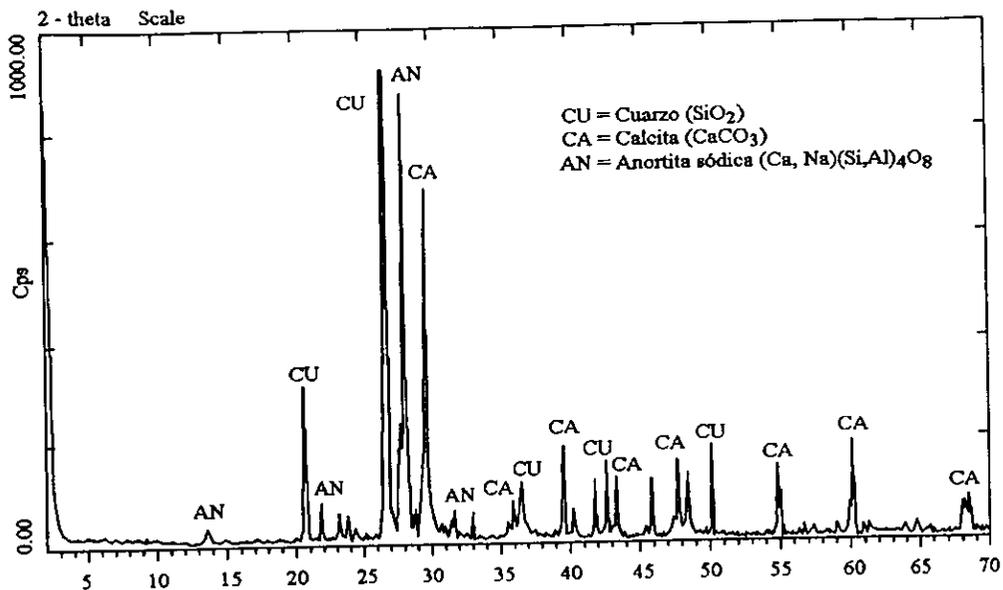


Figura 5.2.3 Difractograma de muestras de arena de playa.

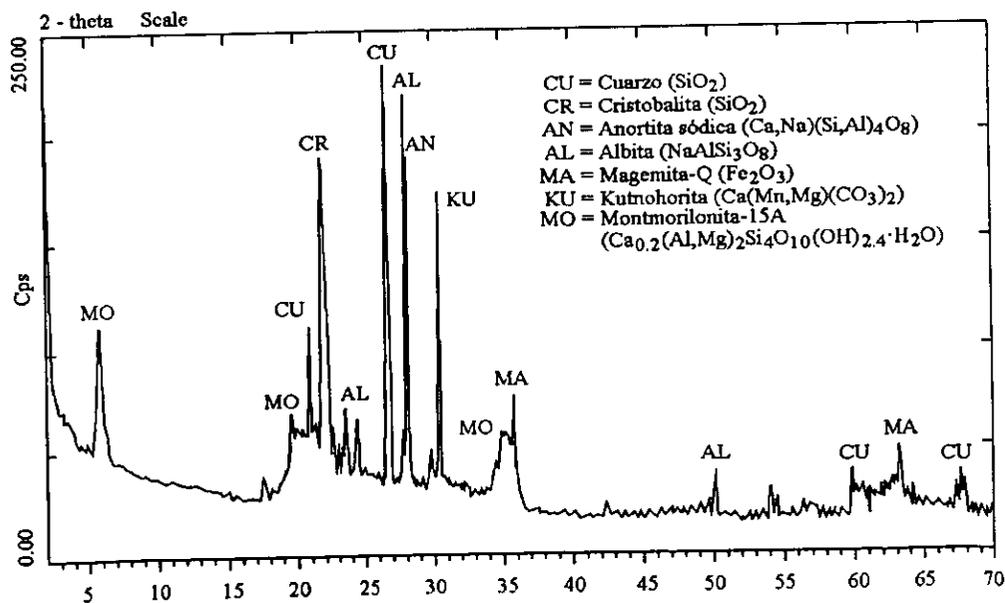


Figura 5.2.4 Difractograma de muestras de suelo.

5.3 MICROSCOPIA

5.3.1 Microscopía óptica (MO)

a) Tamaño de las partículas

El tamaño de las partículas más comunes encontradas en los filtros atmosféricos analizadas en este trabajo por microscopía óptica, se presenta en la tabla 5.12.

Tabla 5.12 Características de forma, color y tamaño de las partículas determinado mediante microscopía óptica.

TAMAÑO (μm)	CARACTERISTICAS	
	FORMA	COLOR
388.7	Alargada, en uno de sus extremos es ancha en forma de zig-zag y en el otro termina en punta.	Amarillo-naranja.
1047.8	Alargada, en uno de sus extremos es ancha redondeada en el otro termina en punta.	Café-gris.
676.0	Delgada y recta.	Incoloro.
219.7	Recta.	Amarillo.
760.5	Alargada, en uno de su extremo es ancha redondeada y en el otro termina en punta.	Incoloro.
676.0	Alargada y recta.	Naranja.
253.5	Delgada y recta.	Negro.
845.0	Delgada y recta.	Amarillo-naranja.
405.6	Delgada y recta.	Rosa-naranja.
354.9	Ovalada con una punta delgada.	Amarillo.
135.2	Redonda.	Bianco-amarillo.
185.9	Alargada, en uno de su extremo es ancha en forma de zig-zag y en el otro termina en punta.	Incoloro.
317.3	Redonda.	Amarillo.

726.7	Delgada y recta.	Incoloro.
169.0	Redonda.	Gris metálico.
1352.0	Delgada y recta.	Amarillo.
152.1	Redonda.	Negro metálico.
625.3	Delgada y recta.	Negro.
118.3	Redonda.	Naranja.
676.0	Delgada y curva.	Rojo.
557.7	Ondulada.	Azul cielo.
169.0	Redonda.	Café-naranja.
169.0	Redonda.	Incoloro.
84.50	Redonda.	Incoloro.
169.0	Redonda.	Naranja.
253.5	Redonda.	Incoloro.
338.0	Recta y delgada.	Café.
169.0	Redonda.	Blanco.
270.4	Delgada y recta.	Blanco-amarillo.
1014	Redonda.	Café rojizo.
388.7	Ovalada.	Amarillo.
236.6	Delgada y curva.	Azul marino.
1352	Delgada y curva.	Negro.
135.2	Redonda.	Incolora.
338.0	Redonda.	Blanco.
1081.6	Triangular.	Rojo.
135.2	Redonda.	Gris metálico.
118.3	Redonda.	Naranja.
118.3	Redonda.	Rojo.
101.4	Redonda.	Rosa.

b) Fotomicrografías de los particulados atmosféricos

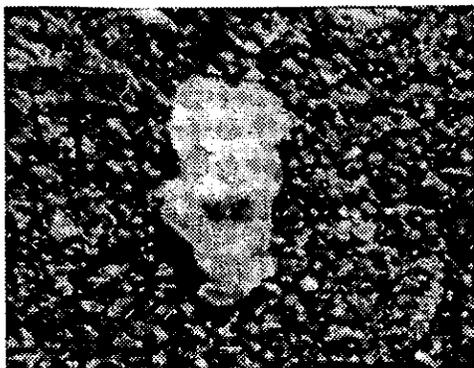


Foto 1. Color: blanco Tamaño: 338.0 μm .

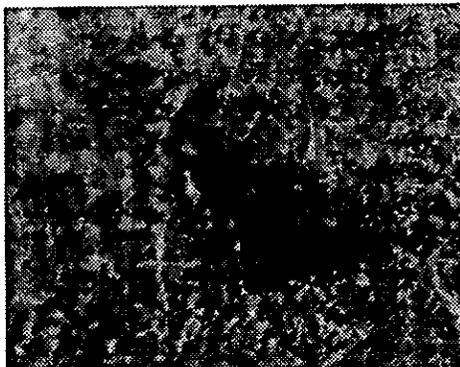


Foto 2. Color: rojo Tamaño: 354.9 μm .

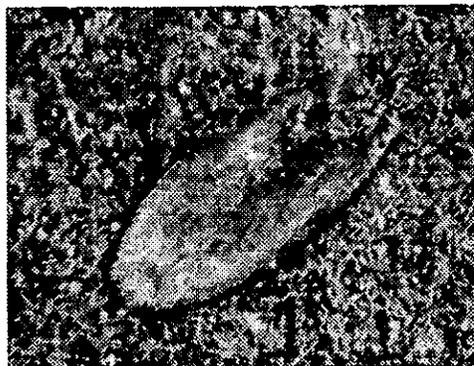


Foto 3. Color: amarillo Tamaño: 354.9 μm .

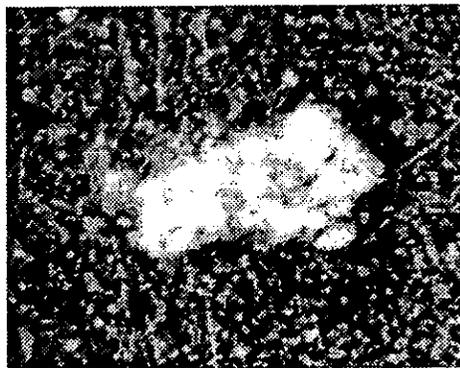


Foto 4. Color: blanco Tamaño: 422.5 μm .

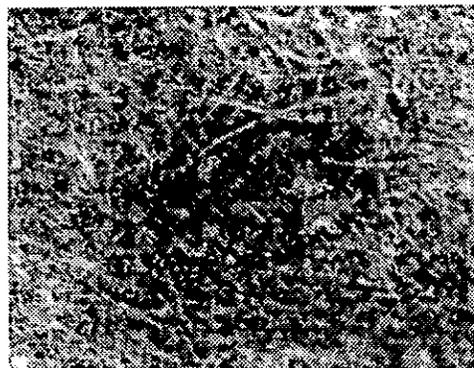


Foto 5. Color: amarillo Tamaño: 317.3 μm .

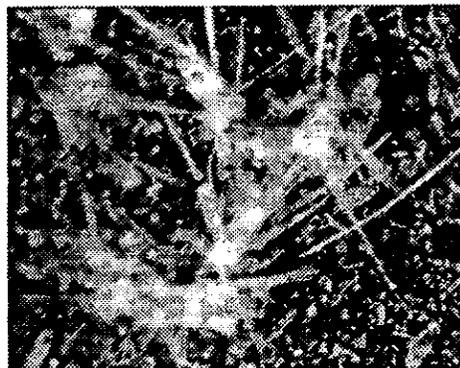


Foto 6. Color: blanco Tamaño: indefinido.

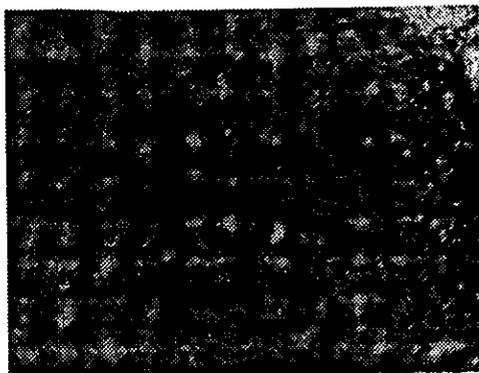


Foto 7. Color: negro Tamaño: 354.9 μm

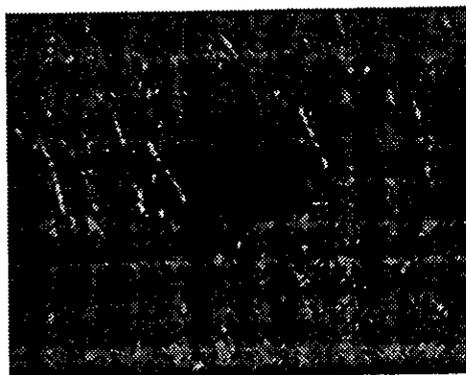


Foto 8. Color: café Tamaño: 169.0 μm

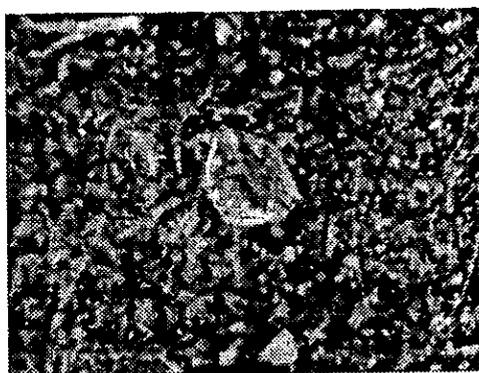


Foto 9. Color: incoloro Tamaño: 135.2 μm .

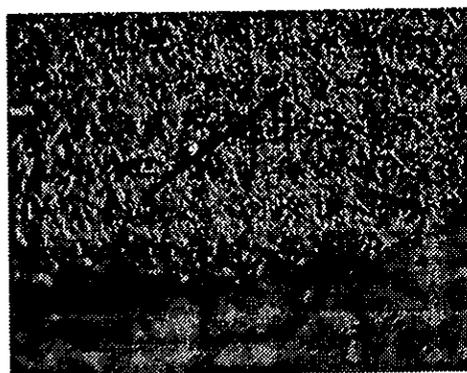


Foto 10. Color: negro Tamaño: 253.5 μm .

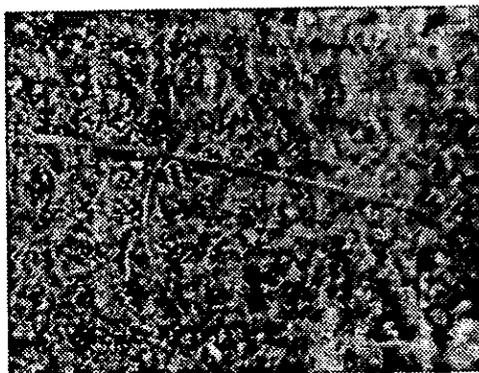


Foto 11. Color: amarillo Tamaño: 946.4 μm .

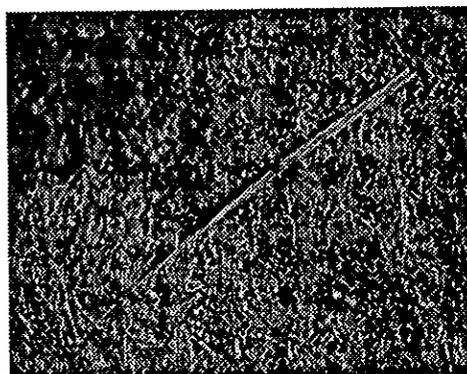


Foto 12. Color: blanco Tamaño: 676.0 μm .

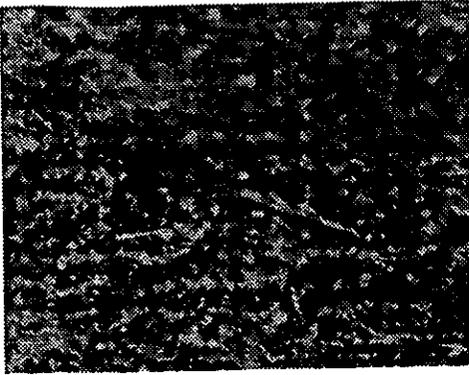


Foto 13. Color: amarillo Tamaño: 540.8 μm .

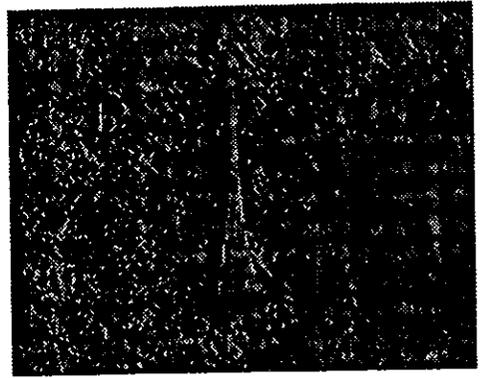


Foto 14. Color: blanco Tamaño: 185.9 μm .

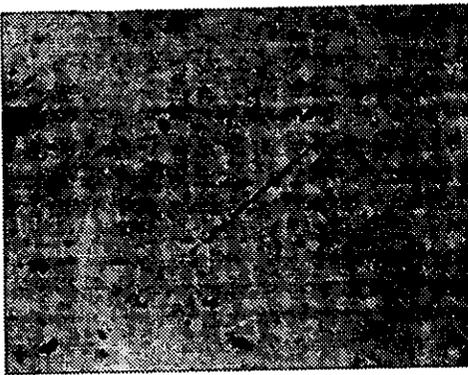


Foto 15. Color: naranja Tamaño: 236.6 μm .

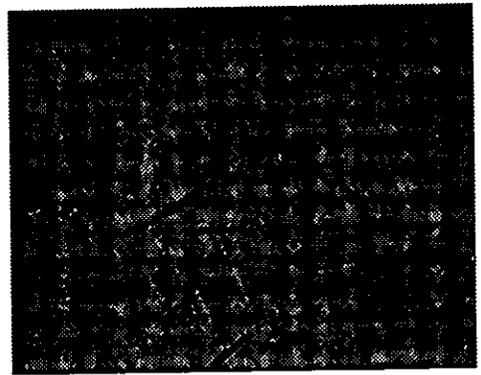


Foto 16. Color: café Tamaño: indefinido.

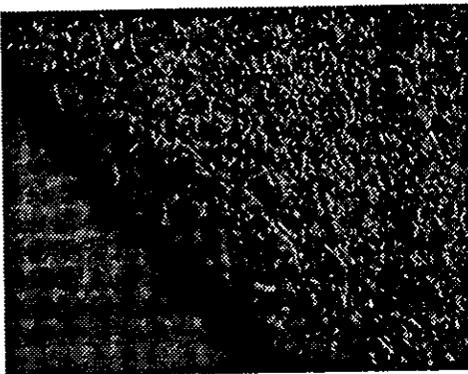


Foto 17. Color: naranja Tamaño: 405.6 μm .

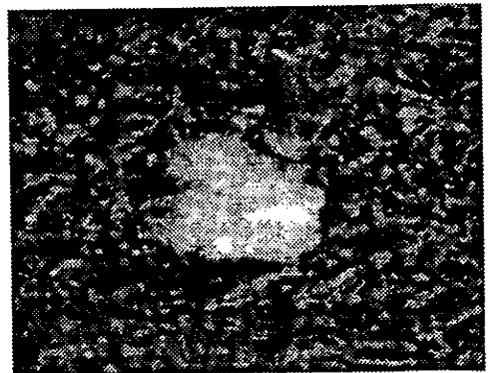


Foto 18. Color: blanco Tamaño: 208.3 μm .

5.3.2 Microscopía electrónica de barrido.

a) Fotomicrografías de las partículas y microanálisis de rayos X por dispersión de energías.

Por esta técnica se determinó el tamaño y composición de las partículas de forma individual. La mayoría de estas partículas tienen un tamaño inferior a 10 μm , las imágenes no son tan nítidas debido a la constante carga electrostática sobre ellas, sólo para las de mayor tamaño, esta distorsión no es tan notable. Estas partículas se encuentran en forma individual, aunque también se encuentran en forma aglomerada o en forma granular, así como fibras pero de un tamaño superior a 100 μm . Algunas de las imágenes más características de estas partículas se presenta en las figuras 5.3.1 a 5.3.7.

El análisis químico por espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de energías (EDS) en muestras de aerosoles atmosféricos provenientes de las dos estaciones, proporcionó los siguientes resultados: C, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Ce y Bi.

En casi todas las muestras analizadas, las partículas presentan la misma composición química como son: Si, O, Na, Cl, S, Mg, Al y Ca.

Un espectro de dispersión de energías se presenta usualmente como un histograma, en donde el eje horizontal son unidades de energía y el eje vertical número de cuentas o intensidad. Las energías de los elementos encontrados se presentan en la tabla 5.13.

Tabla 5.13 Valores de energía (keV) de los elementos identificados por EDS.

ELEMENTO	ENERGÍA (keV)
C	0.277
O	0.525
Na	1.041
Mg	1.253
Al	1.486
Si	1.739
P	2.013
S	2.307
Cl	2.621
K	3.312
Ca	3.690
Ti	4.508
Fe	6.398
Cu	8.040
Ce	4.839
Bi	2.419

Las fotomicrografías de cada una de las partículas encontrada así como su composición química como se determinó por EDS se presentan en las figuras 5.3.1 a 5.3.7. Se procedió a buscar los posibles compuestos existente de acuerdo a la composición elemental y después se realizó el cálculo de porcentaje atómico de acuerdo a las formulas químicas ideales de los compuestos o minerales que se consideraron con mayor probabilidad siendo éstos los que se asignan para cada partícula de las fotomicrografías. Se propone una fórmula química de acuerdo con la composición elemental del análisis por EDS.

Figura 5.3.1 Imagen y espectro de EDS de una fibra de tremolita ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$), con un tamaño de 236 μm . Identificada en la muestra LV5.

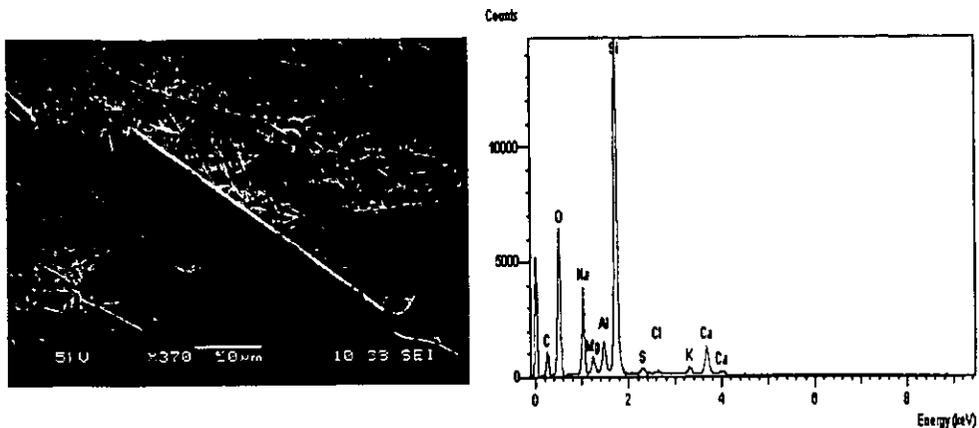


Tabla 5.3.1 Composición de los elementos presentes.

ELEMENTO	COMPOSICIÓN EXPERIMENTAL (%)	COMPOSICIÓN TEORICA (%)
C	19.19	----
O	44.45	47.27
Na	8.43	----
Mg	1.15	14.95
Al	1.94	----
Si	20.77	27.65
S	0.41	----
Cl	0.18	----
K	0.61	----
Ca	2.87	9.86
TOTAL	100.00	99.73

Figura 5.3.2 Imagen y espectro de EDS de una partícula de albita cálcica ((Na,Ca)Al(Si,Al)₃O₈) o anortita sódica ((Ca,Na)(Al, Si)₂Si₂O₈), con un tamaño de 32 μm. Identificada en la muestra LV4.

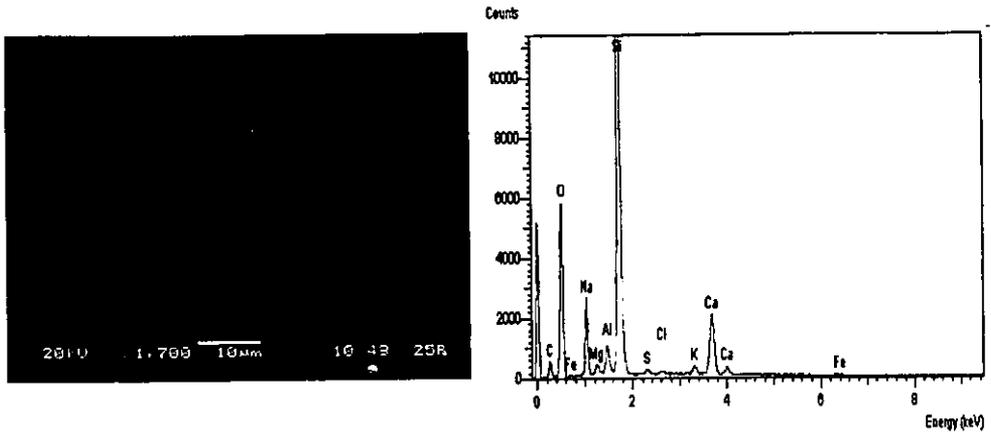


Tabla 5.3.2 Composición de los elementos presentes.

ELEMENTO	COMP. EXP. (%)	COMP. TEO. (%)	
		ALBITA CÁLCICA	ANORTITA SÓDICA
C	13.19	----	----
O	46.39	31.11	35.81
Na	6.64	5.60	6.43
Mg	0.63	----	----
Al	1.44	26.25	15.13
Si	24.75	27.30	31.42
S	0.28	----	----
Cl	0.24	----	----
K	0.58	----	----
Ca	5.68	9.74	11.21
Fe	0.20	----	----
TOTAL	100.00	100	100

Figura 5.3.3 Imagen y espectro de EDS de una partícula de la cual se propone la fórmula química de hauyne o lazurita ($\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_2$) de acuerdo con los datos de la tabla 5.3.3, con un tamaño de $7.89 \mu\text{m}$. Identificada en la muestra EC4.

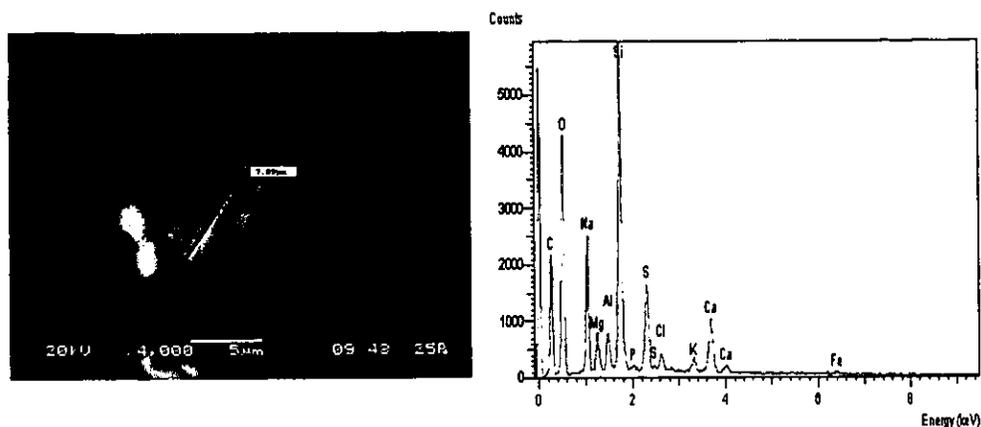


Tabla 5.3.3 Composición de los elementos presentes.

ELEMENTO	COMP. EXP. (%)	COMP. TEO. (%)
C	31.91	----
O	42.00	45.52
Na	6.54	12.27
Mg	1.53	----
Al	1.03	14.40
Si	9.84	14.98
P	0.17	----
S	2.96	5.70
Cl	0.66	----
K	0.54	----
Ca	2.75	7.13
Fe	0.25	----
TOTAL	100.00	100.00

Figura 5.3.4 Imagen y espectro de EDS de una partícula que probablemente puede ser de bismita (Bi_2O_3) u otro compuesto de bismuto, con un tamaño de 18.63 μm . Identificada en la muestra LV5.

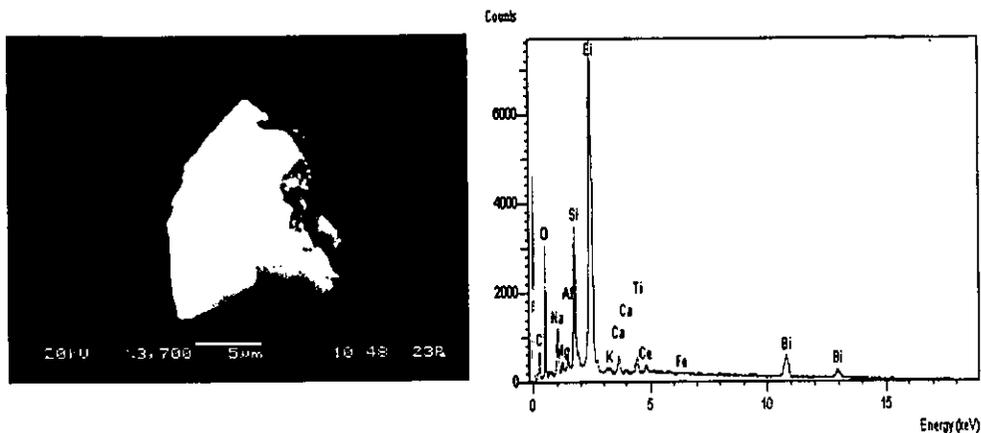


Tabla 5.3.4 Composición de los elementos presentes.

ELEMENTO	COMP. EXP. (%)	COMP. TEO. (%)
C	12.18	----
O	29.76	10.30
Na	3.16	----
Mg	0.45	----
Al	0.59	----
Si	5.00	----
K	0.27	----
Ca	1.11	----
Ti	0.85	----
Cu	0.40	----
Ce	1.41	----
Bi	44.82	89.70
TOTAL	100.00	100.00

Figura 5.3.5 Imagen y espectro de EDS de una partícula de la cual se propone la fórmula química de Sazhinita ($\text{Na}_3\text{CeSi}_6\text{O}_{15}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) o de allanita ($\text{CaCe}_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{O},\text{OH})_2$), con un tamaño de 37.5 μm . Identificada en la muestra LV5.

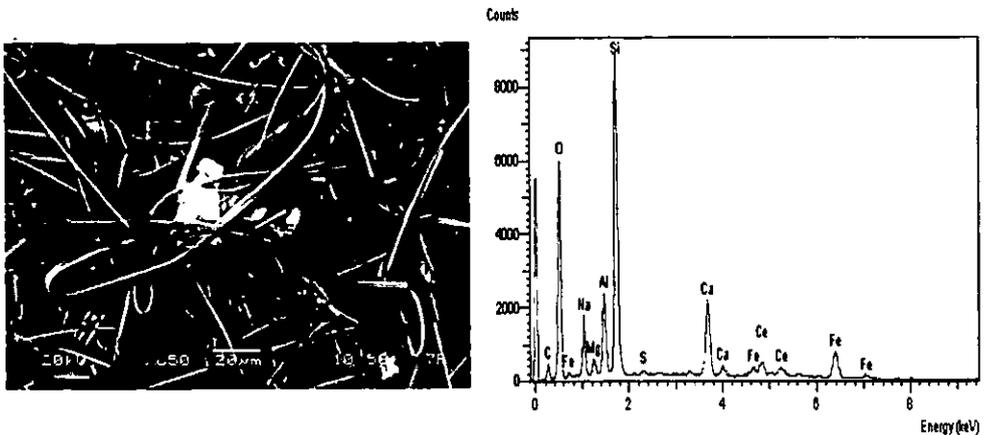
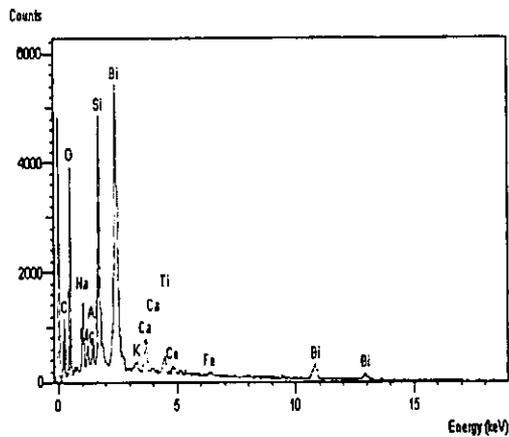
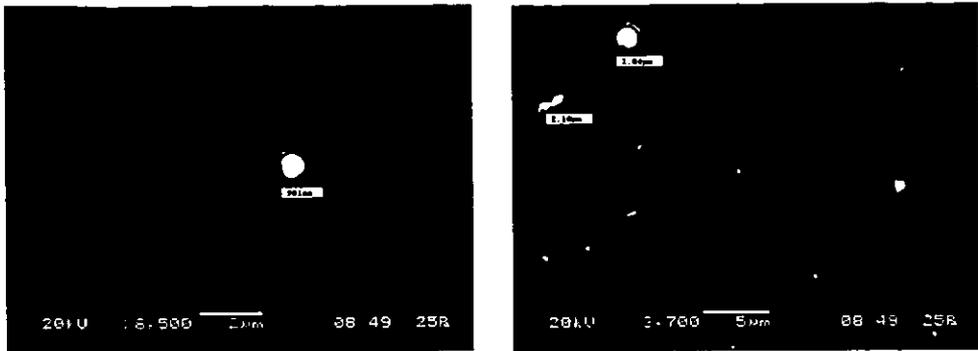


Tabla 5.3.5 Composición de los elementos presentes.

ELEMENTO	COMP. EXP. (%)	COMP. TEO. (%)	COMP. TEO. (%)
		SAZHINITA	ALLANITA
C	10.38	----	----
O	46.29	46.30	----
Na	5.29	9.53	30.51
Mg	0.96	----	----
Al	4.41	----	----
Si	17.15	23.22	10.70
S	0.25	----	----
Ca	6.23	----	5.09
Fe	5.59	----	----
Ce	3.45	19.30	53.43
TOTAL	100.00	98.35	99.73

Figura 5.3.6 Imagen y espectro de EDS de partículas que probablemente puede ser de bismita (Bi_2O_3) u otro compuesto de bismuto. Identificada en la muestra EC7.

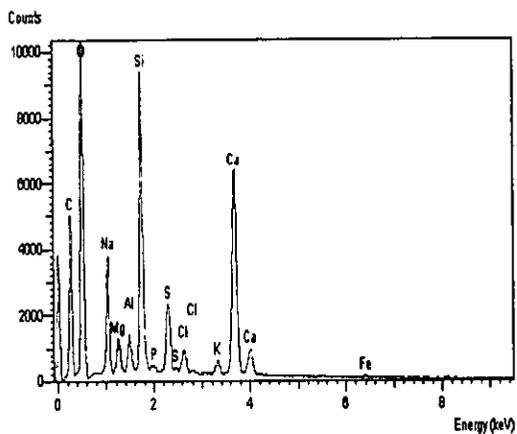
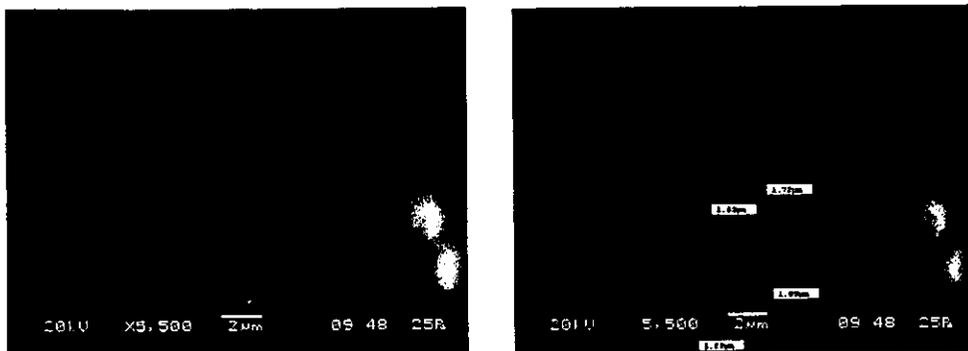


Para la primera fotografía, la partícula tiene un tamaño de 902 nm y para la segunda fotografía las partículas son menores a 2 μm .

Tabla 5.3.6 Composición de los elementos presentes.

ELEMENTO	COMP. EXP. (%)	COMP. TEO. (%)
C	17.92	----
O	37.04	10.30
Na	3.47	----
Mg	0.71	----
Al	0.98	----
Si	7.05	----
K	0.38	----
Ca	1.65	----
Ti	0.71	----
Fe	0.51	----
Ce	0.92	----
Bi	28.97	89.7
TOTAL	100.00	100.00

Figura 5.3.7 Imagen y espectro de EDS de partículas de silicato de sodio y calcio ($\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$). Identificada en la muestra LV6.



En ambas fotografías las partículas son menores a 2 μm .

Tabla 5.3.7 Composición de los elementos presentes.

ELEMENTO	COM. EXP. (%)	COMP. TEO. (%)
C	25.79	---
O	48.31	35.92
Na	5.04	25.82
Mg	1.03	---
Al	0.86	---
Si	7.18	15.76
P	0.16	---
S	1.91	---
Cl	0.70	---
K	0.44	---
Ca	8.43	22.50
Fe	0.16	---
TOTAL	100.00	100.00

5.4 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las partículas en los filtros de las muestras recolectadas, presentan una mezcla de todos los tamaños. Los análisis por MO y MEB mostraron un intervalo de tamaño de 900 nm a 1000 μm . En cuanto a las diferentes formas, se encontró lo siguiente: granos aislados, conglomeraciones y partículas alargadas (fibras).

El análisis cualitativo elemental realizado en las 20 muestras de aerosoles ambientales provenientes de las estaciones de Laguna Verde y en la Estación Climatológica, mostró en forma consistente la presencia de los mismos elementos: K, Ca, Ti, Fe, Mn, Ni, Zn, Br, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Pb, C y O para los elementos Bi y Ce solo se identificaron en cuatro muestras; en proporciones relativamente idénticas, según se puede estimar de los máximos de intensidad de las gráficas de fluorescencia de rayos X y de microanálisis de rayos X por dispersión de energías. La concentración de los elementos identificados de acuerdo al análisis semicuantitativo por fluorescencia de rayos X se puede considerar que son los "normalmente" se encuentran en la atmósfera, ya que no se tiene la influencia de otras fuentes; cualquiera de estos elementos puede ser nocivo a concentraciones altas.

Los elementos identificados por las técnicas utilizadas (fluorescencia de rayos X y microanálisis de rayos X por dispersión de energías), en su mayoría son los de mayor abundancia en la naturaleza: oxígeno, silicio, aluminio, hierro, calcio, titanio, manganeso, sodio, potasio, fósforo, etcétera; por lo tanto su origen es de fuentes naturales. Para los elementos níquel, cobre, zinc, bromo y plomo es posible que provengan de fuentes antropogénicas, estos elementos son los que se encuentran en menor cantidad en comparación con los otros elementos.

Por lo general los elementos identificados no se encuentran en estado libre sino combinados con otros elementos formando compuestos, en este caso algunas fases cristalinas identificadas por la técnica de difracción de rayos X. Las muestras exhiben los mismos compuestos cristalinos, que en forma condensada se anotan en las tablas 5.9 de los resultados.

La presencia de estos elementos se encontró en mas de una fase como es el caso del silicio, este elemento se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre en forma de dióxido de silicio y de silicatos complejos. El dióxido de silicio es el principal componente de la arena y por ser una zona costera el lugar de estudio, el levantamiento de polvo por el viento contribuye a enriquecer los particulados atmosféricos por lo que existe una gran cantidad de silicio en combinación con el oxígeno formando algún tipo de silicato como se puede observar en las gráficas de FRX y EDS. De acuerdo con los resultados de DRX, el silicio se encontró como SiO_2 , se buscaron todos sus polimorfos y los que se encontró fue cuarzo y cristobalita; en los silicatos, como albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y como anortita sódica ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Los dos últimos compuestos tienen en común al aluminio que por lo regular se encuentra como silicatos puros o mezclado con otros elementos, como sodio, potasio, hierro, calcio y magnesio; y las fases identificadas son la anortita sódica y la albita.

La presencia de cloro, sodio y el azufre, se debe a la influencia del aerosol marino por la cercanía del mar, dando la formación de sulfatos como es el caso de la tenardita (Na_2SO_4) y de la eugsterita ($\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) así como la formación de cloruros, de los que se encontraron la halita (NaCl) y la halita potásica ($\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{Cl}$). La halita es un mineral que se forma tras el secado de cuerpos rodeados de agua salada, en este caso por ser una zona marítima, se justifica la presencia de este mineral en la atmósfera. Este mineral suele estar asociado con yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), se propone su existencia, aunque no se tiene la certeza de su presencia en las muestras, debido a que la línea más importante se traslapa con una línea de cuarzo.

En el análisis de las muestras de playa y de suelo se demostró la influencia de la composición del suelo en el aerosol atmosférico de la región; esto confirma, el estudio realizado en otras zonas de México⁶¹.

Algunos elementos no fueron detectados en ambas técnicas (FRX y EDS), ya que la sensibilidad de cada una es diferente con respecto a cada elemento presente en la muestra. Por ejemplo el bismuto, cerio y carbono fue detectado mediante EDS y no por FRX. En particular en las muestras de las figuras 5.3.4, 5.3.5 y 5.3.6 donde se observa bismuto y cerio, que por FRX no fueron detectados.

De igual manera mediante difracción de rayos X no se identificaron fases con los elementos (Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Ce, Pb y Cu,) que los análisis elementales indican que están presentes en algunas muestras, esto debido, posiblemente, a la cantidad mínima en la que se encuentran. Las fases presentes en las muestras son provenientes de fuentes naturales y algunas corresponden a los de una atmósfera marina como es el caso del cuarzo y la halita.

La caracterización de las partículas atmosféricas de origen mineral contenidas en los filtros se logró de manera satisfactoria determinar la composición química. Sin embargo en la determinación de las fases cristalinas no sucedió igual ya que la cantidad de muestra en cada filtro no era suficiente, por lo que se tuvo que concentrar en un solo filtro y de esta manera lograr determinar los compuestos más comunes presentes en la atmósfera. Es necesario dejar más tiempo de exposición el filtro en el medio ambiente con el fin de recolectar una mayor cantidad de muestra. Aunque el filtro con el que se realizó la recolección no fue el más adecuado, ya que al desprender la muestra, se arrastraba parte de la composición del filtro. En este tipo de análisis la elección del filtro es lo más importante, por lo que se sugiere que la muestra debe ser recolectada directamente con filtros de membrana de plata, con filtros de PVC o cualquier otro filtro de tipo orgánico que sea soluble en algún disolvente y posteriormente redepositarlo en una membrana de plata.

Por el análisis de microscopía óptica solo fueron visibles partículas muy por encima de 100 μm que en su mayoría son partículas alargadas puntiagudas de color transparente, encontrándose además una gran cantidad de partículas granuladas muy pequeñas que apenas son visibles, presentando coloración en su superficie, por lo que se puede decir que son partículas cristalinas. Para un análisis morfológico más completo es necesario un microscopio de mayor aumento. En la comparación de las partículas microscópicas con las fotomicrografías de *The particles Atlas*⁶⁰ no se encontró relación alguna, sobre todo en la búsqueda de fibras de asbesto que se buscaron minuciosamente en el filtro sin encontrar algo semejante. Para los propósitos de este estudio fue de muy poca utilidad el análisis por microscopía óptica.

Mediante el análisis por microscopía electrónica de barrido, se obtuvieron mejores resultados, ya que se pudo determinar el tamaño de partículas así como su composición química. Se pudieron realizar las mediciones de partículas desde 900 nm hasta de cientos de micras, al igual que su composición química lo cual era uno de los propósitos. En cuanto a las formas se observaron partículas alargadas (fibras), partículas individuales, conglomeraciones o sea partículas formadas por la aglomeración de partículas más pequeñas. El análisis por EDS se realizó a nivel individual de partícula así como en su conjunto. En el análisis de una partícula se enfoca el haz de electrones sobre una pequeña área de la misma y se recoge la información de la composición que es representativa para toda la partícula. Cuando no se tiene otra información para deducir la composición química de una partícula, es muy complejo tratar de deducir exactamente alguna fórmula química para la partícula y es prácticamente imposible; por lo que con la información obtenida por EDS solo se propone una posible fórmula química. Además que en el porcentaje atómico calculado se encontraron desviaciones con el experimental debido a las sustituciones isomorficas propias de los minerales.

Debido a la naturaleza del aerosol, se encuentran en las partículas una gran cantidad de impurezas en su superficie por la adsorción de partículas más pequeñas, sobre todo de silicatos ya que se encuentra gran cantidad de silicio y oxígeno en la atmósfera, tal como se indica en el análisis semicuantitativo por FRX, esto dificulta la identificación de manera correcta a la partícula de interés.

De acuerdo con los espectros de EDS las partículas presentan una gran variedad de elementos en su superficie desde muy comunes hasta los poco frecuentes como es el bismuto y cerio. La fracción de partículas PM-10 que corresponde a las partículas inhalables, en todas las partículas analizadas el silicio, oxígeno, carbono, sodio, calcio y cloro son los elementos que están presentes con mayor frecuencia, pero no solo éstos están presentes sino que también se encuentran otros elementos como son: potasio, magnesio, aluminio, azufre, titanio, cobre, fósforo y fierro. Estas mismas composiciones y/o elementos se encuentran en partículas PM-2.5 y en las partículas nanométricas, que de hechos éstas son las más penetrantes y las más dañinas, tal vez en las concentraciones que se encuentran no pueden ocasionar graves daños en corto tiempo, aunque pueden ser acumulativos y tener posibles riesgos para la salud.

La designación de la fase a la que corresponden las partículas de las fotomicrografías de MEB, se realiza de acuerdo con los elementos que se tienen en los espectros de EDŜ así como su composición considerando las fases cristalinas reportadas en *Powder Diffraction File*⁵⁹. Para la figura 5.3.1 se propone que se trata de una fibra de asbesto (tremolita) debido a su composición química, algunas fotomicrografías presentan otros elementos que las fases determinadas por DRX. Para la figura 5.3.2 se propuso de la existencia de albita cálcica o anortita sódica, ya que estas fases cristalina se determino por DRX, para las figuras 5.3.4 y 5.3.6 se propone la bismita (Bi_2O_3). Para las figuras 5.3.3, 5.3.5 y 5.3.7 se propuso la formula química de acuerdo a los elementos más abundantes. En el caso de la figura 5.3.5 se propone que se trata de algún compuesto de cerio, aun cuando se encuentra en menor proporción que los otros elementos presentes, esto es debido a que en la fotomicrografia de la partícula es blanca y en este tipo de análisis cuando se encuentran elementos pesados en su composición química la fotomicrografia de las partículas es blanca o clara.

Sólo con el microscopio electrónico de barrido se lograron determinar de manera adecuada partículas con un tamaño menor a 10 μm . Así mismo se pudo establecer la composición química y el tamaño de cada una, por lo cual se considera que este método es la mejor manera de analizar este tipo de partículas.

6 CONCLUSIONES

Con este trabajo se logro de manera satisfactoria determinar la composición química así como la cantidad presente de cada una de ellas. De igual manera se pudo determinar las fases cristalinas mas comunes presentes en el aerosol atmosférico de la región.

En la determinación del tamaño de las partículas por microscopia óptica fue de muy poca utilidad el análisis por microscopia óptica, esto es debido a la poca resolución del microscopio. Sólo con el microscopio electrónico de barrido se lograron determinar la composición química y el tamaño de cada una de las partículas, por lo cual se considera que este método es la mejor manera de analizar este tipo de partículas.

Las alteraciones mas comunes y mas fáciles de detectar de las partículas de tamaño respirable ($\leq 10 \mu\text{m}$) en la salud humana son: irritabilidad en la mucosa y fosas nasales. Las partículas menores a $2.5 \mu\text{m}$ entran en el organismo ocasionando una disminución en las funciones respiratorias y cardiovascular, cuando estas tienden a alojarse en los alvéolos pulmonares prontamente inician una alteración en los tejidos, ocasionando un endurecimiento de los tejidos dando lugar la iniciación de una fibrosis o algún tipo de carcinoma e incluso puede ocasionar la muerte. Estos efectos casi todo tipo de partícula lo ocasionan, salvo que algunos son mas dañinos que otros de acuerdo a la composición química.

Los resultados de este trabajo son alentadores en el sentido de que los elementos y las fases cristalinas identificados son los más comunes en la corteza terrestre. El porcentaje de la concentración de los elementos es aceptable de acuerdo a la abundancia de su distribución en la naturaleza. De esta manera, se logró conocer el perfil de compuestos cristalinos y elementos químicos cuyo tamaño las hace respirables, las cuales existentes de forma natural en la atmósfera de esta región. Con ello cualquier contribución antropogénica que pudiera presentarse posteriormente sería fácilmente detectable, pues se tendrá un marco de comparación para observar variaciones en la concentración y/o presencia de particulados extraños. Se requieren mas sitios de estudios sobre las fases cristalinas, sobre todo de lugares

con atmósfera en donde la contribución del hombre sea mínima y de esta manera tratar de regular las emisiones de partículas de este tipo en las atmósferas urbanas.

Podemos concluir que es necesario implementar métodos de estudios de particulados cristalinos atmosféricos para identificar y cuantificar las especies tóxicas. Las normas ambientales que se emplean en México sobre emisión de contaminantes han sido adaptadas de otros países, principalmente de los Estados Unidos, por lo que es necesario establecer estudios propios de acuerdo a las condiciones ambientales y situación geográfica.

7 BIBLIOGRAFÍA

1. Salazar, L. S., Alvarez, D. C., Mendoza, M. R., Pérez, A. J., Castellanos, R. M. A., Gómez, L. B. "Atmospheric particles in the central coastal zone of the Gulf of Mexico, Laguna Verde area, Veracruz, Mexico." *Atmósfera*. 1997; 10: 43-58.
2. Air Quality for Particulate Matter, National Air Pollution Control Administration, Publication AP-49, 1969.
3. Dockery, D. W. and Pope, C. A. "Acute effects of particulate air pollution." *Ann. Rev. Pub. Health*. 1994; 15, 107.
4. Seaton Anthony, MacNee William, Donaldson Kenneth and Godden David. "Particulate air pollution and acute health effects." *The Lancet*. 1995; 345: 176-178.
5. Spurný, K. R. "Chemical mixtures in atmospheric aerosols and their correlation to lung diseases and lung cancer occurrence in the general population." *Toxicology Letters*. 1996; 88: 271-277.
6. Nolan, R. P., Langer, A. M., Harington, J. S., Oster, G. and Selikoff, I. J. "Quartz hemolysis as related to its surface functionalities." *Environ. Res*. 1981; 26: 503-520.
7. Vallyanthan, V. and Hahn, H. L. "Cigarette smoking and inorganic dust in human lungs." *Arch. Env. Health*. 1985; 40: 69-43.
8. Rom, N. W., Bitterman, B. P., Rennard, I. S., Cantin, A. and Crystal, G. R. "Characterization of the lower respiratory tract inflammation of nonsmoking individuals with interstitial lung disease associated with chronic inhalation of inorganic dusts." *Am. Rev. Respir. Dis*. 1987; 136: 1429-1434.
9. Hauck, H. "Revision of ambient air quality standards for PM?" *Toxicology Letters*. 1996; 96-97: 269-276.
10. Federal Register, 1971. EPA; National primary and secondary ambient air quality standards. FR 36, 8186.
11. Friedlander, S. K. and Lippmann, M. "Revising the Particulate Ambient Air Quality Standard." *Environmental Science & Technology*. 1994; 28(3): 148A-150A.
12. Raber, L. R. "EPA's air standards." *Chem. Eng. News*. 1997; 14: 10-18.
13. Tyson, R. "Next step for EPA's new air quality regs: Monitoring." *Environmental Science & Technology*. 1997; 31(9): 404A-505A.

14. Robertson, J., Dodgson, I., Gormley, P., and Collings, P. "An investigation of the adsorption of oxides of nitrogen on respirable mineral dust and the effects on their cytotoxicity." *Ann. Occup. Hyg.* 1982; 26(1-4): 607-623.
15. Spurný, K. R. "On the physics, chemistry and toxicology of ultrafine anthropogenic, atmospheric aerosols (UAAA): new advances." *Toxicology Letters.* 1998; 96-97: 253-261.
16. Dopp Elke and Schiffman Dietmar. "Analysis of chromosomal alterations by asbestos and ceramic fiber." *Toxicology Letters.* 1998; 96-97: 155-162.
17. Okayasu R., Takahashi S., Yamada S., Hei, Tom K., and Ullrich, Robert L. "Asbestos and DNA Double Strand Breaks." *Cancer Res.* 1999; 59: 298-300.
18. Afaq Farrukh, Abidi Parveen, Matin Rana and Rahman Qamar. "Activation of alveolar macrophages and peripheral red blood cells in rats exposed to fibers/particles." *Toxicology Letters.* 1998; 99: 175-182.
19. Guthrie, George D. "Mineral Properties and Their contributions To Particle Toxicity." *Environmental Health Perspectives.* 1997; 105 suppl. (5):1003-1011.
20. Fubini, Bice. "Surface Reactivity in the Pathogenic Response to Particulates." *Environmental Health Perspectives.* 1997; 105 suppl. (5):1013-1020.
21. Churg Andrew and Wiggs Barry. "Mineral Particles, Mineral Fiber, and Lung Cancer." *Environ. Res.* 1985; 37: 364-372.
22. Rashmi Desai and Roy J. Richards. "The adsorption of biological macromolecules by mineral dust." *Environ. Res.* 1978; 16: 449-464.
23. Schntitzer, R. J. and Pundsack, F. L. "Asbestos Hemolysis." *Environ. Res.* 1970; 3: 1-13.
24. Harington, J. S., Miller, K., and Macnab, G. "Hemolysis by Asbestos." *Environ. Res.* 1971; 4: 95-117.
25. Wagner, J. C., Gilson, J. C., Berry, G., and Timbrell, V. "Epidemiology of asbestos cancer." *Br. Med. Bull.* 1971; 27(1): 71-76.
26. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1992-1999. Atlanta, GA: U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Services.
27. Nolan, R. P., Langer, A. M., Harington, J. S., Oster, G., and Selikoff, I. J. "Quartz Hemolysis as Related to Its Surface Functionalities." *Environ. Res.* 1981; 26: 503-520.

28. Smith, Deane K. "Evaluation of the detectability and quantification of respirable crystalline silica by X-ray powder diffraction methods." *Powder Diffraction*. 1997; 12: 200-227.
29. Luckey, T. D. and Venugopal, B. *Metal Toxicity in Mammals*. Vol. 1. Plenum Press, New York. 1977.
30. Seiler, Hans G. *Toxicity of Inorganic Compounds*. Marcel Dekker, Inc. 1988.
31. Clayton, George D. and Clayton, Florence E. *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*. 3rd ed. Vol. 2 A. Toxicology. John Wiley & Sons, Inc. 1987.
32. Lodge, J. P. 1988. *Methods of Air Sampling and Analysis*. 3rd ed. Intersociety Committee. Lewis Publisher, Inc., Chelsea, MI. 1988.
33. Chow, Judith C. "Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles." *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 1995; 45: 320-382.
34. Godish, Thad. *Air Quality*. 2nd ed. Lewis Publishers, Inc., 1991.
35. Watts, S. F., Yaaqub, R. and Davies, T. "The use of Whatman 41 filter papers for high aerosol sampling". *Atmospheric Environment*. 1987; 21(12): 2731-2736.
36. May, K. R. "The Cascade Impactor: An Instrument for Sampling Coarse Aerosol." *J. Sci. Instrumm.* 1945; 22: 187-195.
37. Mitchell, R. I. and Pilcher, J. M. "An improved cascade impactor for measuring aerosol particle sizes." *Ind. Engng Chem.* 1956; 51: 1039-1042.
38. Nuffiel, E. W. *X-ray Diffraction Methods*. John Wiley & Sons, Inc. E. U. A. 1966.
39. Birks, L. S. *X-ray Spectrochemical Analysis*. Interscience Publisher S, Inc. N. Y. 1959.
40. Semat, Henry. *Introduction to Atomic and Nuclear Physics*. Third edition. Rinehart & Company, Inc. New York. 1958.
41. Sandström, A. E., Experimental methods of X-ray spectroscopy: ordinary wavelengths. *In Encyclopedia of Physics*. Vol. XXX, de. S. Flügge. Springer-Verlag, Berlin/Götting/Heidelberg, 1957.
42. Jenkins, R., Manne, R., Robin, R. and Senamaud, C. "Nomenclature System for X-ray Spectroscopy." *Pure & Appl. Chem.*, 1991; 63 (5): 735-746.
43. Jenkins, R. and Snyder, R. L. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. John Wiley & Sons, Inc. 1996.

44. Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1978.
45. Stout, G. H. and Jensen, L. H. *X-ray Structure Determination: A practical Guide*. The Macmillan Company, New York, 1968.
46. Harper, Sharon L. and Walling, Joseph F. "Simplex Optimization of Multielement Ultrasonic Extraction of Atmospheric Particulates." *Anal. Chem.*, 1983; 55:1553-1557.
47. Santos, M. D., Matos, J. R., and Carbalho, L. R. F. "An X-ray diffraction study of filters used for atmospheric aerosol sampling". *Power Diffraction*. 1996; 11(3): 230-234.
48. Potts, Philip J. and Webb, Peter C. "X-Ray fluorescence spectrometry." *Journal of Geochemical Exploration*. 1992; 44: 251-296.
49. Jenkins, R. and De Vries, J. L. *Practical X-ray Spectrometry*. 2nd ed. Philips Technical Library. 1970.
50. Bertin, E. P. *Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis*. Plenum press, Nex York, 1978.
51. Spurný, Kvetoslav R., Lodge, James P., Frank, Evelyn R., and Sheesley, David C. "Aerosol Filtration by Means of Nucleopore Filters Structural and Filtration Properties." *Environmental Science & Technology*. 1969; 3 (5): 453-464.
52. Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy*. Springer-Verlag, Berlin. 1985.
53. Cheremisinoff, Paul N. *Encyclopedia of Environmental Control Technology*. Volume 2. Air Pollution Control. Gulf Publishing Company. 1989.
54. Joy, D. C., Roming, D. and Goldstein, J. I. *Principles of Analytical Electron Microscopy*. Plenum Press, New York. 1986.
55. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Fiori, C. E. and Lifshin, E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, New York. 1981.
56. Newbury, D. E., Joy, D. C., Echlin, P., Fiori, C. E. and Goldstein, J. I. *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, New York. 1986.
57. Referenciados por NIOSH para el muestreo de contaminantes ambientales. U. S National Institute of Safety and Health, Manual of Analytical Methods, abril de 1977 y agosto de 1978.

58. White, E. W. and Johnson, G. G. *X-Ray Emission and Absorption Wavelengths and Two-Theta Tables*, ASTM Data Series DS 37A. American Society for Testing and Materials. Ed Philadelphia, Pa. USA. 1970.
59. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1995). *Powder Diffraction File*. File Set 1-45, Swarthmore, Penn.
60. McCrone, W. C., Drafty, R. G., and Delly, J. G. *The Particles Atlas*. Ann Arbor Science Publisher, Ann Arbor, Mich., 1967.
61. Castellanos, R. M. A., Salazar, S., Gómez, L. B. "Influencia de la composición del suelo en el aerosol atmosférico de cuatro zonas de México." *Atmósfera*. 1991; 4: 165-176.