



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

Caracterización química de los aerosoles atmosféricos al suroeste de la ciudad de Querétaro

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

Ana Karla Jiménez García



CIUDAD DE MÉXICO

AÑO 2018



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: María Rafaela Gutiérrez Lara

VOCAL: Claudia Inés Rivera Cárdenas

SECRETARIO: Harry Alvarez Ospina

1er. SUPLENTE: Rene González Albarrán

2° SUPLENTE: Mariana Macías Mendoza

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE CIENCIAS. EDIFICIO TLAHUIZCALPAN. TALLER DE METEOROLOGÍA

ASESOR DEL TEMA:

Harry Alvarez Ospina

SUSTENTANTE (S):

Ana Karla Jiménez García

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por permitirme realizar mis estudios profesionales.

A la Facultad de Ciencias y al Centro de Ciencias de la Atmósfera, por permitirme realizar los análisis químicos en los que se basó este trabajo de tesis y por el conocimiento compartido.

Al programa UNAM-DGAPA-PAPIIT proyecto IA 107717 por el apoyo económico recibido en la realización de este trabajo.

A la Dra. María Rafaela Gutiérrez Lara, Dra. Claudia Inés Rivera Cárdenas y al Dr. Harry Alvarez Ospina por formar parte del jurado y por sus valiosos comentarios y observaciones durante la revisión de este trabajo.

Al Ingeniero Alfredo Rodríguez Manjarrez y a la Química María Isabel Saavedra Rosado, por el gran apoyo técnico y conocimientos brindados durante el desarrollo de este trabajo.

Índice

1. Introducción	1
2. Marco teórico	4
2.1 Aerosoles	4
2.2 Efectos de la salud	9
2.3 Efectos en el medio ambiente y edificaciones	10
2.4 Impacto en el clima	11
2.5 Composición química de partículas atmosféricas	12
2.6 Cromatografía	16
2.7 Cromatografía de líquidos	18
2.8 Componentes de un cromatógrafo de líquidos	19
2.8.1 Bombas	19
2.8.2 Inyección de la muestra	19
2.8.3 Columnas	19
2.8.4 Detectores	20
2.8.5 Registrador	20
2.9 Cromatografía de intercambio iónico	21
3. Objetivos	23
4. Parte experimental	24
4.1. Sitio de muestreo	24
4.2. Diseño de la campaña de medición	25
4.3 Equipo de medición	27
4.4 Extracción de iones inorgánicos solubles en agua	28
4.5 Validación del método analítico	30
4.5.1 Linealidad del sistema	30
4.5.2 Precisión del sistema	31
4.5.3 Precisión del método	32
4.5.4 Límite de cuantificación y detección	32
4.5.5 Cuantificación de iones inorgánicos	33
4.6 Análisis de Carbono Total, orgánico y elemental	34
5. Resultados y discusión	37
5.1 Análisis de partículas	37
5.2 Análisis de composición química	40
5.2.1 Validación del método analítico	40
5.2.1.1 Linealidad del sistema	41
5.2.1.2 Precisión	43
5.2.1.3 Límites de detección y cuantificación	44
5.2.2 Iones inorgánicos solubles en agua	45
5.2.3 Carbono (carbono elemental y orgánico)	49
5.2.4 Distribución química	50

5.3 Rosas de vientos	52
5.4 Balance iónico	54
5.5 Comparación de resultados	61
6.Conclusiones	63
7. Perspectivas generales	65
8.Bibliografía	66

Lista de figuras

Figura 1.	Fuentes de emisión, procesos y efectos generales en contaminación atmosférica	4
Figura 2.	Tamaño de partícula	7
Figura 3.	Distribución de tamaños de partículas	9
Figura 4.	Diagrama del sistema respiratorio y probable deposición de las partículas atmosféricas	10
Figura 5.	Distribución de las partículas en la atmósfera y su composición	12
Figura 6.	Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica	24
Figura 7.	Proceso de acondicionamiento de filtros	26
Figura 8.	MiniVol y plato de impactación	27
Figura 9.	Sistema de calibración	28
Figura 10.	Baño ultrasónico y agitador orbital usados en el proceso de extracción.	29
Figura 11.	Analizador de carbono UIC CM5014	34
Figura 12.	Diagrama de funcionamiento del analizador de carbono	35
Figura 13.	Serie de tiempo de $PM_{2.5}$ en Corregidora, Querétaro	38
Figura 14.	Serie de tiempo de PM_{10} en Corregidora, Querétaro	39
Figura 15.	Correlación entre PM_{10} y $PM_{2.5}$ durante la campaña de medición	40
Figura 16.	Curva de calibración cationes	41
Figura 17.	Curva de calibración aniones	41
Figura 18.	Serie de tiempo de los diferentes aniones durante toda la campaña en las $PM_{2.5}$	46
Figura 19.	Serie de tiempo de los diferentes aniones durante toda la campaña en las PM_{10}	47
Figura 20.	Serie de tiempo de los diferentes cationes durante toda la campaña en las $PM_{2.5}$	48
Figura 21.	Serie de tiempo de los diferentes cationes durante toda la campaña en las PM_{10}	48
Figura 22.	Serie de tiempo de carbono elemental y orgánico durante toda la campaña en las $PM_{2.5}$	49

Figura 23.	Porcentajes de la distribución química promedio en $PM_{2.5}$ durante toda la campaña	50
Figura 24.	Porcentajes de la distribución química promedio en PM_{10} durante toda la campaña	51
Figura 25.	Distribución de la concentración promedio de iones solubles en $PM_{2.5}$ provenientes de la localidad el Pueblito los días 15-19, 22,23 y 25 de mayo	55
Figura 26.	Distribución de la concentración promedio de iones solubles en PM_{10} provenientes de la localidad el Pueblito los días 15-19, 22,23 y 25 de mayo	55
Figura 27.	Distribución de la concentración promedio de iones solubles en $PM_{2.5}$ provenientes del centro de Querétaro los días 27,28 y 30 de mayo	56
Figura 28.	Distribución de la concentración promedio de iones solubles en PM_{10} provenientes del centro de Querétaro los días 27,28 y 30 de mayo	56
Figura 29.	Balance iónico para las partículas $PM_{2.5}$ en el sitio de muestreo	58
Figura 30.	Balance iónico para las partículas PM_{10} en el sitio de muestreo	59
Figura 31.	Relación Amonio Total (AT) / Sulfato total (ST) en $PM_{2.5}$ durante toda la campaña	60
Figura 32.	Relación Amonio Total (AT) / Sulfato total (ST) en PM_{10} durante toda la campaña	61

Lista de tablas

Tabla 1.	Técnicas de análisis térmico	16
Tabla 2.	Condiciones cromatográficas usadas en la determinación de los iones inorgánicos	29
Tabla 3.	Intervalo de trabajo de cationes y aniones	31
Tabla 4.	Ecuaciones para el cálculo de LC y LD	33
Tabla 5.	Resumen del análisis de la regresión lineal para la evaluación lineal del sistema para cationes	42
Tabla 6.	Resumen del análisis de la regresión lineal para la evaluación lineal del sistema para aniones	43
Tabla 7.	Datos experimentales para la evaluación de la precisión para cationes	44
Tabla 8.	Datos experimentales para la evaluación de la precisión para aniones	44
Tabla 9.	LD y LC para el sistema de cationes	45
Tabla 10.	LD y LC para el sistema de aniones	45
Tabla 11.	Rosas de vientos	52
Tabla 12.	Comparación de mediciones en México	62

Lista de abreviaturas

Abreviatura	Significado
AAS	Atomic absorption spectrometry
ADN	Ácido desoxirribonucleico
ATD	Análisis térmico diferencial
b₀	Ordenada al origen
b₁	Pendiente
°C	Grados Celsius
Ca(NH₄)₂(SO₄)₂	Sulfato de calcio y amonio
Ca²⁺	Ion calcio
CaCO₃	Carbonato de calcio
CaSO₄	Sulfato de calcio
CH₄SO₃	Ácido metansulfónico
CIDETEQ	Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica
Cl⁻	Ion cloruro
cm	Centímetro
CO₂	Dióxido de carbono
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
CV	Coefficiente de variación
Ec	Ecuación
EPA	Environmental Protection Agency
g	Gramo
H₂O	Agua
H₂SO₃	Ácido sulfuroso
H₂SO₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorhídrico
HNO₃	Ácido nítrico
HO⁻	Hidroxilo
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HSO₄⁻	Bisulfato
IC	Intervalo de confianza
ICH	International Committee of Harmonization
K⁺	Ion potasio
K₂SO₄	Sulfato de potasio
KCl	Cloruro de potasio
KOH	Hidróxido de potasio
L	Litro
LC	Límite de cuantificación
LD	Límite de detección
µg	Microgramo
µL	Microlitro

μm	Micras
m^2	Metro cuadrado
m^3	Metro cúbico
mg	Miligramo
Mg^{2+}	Ion magnesio
MgSO_4	Sulfato de magnesio
MiniVol	Muestreador Tático de Material Particulado en Suspensión
mm	Milímetro
MP	Material particulado
meq	Microequivalente
$\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	Trimetilamina
Na^+	Ion sodio
CaCO_3	Carbonato de sodio
CaSO_4	Sulfato de sodio
NAAQS	National Ambient Air Quality Standards
NaCl	Cloruro de sodio
NaHCO_3	Bicarbonato de sodio
NH_3	Amoníaco
NH_4^+	Ion Amonio
NH_4HSO_4	Bisulfato de Amonio
NH_4NO_3	Nitrato de amonio
nm	Nanómetro
NO	Monóxido de nitrógeno
NO_2	Dióxido de nitrógeno
NO_3^-	Nitrato
NOM	Norma Oficial Mexicana
NO_x	Óxidos de nitrógeno
OMS	Organización Mundial de la Salud
PEAD	Polietileno de alta densidad
PM_{10}	Partículas de diámetro aerodinámico menor a 10 micrómetros
$\text{PM}_{2.5}$	Partículas de diámetro aerodinámico menor a 2.5 micrómetros
r	Coeficiente de correlación
r^2	Coeficiente de determinación
SEDEMA	Secretaría del Medio Ambiente
SEDESU	Secretaría de Desarrollo Sustentable
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SO_2	Dióxido de azufre
SO_4^{2-}	Sulfato
SSA	La Secretaría de Salud (México)
TG	Termogravimetría
W	Watt
XRF	X-ray fluorescenc

Resumen

En el presente trabajo se realizó una evaluación de la calidad del aire al suroeste de la ciudad de Querétaro, específicamente en el Municipio Corregidora. La evaluación consistió en la determinación de la concentración de masa y la composición química (iones inorgánicos solubles en agua y carbono) mediante la utilización de técnicas analíticas (cromatografía de intercambio iónico y coulombimetría), tanto en partículas menores o iguales a 2.5 micras como menores o iguales a 10 micras. Adicionalmente, se pudo investigar la influencia o el impacto que presentan las localidades aledañas al municipio de Corregidora sobre esta.

La campaña experimental se llevó a cabo durante el periodo comprendido entre el 10 y el 30 de Mayo del 2017. Mediante el análisis de los datos se encontró que los días de mayor concentración de partículas fue el día 22 de Mayo, cabe destacar que durante toda la campaña de medición se pudo comprobar que en ningún día se sobrepasó la norma oficial mexicana NOM-025-SSA1-2014. En cuanto a los iones, el anión de mayor concentración fue el sulfato, 10.2 y 9.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para las PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ respectivamente en el caso de los cationes de mayor concentración fue el amonio, con valores de 3.3 y 2.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente, los cuales provienen de la emisión de la combustión doméstica, la quema de biomasa y combustibles fósiles, y también de actividades del sector agropecuario. Adicionalmente, se observó que las concentraciones de sulfatos y nitratos no fueron suficientes para neutralizar las grandes concentraciones de amonio, es decir, presenta una atmósfera básica.

A partir del análisis meteorológico se pudo dividir los días de muestreo en dos categorías, la primera en donde los vientos provenían del centro de Querétaro y el segundo en el cual los vientos provenían de la localidad el Pueblito y con esto poder determinar la influencia que tienen sobre el sitio de muestreo. El día de mayor concentración de partículas el viento provenía principalmente del Pueblito,

lo cual nos hace pensar que efectivamente hay una influencia de las localidades aledañas sobre este sitio de muestreo.

Finalmente se realizó un análisis de correlación entre las partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ en donde se encontró una correlación de 0.48 lo cual nos indicó que el origen de las partículas es debido a procesos de combustión y de resuspensión de suelo, y además podemos afirmar que el 50 % de las $PM_{2.5}$ están contenidas en la fracción PM_{10} .

Abstract

In the present work was carried out an assessment of the quality of the air in the southwest of city of Queretaro, specifically in the Corregidora municipality. The evaluation consisted in determination of mass concentration and chemical composition (water soluble inorganic ions and carbon) through the use of analytical techniques (chromatography of ion exchange and coulometry), both particles less than or equal to 2.5 microns as lower or equal to 10 microns. Additionally, influence or impacts that present touristic towns in the Corregidora municipality about this could be investigated.

The pilot campaign was conducted during the period between 10 and 30 may 2017. Through the analysis of the data was found that the day with highest concentration of particles was on May 22, it should be noted that throughout the measurement campaign it was possible to verify that none of the days, the Mexican official standard NOM-025-SSA1-2014 was exceeded .As ions, higher concentration anion was sulphate, with values of 9.6, 10.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, and the highest concentration cation was ammonium, with values of 2.2, 3.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively, which come from the emission of domestic combustion, the burning of biomass and fossil fuels, and also from activities of the agricultural sector. In addition, it was observed that the concentrations of sulphates and nitrates were not sufficient to neutralize the large concentrations of ammonium, it presents a basic atmosphere.

Meteorological analysis could be sampling days into two categories, the first where the winds came from the center of Queretaro and the second in which winds came from the village which leads us to determine the influence that they have about the sampling site. The day of highest concentration of particles wind came mainly from the village, which leads us to believe that there is an influence of the surrounding towns on this sampling site.

Finally, a correlation analysis between particles PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ where a 0.48 correlation was found indicated that the origin of the particles is due to

combustion and soil resuspension processes, and also we can say that 50 % of the $PM_{2.5}$ is contained in the PM_{10} fraction.

1. Introducción

En nuestro planeta existe una mezcla de gases y partículas suspendidas que lo rodean, denominado **atmósfera**, gracias a la cual existe la vida. Esta mezcla ha sido rigurosamente estudiada desde distintas perspectivas científicas debido a que se ha observado grandes cambios globales que se relacionan con los cambios en la composición química. Estos cambios están relacionados con los contaminantes que se empezaron a emitir a la atmósfera a partir de que el hombre descubrió como hacer fuego, y posteriormente se incrementó o aceleró cuando en Europa inició la revolución industrial, la cual a su vez se propagó extendiéndose por el mundo, esta revolución involucraba la obtención de energía a partir de la quema de carbón. Después a mediados del siglo XIX con la perforación de pozos petroleros se acentuó esta situación, precisamente con el desenvolvimiento de toda la industria petroquímica y más adelante la nuclear (Gonzales y Kore, 2002).

Los principales contaminantes que se emiten y generan estos cambios son los denominados gases de efecto invernadero y aerosoles atmosféricos, estos últimos tienen importantes repercusiones en la atmósfera, como puede ser los efectos en la salud, edificaciones, ecosistemas, en la alteración en las nubes (precipitación pluvial), y de manera indirecta en la temperatura de una región (Molina *et al.*, 2017), razón por la cual son objeto de numerosos estudios. Uno de los efectos que sobresale de los aerosoles son los relacionados con los efectos en la salud, por esta razón la OMS señala que cuando existe exposición a altas concentraciones de pequeñas partículas como las PM_{2.5} (material particulado menor de 2.5 micrómetros de diámetro) puede implicar un alto riesgo en la salud del ser humano pues estas dado su tamaño pueden penetrar y alojarse en el interior de los pulmones conllevando a presentar una alta morbilidad a mediano y largo plazo a través del desarrollo de cardiopatías y neumopatías, así como cáncer de pulmón (OMS, 2016).

Cabe mencionar que Estados Unidos creó en los 70's las Normas Nacionales de Calidad del aire Ambiental, en la cuales se establecieron los estándares de calidad del aire (National Ambient Air Quality Standards-NAAQS). Estas normas tienen como objetivo proteger a los ciudadanos de sus efectos adversos con un adecuado margen de seguridad. Estas normas de aire limpio de 1970 contribuyó a la reducción de los llamados contaminantes criterio dentro de los cuales se encuentran tanto el material particulado menor de 10 micrómetros de diámetro (PM_{10}) como el material particulado menor de 2.5 micrómetros de diámetro ($PM_{2.5}$) (Gonzales y Kore,2002).

En los 90's, México implementó normas similares (NOM) a las desarrolladas en Estados Unidos. Las normas establecidas describen tanto los límites permisibles para los contaminantes criterio como los métodos de medición de estos. Sin embargo, en el año 2014 se actualizaron las normas para partículas y ozono. La NOM-025-SSA1-2014 indica las concentraciones máximas permisibles cada 24 horas y anuales para PM_{10} y $PM_{2.5}$ (SEDEMA, 2018).

Las PM_{10} y $PM_{2.5}$, están incluidos en los aerosoles, los cuales son producidos por diversos procesos, tanto naturales (comprendidas las tormentas de polvo y la actividad volcánica) como antropogénicos (quema de combustibles de origen fósil y la combustión de biomasa). También pueden producirse mediante reacciones químicas en la atmósfera. Después de ser emitidos a la atmósfera, los aerosoles experimentan cambios químicos y físicos y son eliminados en gran medida por las precipitaciones (Gallego *et al.*, 2012). Las características tanto físicas como químicas de los aerosoles que determinan sus efectos sobre el medioambiente son el tamaño, forma, número, índice de refracción, y composición. En cuanto al estudio de la composición química de las partículas existen distintas técnicas analíticas (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986; Parr *et al.*, 1996) dentro de las principales tenemos a la espectroscopia por absorción atómica (AAS), que nos proporciona información referente al contenido elemental. El procedimiento típico consiste en poner la muestra en solución, nebulizar el líquido y hacer pasar las gotas en suspensión a vapor. Se determina la concentración de cada elemento midiendo la absorción de la luz en el vapor para cada longitud de

onda. La principal ventaja del método es su alta sensibilidad. Otro método usado es la espectroscopia por fluorescencia de rayos-X (XRF), esta se basa en el bombardeo de una muestra con rayos-X de tal modo que una vez excitados los elementos que la componen emitan la energía adicional en un modo específico para cada elemento, lo cual permite identificarlos. La intensidad de los rayos-X emitidos permite cuantificar el contenido elemental. Este método sólo permite analizar elementos del sodio hacia arriba. Finalmente, uno de los métodos más utilizados son los cromatográficos tanto en fase gas como en fase líquida. Los cuales se basan en la introducción de la muestra y a través de un gas o líquido es transportado a lo largo de una columna. Los componentes de la mezcla atravesarán la columna a distintas velocidades en función de sus propiedades, de modo que cada componente es detectado y cuantificado cuando emergen de la columna.

Dado lo anterior en el presente estudio se realizó un estudio de caracterización química de partículas de diferentes tamaños (PM_{10} y $PM_{2.5}$), para la recolección se utilizó un MiniVol con cabezales de 2.5 micras y 10 micras que funcionan bajo el principio de la inercia (Marple *et al.*, 1993) y la caracterización química se realizó por cromatografía de líquidos (sulfatos, nitratos, amonio, sodio, potasio, calcio y magnesio) y por coulombimetría (carbono orgánico y elemental). Este estudio se llevó a cabo durante el mes de mayo del 2017 en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), sitio al suroeste de Querétaro rodeado de zonas áridas y pocas zonas industriales, que presenta influencia tanto por parte del centro de Querétaro como de la localidad “El Pueblito”.

2. Marco Teórico

2.1 Aerosoles

En la atmósfera existe una gran cantidad y diversidad de contaminantes, los cuales tienen distintas repercusiones en el clima, la salud y los ecosistemas (Figura 1), siendo esta última afectada principalmente por la alteración de los ciclos naturales (Ciclos biogénicos), como el del carbono, azufre, fósforo etc. (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, SEMARNAT, 2009). La contaminación atmosférica se define como la alteración de la composición natural de la atmósfera como consecuencia de la presencia de gases y suspensión de partículas, ya sea por causas naturales o por la acción del hombre (Morales, 2006). Dentro de los contaminantes se destacan las partículas sólidas, también conocidas como partículas suspendidas, aeropartículas, material particulado (del inglés particulate matter) y aerosoles atmosféricos, siendo este último el nombre más común entre la comunidad científica (Pope y Dockery, 2006; Manzanares *et al.*, 2011).

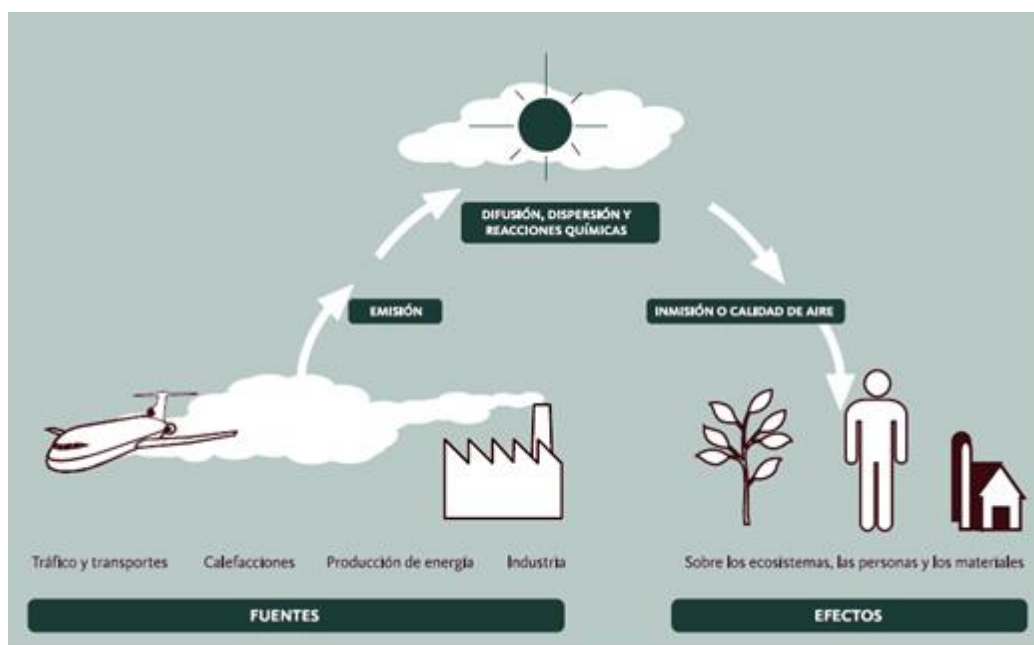


Figura 1. Fuentes de emisión, procesos y efectos generales en contaminación atmosférica (Díaz y Linares, 2010).

De manera general, se define un **aerosoles atmosféricos** como las partículas sólidas o líquidas suspendidas en el aire y que existen en gran concentración (Fernández, 2001) y se pueden clasificar de diversas maneras, por su fuente de emisión como naturales o antropogénica, por su origen en primarias o secundarias y por su tamaño.

Los aerosoles antropogénicos están relacionados con procesos en donde el hombre interviene, ejemplo de estos, son los emitidos por procesos de combustión de carbón, petróleo, quemas agrícolas y forestales. El proceso de combustión de carbón genera principalmente sulfatos, los cuales tiene la particularidad de reflejar parte de la energía que llega del sol en forma de luz visible. Mientras, que la combustión de petróleo y las quemas tanto agrícolas como forestales generan aerosoles mixtos; algunos de ellos reflejan luz de igual manera que los sulfatos, sin embargo, las principales partículas que se emiten son negras conocidas como hollín o carbono negro, el cual absorbe radiación visible e infrarroja provocando un calentamiento de la atmósfera (Molina *et al.*, 2017).

Los aerosoles de origen natural como su nombre lo indica son el resultado de fenómenos naturales, una de las fuentes más importante es el suelo, debido a la acción del viento el cual provoca una resuspensión de partículas hacia la atmósfera. Otra fuente importante son los océanos, los cuales emiten a la atmósfera compuestos como el cloruro de sodio (NaCl), sulfatos (principalmente Na₂SO₄, MgSO₄ y K₂SO₄) debido a la pulverización de las olas del mar cuando la velocidad del viento es muy alta y a la explosión de las burbujas de aire durante la formación de la espuma. Las emisiones de aerosoles por parte de los océanos a la atmósfera son de alrededor de 1.3 billones de toneladas cada año (Diaz *et al.*, 2005). Otras emisiones provienen de incendios forestales y erupciones volcánicas constituidas en su mayoría por vapor de agua y gases como dióxido de carbono, nitrógeno, dióxido de azufre, cloro, hidrógeno y argón. También existen fuentes biogénicas asociadas a materiales o residuos biológicos que se han designado bioaerosoles. Esta fracción es constituida por restos de vegetales, polen, esporas

y, en menor cantidad, por microorganismo como virus, bacterias, hongos, protozoos y algas (De la Rosa *et al.*, 2002).

Los aerosoles primarios se caracterizan porque su fuente es producto de la emisión directa hacia la atmósfera y proviene principalmente de la erosión y abrasión del transporte vehicular, de las actividades domésticas, de servicios, agrícolas e industriales, construcción, minería, manufactura de cerámicas y ladrillos. Los aerosoles de este tipo están constituidas principalmente por óxidos de nitrógenos, de azufre y amonio (Figueruelo y Marino, 2004). Los aerosoles secundarios son aquellos que se forman en la atmósfera mediante reacciones entre ellas mismas, con impurezas gaseosas o con vapor de agua. Están constituidos en su mayoría por sulfato, nitrato y compuestos orgánicos, provenientes de las reacciones químicas promovidas en la atmósfera oxidante de los gases precursores de estas especies, como dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles, gases provenientes de la combustión (Fernández, 2001; Morales, 2006).

En cuanto al tamaño, los aerosoles se pueden clasificar basándose en el diámetro aerodinámico en lugar del geométrico, esto debido a que las partículas no tienen una forma definida. El diámetro aerodinámico se define como el diámetro de una esfera de densidad 1 g/cm^3 que tiene la misma velocidad de sedimentación que la partícula de interés (Contreras y Molero, 2011).

El tamaño es un parámetro muy importante que está relacionado directamente con los efectos en la salud y se clasifican de la siguiente manera:

1. **PM₁₀**: partículas cuyo diámetro aerodinámico es menor o igual a 10 micras, estas partículas se consideran inhalables y se suelen alojar en la nariz y garganta. Tienen su origen en la erosión del suelo, emisiones marinas y por su gran tamaño generalmente están propensas a procesos de sedimentación.
2. **PM_{2.5}**: partículas cuyo diámetro aerodinámico es menor o igual a 2.5 micras, siendo las más peligrosas para la salud humana porque pueden penetrar

hasta los alveolos pulmonares y provocar efectos en el sistema respiratorio y circulatorio. Las $PM_{2.5}$ está constituido en su mayoría por cenizas, partículas orgánicas y partículas generadas por condensación. Debido a su tamaño, su tiempo de residencia en suspensión en la atmósfera es elevado como consecuencia son transportadas a miles de kilómetros de su origen (Gallego *et al.*, 2012).

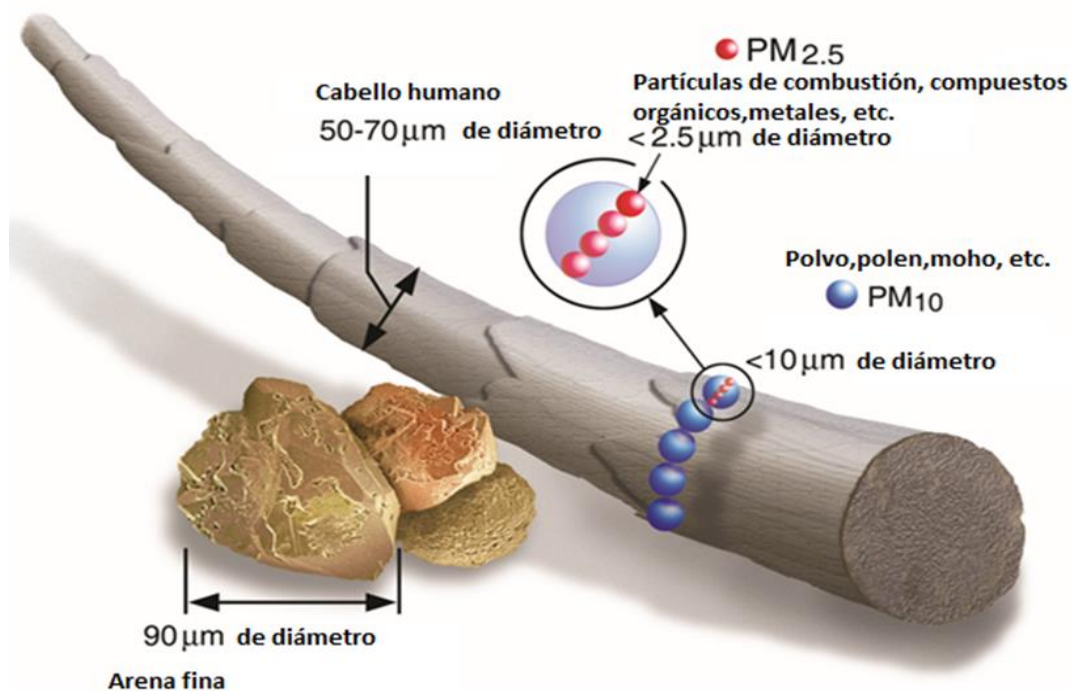


Figura 2. Tamaño de partículas (EPA, 2017).

Sin embargo, esta clasificación mencionada no es la única, ya que muchas veces se clasifica de acuerdo al mecanismo de formación de los aerosoles atmosféricos más frecuente llamado "moda", dentro de esta clasificación tenemos moda de nucleación, moda de Aitken, moda de acumulación y moda gruesa.

Moda de nucleación (<0.02 μm): Estas partículas son emitidas tanto por fuentes de combustión como condensación de gases. Los precursores gaseosos con capacidad para formar partículas por nucleación homogénea son H_2SO_4 , NH_3 y H_2O . Su máxima concentración en número de partículas oscila entre 5 -15 nm. Su

vida media es del orden de horas ya que coagulan rápidamente al reaccionar con otras partículas o aumentan de tamaño por condensaciones (Puigcerver y Carrascal, 2008).

Moda Aitken (0.02-0.1 μm): Estas partículas tienen un origen primario y/o secundario (natural o antropogénico). Las partículas de origen secundario generalmente se forman por procesos de coagulación o condensación a partir de los de modas de nucleación. El carbono (hollín) es una partícula ejemplo típico de esta moda (Fernández, 2001; Puigcerver y Carrascal, 2008).

Moda acumulación (0.1-1 μm): en esta moda la mayor densidad se ha reportado dentro del intervalo de 150 a 250 nm. Estas partículas son producto de la coagulación de partículas más pequeñas emitidas de las fuentes de combustión, de la condensación de especies volátiles, de la conversión gas-partícula y de las partículas finas de polvo de tierra. Las partículas crecen a causa de reacciones en fase líquida que tienen lugar en pequeñas gotas de agua dentro de las nubes. El 90 % del sulfato que se forma en la atmósfera es consecuencia de la oxidación en fase líquida del dióxido de azufre en las nubes (Puigcerver y Carrascal, 2008).

Moda gruesa (> 1 μm): La mayor parte de estas partículas se forman por procesos mecánicos tales como la erosión de la superficie terrestre o por la explosión de burbujas en la superficie de mares y océanos (Puigcerver y Carrascal, 2008).

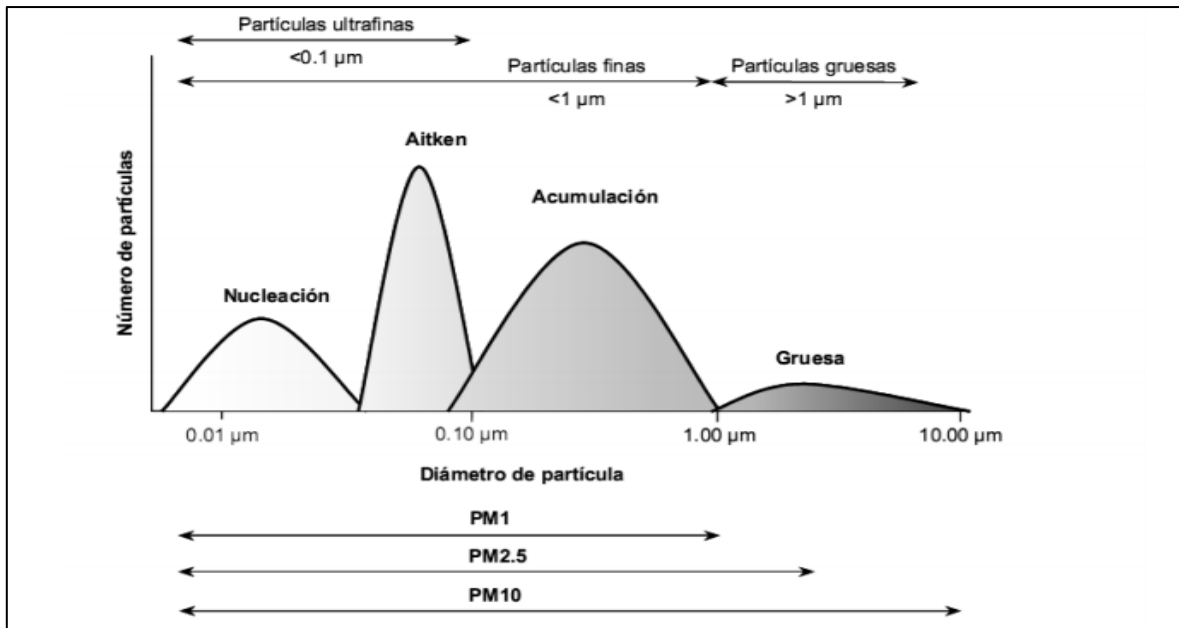


Figura 3. Distribución de tamaño de partículas (EPA, 1996).

2.2 Efectos de la salud

Actualmente la contaminación atmosférica ha alcanzado niveles de concentraciones muy altas que afectan la salud de las personas e incluso algunas veces su vida. En el 2011 la Organización Mundial de la Salud (OMS) reportó un índice de mortalidad en el cual cerca de dos millones de personas por año fallecieron como consecuencia de la inhalación de pequeñas partículas atmosféricas. Como se mencionó anteriormente las partículas se clasifican dependiendo de su tamaño ($PM_{2.5}$ y las PM_{10}), las cuales generan alteraciones cardiovasculares y pulmonares, así como cáncer de pulmón en mujeres embarazadas, disminución de talla y peso en recién nacidos (Jedrychowski *et al.*, 2009).

Las PM_{10} , tienen la capacidad de penetrar pulmones e incluso llegar al torrente sanguíneo causando cardiopatías, neuropatías, cáncer de pulmón, asma e infecciones en vías respiratorias, inclusive se ha hallado evidencias de alteraciones en el ADN en épocas donde hubo escasez de lluvias y niveles de concentración de las PM_{10} altas (García-Suástegui *et al.*, 2011). La OMS establece la concentración de partículas de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ recomendado por calidad de aire como

media anual, pero en algunas ciudades la media de PM_{10} es de $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (OMS, 2011).

Las $PM_{2.5}$ por su parte han demostrado tener un efecto mayor en la salud humana debido tanto a su capacidad de penetración como a su composición, que puede ser más tóxica y se caracteriza principalmente por la presencia de sulfatos, nitratos, ácidos, metales y carbono negro. De igual manera a través de estudios toxicológicos se ha demostrado los efectos negativos que tienen estas sobre las células, como la citotoxicidad por estrés oxidativo, generación de radicales libres de oxígeno, daño oxidativo del ADN, mutagenicidad, y la estimulación de factores pro-inflamatorios; estos efectos a su vez dependen de la composición química (Valavanidis *et al.*, 2008).

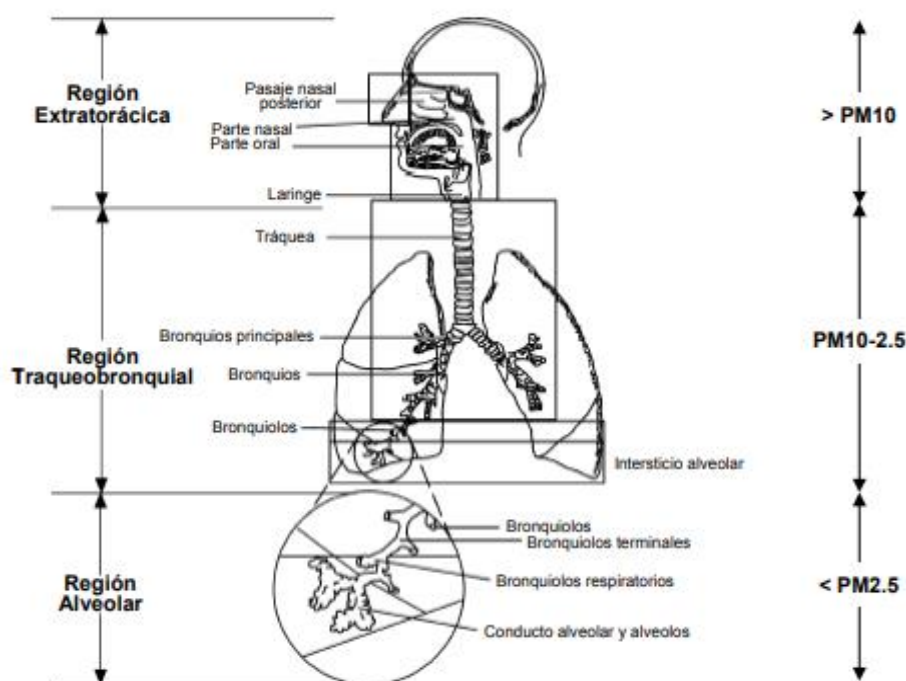


Figura 4. Diagrama del sistema respiratorio y probable deposición de las partículas atmosféricas (EPA, 2002).

2.3 Efectos en el medio ambiente y edificaciones

La deposición de las partículas en los ecosistemas terrestres, tanto en el suelo como en la vegetación produce ciertos efectos dependiendo de la naturaleza

química de estas. Algunos cambios observados son la reducción de la fotosíntesis, cambios en la salinidad del suelo, efectos en el follaje de los árboles y la reducción de florecimiento. Esto como consecuencia de la precipitación de nitratos, sulfatos y metales pesados. El ecosistema acuático se ve afectado principalmente debido a la acidificación de los ríos, lagos, océanos como consecuencia del cambio del pH en la lluvia afectando de manera indirecta a la flora y fauna acuática, implicando la muerte, la reducción de su población y/o eliminación de la especie por completo.

En cuanto a las edificaciones los aerosoles afectan a estas debido a que pueden reaccionar con el material que están hechas y muchas veces esto conlleva a la pérdida de material, formación de sales, grietas, fisuras y formación de costras, tal es el caso del carbón, que actúa como agente catalizador y promueve reacciones químicas que deterioran los materiales. Por otro lado, las zonas arqueológicas son las más afectadas por los aerosoles en especial por nitratos y sulfatos, ya que estos pueden reaccionar con el vapor de agua y con la lluvia y formar sus correspondientes ácidos (ácido nítrico y sulfúrico), los cuales tienen la capacidad de disolver la piedra caliza de la cual están hechas las edificaciones (Bravo *et al.*, 2006).

2.4 Impacto en el clima

Los aerosoles influyen en el clima de manera directa absorbiendo la radiación solar y de manera indirecta como núcleos de condensación en la formación de nubes. La magnitud de su efecto directo se conoce como forzamiento radiativo, que puede ser positivo o negativo; el forzamiento radiativo es el cambio en el flujo neto de energía radiativa hacia la superficie de la tierra producto de cambios internos en la composición química del material particulado y de su tamaño presente en la atmósfera, o a cambios en el aporte externo de la energía solar (Martínez y Fernández, 2004). El forzamiento se expresa en unidades de W/m^2 y se considera que un forzamiento radiativo positivo contribuye a aumentar la temperatura de la superficie de la Tierra, mientras que uno negativo favorece al enfriamiento de esta. Los efectos que provocan el forzamiento

radiativo por los gases de efecto invernadero como metano y bióxido de carbono, son bien conocidos, mientras que para el caso de los sulfatos y el material mineral no se conoce con certeza (Alvarez, 2009). Mientras, que el efecto indirecto está relacionado con los núcleos de condensación de nubes, los cuales aumentan en número con el incremento en la concentración de aerosoles lo que provoca una disminución en la formación de nubes, lo que a su vez ocasiona que la tierra no pueda reflejar una fracción de la radiación solar sino que esta penetre directamente hacia la superficie (Seinfeld y Pandis, 1998).

2.5 Composición química de partículas atmosféricas

Desde el punto de vista químico el aerosol tiene una composición química muy variada que depende del tamaño de la partícula (Figura 5), lo conforman compuestos de origen natural y antropogénico, los más importantes se mencionan a continuación:

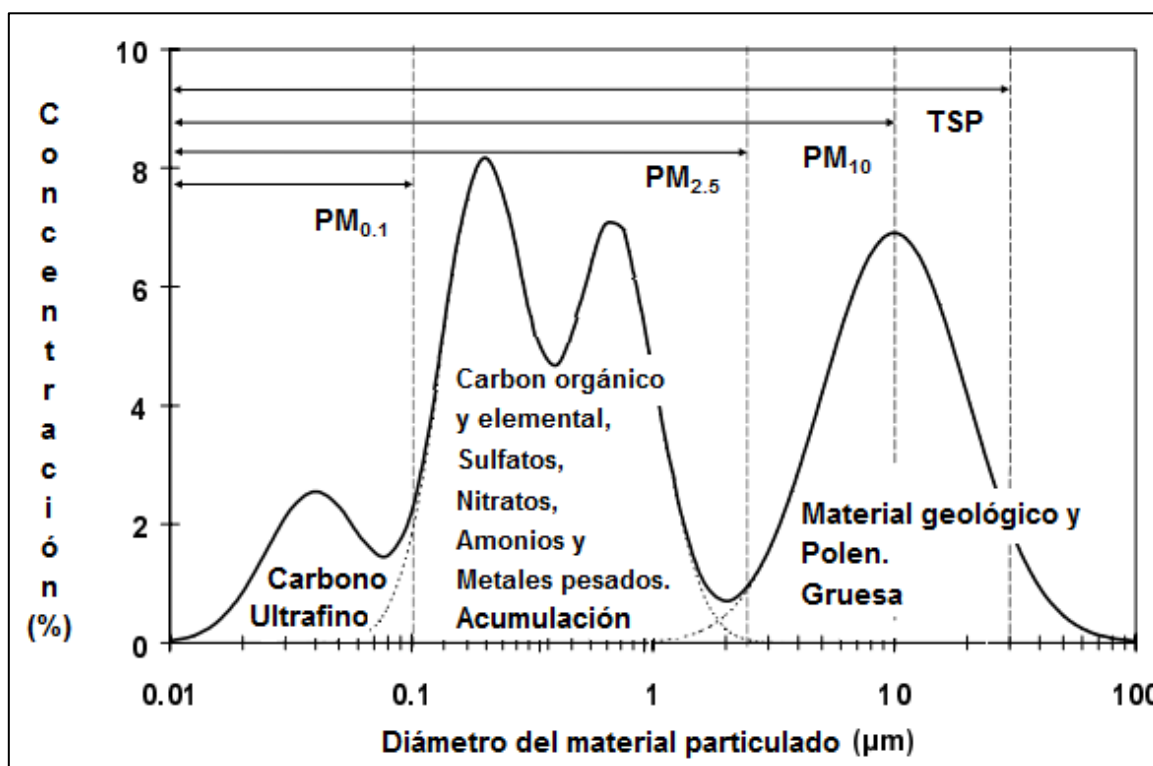
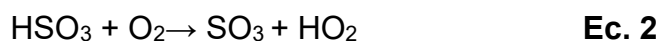


Figura 5. Distribución de las partículas en la atmósfera y su composición (Watson y Chow 2000).

Compuestos de azufre: Los sulfatos en la atmósfera son los compuestos de azufre que se encuentran en mayor proporción, estos son generados como

producto de la oxidación de su precursor gaseoso SO_2 , el cual puede ser emitido a la atmósfera por emisiones volcánicas, emisiones biogénicas y procesos de combustión de combustibles fósiles (carbón y fuel-oil en centrales térmicas y complejos industriales). Otra de las fuentes emisoras importante de compuestos azufrados (dimetil sulfuro y carbonil sulfuro) son los microorganismos (algas unicelulares). A pesar de que el sulfato es el componente azufrado en mayor abundancia, muchas veces se llega a formar el ácido sulfúrico por efecto del radical hidroxilo.



Compuestos de nitrógeno: los principales compuestos nitrogenados presentes en la atmósfera son el nitrato (NO_3^-) y en amonio (NH_4^+) y su origen es habitualmente secundario. Sus principales gases precursores son los óxidos de nitrógeno (NO_2 y NO), considerados conjuntamente como NO_x , cuya fuente mayoritaria es la combustión de carburante por parte de los vehículos. Este proceso emite tanto NO_2 como NO , sin embargo este último en mayor proporción, que a su vez en la atmósfera se oxida y genera el dióxido de nitrógeno. Los gases precursores también se emiten a través de la actividad bacteriana en el suelo que causa la descomposición de compuestos nitrogenados, así como la actividad volcánica y las descargas eléctricas. Al igual que los óxidos de azufres, los óxidos de nitrógeno pueden llegar a formar su correspondiente ácido por presencia del radical hidroxilo.



El amonio NH_4^+ es el compuesto alcalino más abundante e importante presente en la atmósfera debido a su papel neutralizador de la atmósfera a través de la formación de sales, principalmente sulfato de amonio y nitrato de amonio. Es

emitido a la atmósfera en forma de su gas precursor (NH_3) en estado gaseoso por efecto de la descomposición de la materia orgánica, y por la quema de combustibles fósiles aunque a menor escala.

Compuestos de carbono: dentro de los compuestos de carbono, se incluyen el carbono orgánico y elemental, los cuales representa más del 50 % de la concentración másica del material particulado (Calvo *et al.*, 2013). Sus fuentes de emisión son tanto de origen biogénico como antropogénicas.

El carbono orgánico está conformado por grandes cantidades de compuestos orgánicos (aldehídos, alcanos, alquenos, cetonas, etc.) provenientes de la condensación de compuestos orgánicos volátiles emitidos directamente a la atmósfera (Morales, 2006) por procesos de combustión como lo son las emisiones de los escapes de los vehículos y/o procesos industriales, aunque también son emitidos por fuentes biogénicas, principalmente por la vegetación (Szidat *et al.*, 2009). Dado la complejidad que presenta el carbono orgánico por la gran variedad de compuestos que pueden estar presentes se pueden clasificar en compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles (Chow *et al.*, 1993; Falkovich y Rudich, 2001). Estos compuestos tienen propiedades físicas y químicas muy diferentes, razón por la cual en el momento de realizar el análisis se tiene en cuenta tanto el fenómeno de esparcimiento de la luz que incide en ellos como la temperatura a la cual se descomponen ($< 500\text{ }^\circ\text{C}$) (Petzold y Niessner, 1995; Senfield y Pandis, 1998; Xie y Pan, 2001).

El carbono elemental es emitido directamente a la atmósfera mediante procesos de combustión incompleta siendo la quema de combustibles la principal fuente, tiene una estructura muy parecida al grafito impuro por lo cual su cuantificación térmica suele realizarse a temperaturas superiores a los $450\text{ }^\circ\text{C}$ dada su complejidad estructural. A pesar de que el carbono elemental en el hollín es hidrofóbico, algunos atraen partículas que contienen gases inorgánicos disueltos. La mayoría de las partículas de carbono elemental son emitidas como partículas menores a $0.2\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro, sin embargo, estudios realizados en

Estados Unidos han demostrado que en ocasiones este excede el tamaño (Venkataraman *et al.*, 1994; Morales, 2006).

De manera general podemos decir que el carbono orgánico y elemental se determinan por procesos o análisis térmico. Los cuales abarcan un gran grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura (Mackenzie, 1979). A partir de este tipo de análisis es posible obtener información respecto a la composición y estructura detallada de las diferentes fases de una muestra dada. Es útil tanto en el análisis cuantitativo como cualitativo, de hecho, es posible obtener resultados cuantitativos a partir de los cambios de peso y de entalpía que ocurre a medida que la muestra se calienta (Wilches *et al.*, 2007).

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser diversos y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (ATD) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así por ejemplo, la termogravimetría nos dice cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto, mientras que el ATD y el DSC nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor (Albella *et al.*, 1993).

En la tabla 1 se resumen las técnicas empleadas tanto por la industria como por los laboratorios.

Tabla 1. Técnicas de análisis térmico

Técnica	Propiedad	Usos
Termogravimetría (TGA)	Masa	Descomposición Deshidratación Oxidación
Análisis térmico diferencial (DTA)	Diferencia de temperaturas	Cambios de fase Reacciones
Calorimetría diferencial (DSC)	Diferencia de calor	Capacidad calorífica Cambios de fase Reacciones Calorimetría
Análisis termomecánico (TMA)	Deformaciones	Cambios mecánicos Expansión
Análisis mecánico dinámico (DMA)	Módulos	Cambios de fase Cura de polímeros
Análisis térmico dieléctrico (DETA)	Permitividad	Cambios de fase Polimorfismo
Análisis de emisión de gases (EGA)	Gases	Descomposición Catálisis y reacciones en superficie
Termo óptico (TO)	Óptica	Cambios de fase Reacciones en superficie

2.6 Cromatografía

La palabra cromatografía proviene del griego *chroma* que significa color y *graphein* que significa escribir, lo que en conjunto quiere decir “escritura en color”. La cromatografía fue inventada y denominada así, a principios del siglo XX por Mikhail Tswett, botánico ruso, el cual durante un experimento colocó pigmentos vegetales sobre una columna de vidrio rellena con carbonato de calcio y observó la separación de bandas coloreadas a través de la columna. Keulemans define a la cromatografía como un método físico de separación en el cual los componentes se dividen en dos fases; una estacionaria y una móvil. La fase estacionaria regularmente es un líquido que recubre el interior de un tubo capilar o la superficie

de partículas sólidas empaquetadas dentro de la columna. Mientras, que la fase móvil es el fase que fluye a través de la fase estacionaria y que arrastra con ella a los compuestos de la muestra (mezcla), al fluido que entra en la columna se le denomina eluyente y al que sale se le llama eluato (Harris, 2001; Contreras y Molero, 2012).

La cromatografía es un método que en los últimos 50 años ha ido creciendo debido a su rapidez, sencillez y a su gran aplicación como método de separación llegándose a convertir en el principal método de separación de especies químicas relacionadas entre sí. También su desarrollo se ha debido a la información cualitativa y cuantitativa que se puede obtener de las especies separadas. El análisis cualitativo nos proporciona información acerca de la ausencia o presencia de los analitos, esto se logra a través del uso de patrones los cuales tienen tiempos de retención definidos, por esta razón, si en la muestra no se observa un pico con el mismo tiempo de detección que en el patrón, se puede decir que dicho compuesto no está presente en la muestra o que se encuentra en una concentración por debajo del límite de detección. El análisis cuantitativo se basa en la comparación de la altura o del área del pico del analito con la de uno o más patrones, para lo cual se hace uso de una curva de calibración.

La cromatografía es un método de separación utilizado en química analítica que se encuentra regida por factores termodinámicos y cinéticos. Los termodinámicos determinan las características de retención y selectividad del sistema cromatográfico y corresponden a los equilibrios de distribución de los solutos entre la fase móvil y la fase estacionaria, mientras que los cinéticos consideran el tiempo en alcanzar el equilibrio entre las fases a lo largo del tiempo de contacto, así como la velocidad de desplazamiento diferencial de la mezcla de solutos. Los aspectos termodinámicos son los que determinan las características del pico y los cinéticos influyen en el ensanchamiento de los picos (Contento, 1997).

La cromatografía se divide en varias categorías o tipos, los cuales dependen del mecanismo de interacción del soluto con la fase estacionaria, sin embargo, la clasificación más común se basa en la naturaleza de la fase estacionaria. Dentro de esta clasificación tenemos:

- **Cromatografía de adsorción** (fase móvil líquida-fase estacionaria sólida): la fase estacionaria es un adsorbente y la separación se basa en repetidas etapas de adsorción-desorción.
- **Cromatografía de reparto/adsorción** (fase estacionaria líquida que forma una fina película sobre la superficie de un soporte sólido): la separación en este caso, se basa en un reparto del soluto entre la fase móvil y la fase estacionaria.
- **Cromatografía de intercambio iónico**: este tipo de cromatografía se da cuando la fase estacionaria presenta en su superficie grupos ionizados (SO_3^- , $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$) capaces de retener selectivamente a iones de signo contrario que circulan en la fase móvil.
- **Cromatografía de exclusión molecular**: La fase estacionaria, en este caso, es un material poroso de tamaño de poro controlado, que permite la entrada de ciertas moléculas de manera selectiva, dejando fuera otras de mayor tamaño (Harris, 2001; Mauri *et al.*, 2010).

También se clasifica por el tipo de fase móvil que se utilice, dentro de esta clasificación tenemos:

- **Cromatografía de líquidos**: la fase móvil utilizada es un líquido.
- **Cromatografía de gases**: la elución se produce por el flujo de una fase móvil que es un gas inerte. La fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

2.7 Cromatografía de líquidos

La cromatografía líquida de alta eficacia o High Performance Liquid Chromatography (HPLC) es un tipo de cromatografía utilizada para la separación

de compuestos en componentes independiente de modo que su identificación es más fácil. La HPLC es una técnica utilizada que se basa en las diferentes interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica (Montoya *et al.*, 2014).

Es una de las técnicas analíticas más utilizada reportando ventas anuales de millones de dólares, su éxito es debido a su sensibilidad, su fácil adaptación a las determinaciones cuantitativas, su selectividad para la separación de especies no volátiles y a su gran aplicación en el campo de la ciencia.

2.8 Componentes de un cromatógrafo de líquidos

A continuación, se describirán algunos equipos necesarios para inyectar la muestra, y detectar los compuestos que eluyen de la columna.

2.8.1 Bombas

Las bombas en un cromatógrafo de líquidos tienen la función de hacer circular a un flujo constante y preestablecido la fase móvil a través de la columna cromatográfica que posee un relleno compacto y fino, por lo cual las presiones de trabajo son altas (> 6000 psi). Es necesario que el flujo sea reproducible de no ser así, origina un ruido al detector, por lo tanto, no permitirá ver correctamente las señales débiles (Sharapin, 2000; Skoog *et al.*, 2001; Mauri *et al.*, 2010).

2.8.2 Inyección de la muestra

El sistema de inyección de muestra más utilizada en cromatografía de líquidos se le conoce como bucles de muestra (válvulas rotatorias de alta presión de varias vías), en la cual inicialmente con ayuda de una jeringa se llena el bucle y posteriormente al cambiar la posición de la válvula empieza a pasar fase móvil que a su vez arrastra la muestra hacia la columna (Sharapin, 2000; Skoog *et al.*, 2001; Mauri *et al.*, 2010).

2.8.3 Columnas

Las columnas usadas en cromatografía de líquidos son tubos rectos de acero o plástico con una longitud de 5 a 30 cm de longitud y diámetros internos de 1 a 5 mm. Con la finalidad de proteger la columna o alargar la vida de esta se acostumbra a colocar una precolumna que contiene la misma fase estacionaria que la columna pero con tamaño de partícula mayor.

En la cromatografía de líquidos se utilizan dos tipos de rellenos, el pelicular y el poroso. El relleno pelicular son esferas de vidrio o de polímeros, no porosas y esféricas con diámetros de 30 a 40 μm , en el cual, sobre su superficie se coloca una capa delgada de sílice, alúmina, de resina de poliestireno - divinilbenceno o de una resina de intercambio iónico. Cuando la fase estacionaria es líquida, se coloca como una película de líquido sobre las esferas no porosas. Mientras, que los rellenos de partículas porosas son micropartículas porosas con diámetros de 3 a 10 μm de sílice, alúmina o cambiadores iónicos. En este caso cuando son líquidos son retenidos por adsorción (Sharapin, 2000; Skoog *et al.*, 2001; Mauri *et al.*, 2010).

2.8.4 Detectores

Los detectores usados en cromatografía de líquidos se caracterizan por tener una respuesta lineal amplia, así como tiempo de respuesta cortos, alta sensibilidad poco ruido de fondo y buena estabilidad. De hecho, muchos de los detectores son insensibles a los cambios de composición de la fase móvil cuando se trabaja con sistemas de gradiente. La mayoría de los detectores empleados responde a alguna propiedad característica de los compuestos a analizar y hay otros que responden a una propiedad de la fase móvil debido a la presencia de solutos y por último los universales que detectan una gran variedad de sustancias (Sharapin, 2000; Skoog *et al.*, 2001; Mauri *et al.*, 2010).

2.8.5 Registrador

Su función es representar en un registro gráfico la señal eléctrica emitida por el detector de cada sustancia separada. El integrador suministra el tiempo de

retención para cada sustancia y el área de cada una de las señales, para determinaciones cuantitativas de las sustancias. La computadora procesa los datos obtenidos por el detector, controla la fase móvil para las separaciones con elución isocrática o en gradiente y monitorea el flujo de la bomba, supervisando los parámetros de la separación. Para garantizar la reproducibilidad de las medidas es necesario que se mantenga un flujo reproducible de fase móvil, lo que obliga a desgasificar para evitar la presencia de oxígeno y nitrógeno disueltos, ya que estos provocan variaciones en el flujo suministrado por la bomba, y por tanto, la inestabilidad de la señal. También es preciso filtrar la fase móvil para evitar la presencia de materia en suspensión que cause una obturación de la columna u otras partes del sistema (Sharapin, 2000; Skoog *et al.*, 2001; Mauri *et al.*, 2010).

2.9 Cromatografía de intercambio iónico

La cromatografía iónica se desarrolló a mediados de la década de los 70's utilizando medidas de conductividad esta técnica está relacionada con los métodos modernos y eficaces para la separación y determinación de iones utilizando resinas de intercambio iónico (Skoog *et al.*, 2001).

Un intercambiador iónico es un sólido que tiene enlazados químicamente grupos cargados, a los que se unen iones por fuerzas electroestáticas; puede intercambiar estos iones por iones de una solución acuosa (Freifelder, 1981). Por esta razón la cromatografía de intercambio de iones se basa en el equilibrio de intercambio entre los iones de una disolución y los iones del mismo signo que están en la superficie de un sólido (fase estacionaria), existiendo un proceso adsorción-desorción (Barquero, 2003).

Las propiedades físicas de los iones solvatados gobiernan la retención en la resina, debido a que esta se prefiere: ion de mayor carga, ion de menor radio de solvatación con mayor interacción coulombica, ion de mayor polarizabilidad con mayores fuerzas de Van Der Waals (Barquero, 2003).

Para separar los cationes, uno debe ser retenido más que el otro, esto se expresa como la retención relativa o la selectividad. Si los iones tienen cargas diferentes, el factor de separación depende de la concentración del eluyente, si se

diluye, se vuelve más selectivo el proceso de intercambio para iones polivalentes (Barquero, 2003).

Los sitios activos más comunes en el intercambio catiónico son los grupos de ácido sulfónico $-\text{SO}_3^-$. Si se une un H^+ (un ácido fuerte) al grupo, se dice que el intercambiador se encuentra en forma ácida. Otros grupos que se utilizan son el carboxilo y el hidroxilo fenólico estos intercambiadores catiónicos débilmente ácidos (Freifelder, 1981; Skoog *et al.*, 2001). Si el grupo cargado es positivo por ejemplo grupos de amino cuaternario es un intercambiador aniónico fuertemente ácido. Los intercambiadores aniónicos débilmente básicos son amino alifáticos o aromáticos (Freifelder, 1981).

Al momento en que el intercambiador iónico de ácido sulfónico entra en contacto con un disolvente acuoso que contiene cationes M^{x+} se establece un equilibrio de intercambio se describe como $x\text{RSO}_3^- \text{H}^+ + \text{M}^{x+} \leftrightarrow (\text{RSO}_3^-)_x \text{M}^{x+} + x\text{H}^+$ donde $\text{RSO}_3^- \text{H}^+$ representa un grupo de ácido sulfónico unido a una gran molécula polimérica. De la misma manera interacciona un intercambiador de base fuerte con los aniones A^{x-} expresado $x\text{RN}(\text{CH}_3)_3\text{OH}^+ + \text{A}^{x-} \leftrightarrow [\text{RN}(\text{CH}_3)_3]^+]_x \text{A}^{x-} + x\text{OH}^-$ (Skoog *et al.*, 2001; Contreras y Molero, 2012).

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

El objetivo general del presente trabajo consistió en realizar la caracterización química (iones inorgánicos solubles en agua y carbono) de las partículas PM_{2.5} y PM₁₀ al suroeste de la ciudad Querétaro mediante el empleo de diversas técnicas analíticas (cromatografía de intercambio iónico y coulombimetría)

3.1.1 Objetivos específicos

Para el cumplimiento del objetivo principal, se formularon los siguientes objetivos específicos:

- a) Adquirir conocimientos y habilidades en el manejo de un cromatógrafo de líquidos de tipo iónico.
- b) Desarrollar y validar un método analítico, utilizando criterios y pruebas estadísticas que demuestren que la metodología empleada cumple con los requisitos mínimos necesarios.
- c) Determinar las concentraciones de amonio, sulfato, nitrato, cloruro, sodio, magnesio, potasio y calcio por cromatografía de intercambio iónico.
- d) Cuantificar el contenido de carbono total, orgánico y elemental por coulombimetría.
- e) Identificar el contaminante que se encuentra con mayor concentración al suroeste de la ciudad de Querétaro e identificar su posible fuente de emisión.
- f) Comparar los resultados obtenidos experimentalmente con estudios reportados en México.

4. Parte experimental

4.1 Sitio de Muestreo

Durante el período comprendido del 10 al 30 de mayo del 2017, se realizó una campaña de medición de contaminantes atmosféricos en el municipio de *Corregidora*, Querétaro. El lugar específico donde se llevaron a cabo las mediciones fue el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), el cual se encuentra al suroeste de la Ciudad de Querétaro, en las coordenadas latitud $20^{\circ} 34' N$, longitud $100^{\circ} 25' W$, y a una altura de 2030 metros sobre el nivel del mar (figura 6). Este sitio de muestreo se caracteriza por estar rodeado por zonas áridas, aunado que cerca de este lugar hay muy pocas emisiones antropogénicas de contaminantes.



Figura 6. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (Google Earth).

El municipio de *Corregidora* se encuentra en la región suroeste del estado de Querétaro y su distancia a la capital del estado es de aprox. 7 kilómetros. Colinda al norte con el municipio de Querétaro, tanto al sur como al oeste con el estado de Guanajuato y al este con Huimilpan (Municipios, 2018). El municipio cuenta con un clima seco y semicálido que oscila entre los 18°C y los 22°C; siendo mayo el mes más caluroso. Por su parte, predomina el régimen de lluvias de verano aunque en invierno también se registran lluvias (El clima, 2018).

4.2 Diseño de la campaña de medición

La principal finalidad de la campaña de monitoreo ambiental fue la caracterización de partículas $PM_{2.5}$ y PM_{10} en el sitio objeto de estudio, para lo cual se colectaron muestras de partículas atmosféricas con impactadores MiniVol (AirMetrics) con cabezales de 2.5 y 10 μm sobre sustratos de teflón (politetrafluoroetileno) y cuarzo con un diámetro de 47 mm, con los cuales se determinó la concentración de algunos iones inorgánicos presentes en la atmósfera (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) y carbono (carbono total, orgánico y elemental).

Para la recolección y determinación de la composición química de las partículas atmosféricas se utilizaron dos tipos de filtros, debido a que se analizarían por dos técnicas analíticas diferentes. Para la determinación de las concentraciones de los iones inorgánicos se usaron filtros de teflón, que fueron analizados por cromatografía de intercambio iónico, mientras que para la cuantificación del contenido de carbono total, orgánico y elemental se usaron filtros de cuarzo y un analizador de carbono. Antes de usar los filtros mencionados, a cada uno se le realizó un tratamiento previo con el objetivo de eliminar impurezas.

En el caso de los filtros de cuarzo, estos se introducen en una mufla a una temperatura de 400-600°C durante 4-6 horas con el fin de eliminar residuos de materia orgánica. Posteriormente, los filtros se colocaron en una cámara de acondicionamiento durante un periodo de 24 horas con condiciones de humedad y

temperatura controlada. Una vez estabilizados, se pesaron y se colocaron en cajas Petri selladas con parafilm. Mientras que los filtros de teflón se lavaron con agua desionizada por ambos lados al igual que las cajas Petri en las cuales se iban a almacenar, con esto se aseguró la eliminación de las impurezas presentes (polvo). Posteriormente, los filtros se colocaron en una campana de flujo laminar para secarlos durante un lapso de tiempo de 3-5 horas. A continuación, se introdujeron en una cámara de acondicionamiento con el fin de estabilizarlos y de igual manera pesarlos y sellarlos (figura 7).

Después de que los filtros son usados en la recolección de las partículas con el MiniVol son colocados nuevamente en cajas Petri y selladas con parafilm, evitando así la contaminación de las muestras. Finalmente, los filtros se vuelven a acondicionar durante 24 horas y se pesan. Una vez terminado este proceso se colocan en las cajas Petri sellándolos con parafilm para evitar pérdida de muestra y se refrigeran hasta la extracción de las muestras.

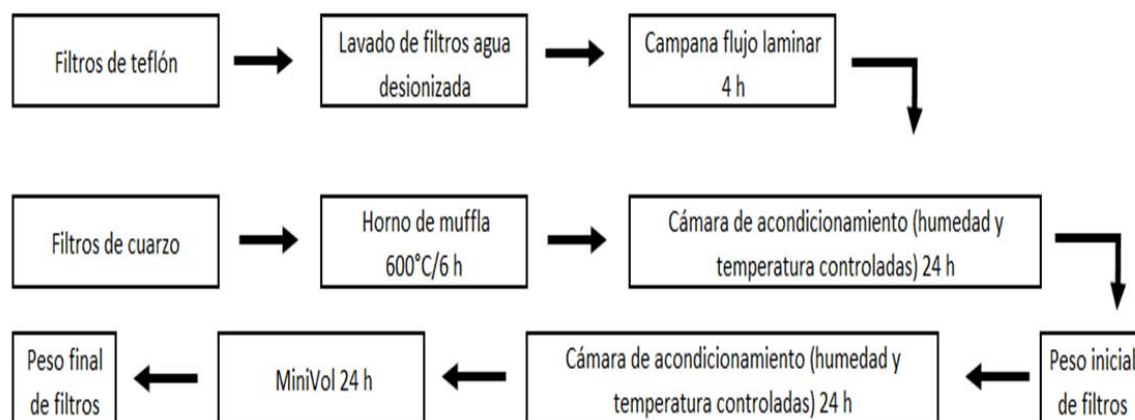


Figura 7. Proceso de acondicionamiento de filtros

4.3 Equipo de medición

MiniVol TAS (Marca AIRMETRICS) Es un equipo portátil diseñado para la recolección de muestras de aerosoles atmosféricos. Este instrumento consta de una bomba con un programador de tiempo el cual puede configurarse por ciclos de 24 horas los siete días de la semana. El aire succionado por la bomba pasa por un cabezal PM_{2.5} o PM₁₀, según sea el caso. Cuando se usa el cabezal PM_{2.5}, las partículas mayores a 2.5 micras quedan atrapadas en el plato de impactación que se encuentra localizado en el interior del clasificador debido a su gran inercia, a diferencia de las partículas menores o iguales a 2.5 micras, que son depositadas sobre los filtros, en nuestro caso se usaron filtros de cuarzo y de teflón (figura 8).



Figura 8. MiniVol y plato de impactación.

Los MiniVol usados en la campaña, se calibraron antes y después del muestreo bajo las condiciones ambientales del sitio (Figura 9), para lo cual se utiliza un calibrador de flujo Gilian Gilibrator 2 (Calibration System Sensidyne). La tasa de flujo volumétrico usada fue de 5.00 litros por minuto. El MiniVol operó durante los 21 días de la campaña, recolectando muestras en periodos de 23.5 horas.



Figura 9. Sistema de calibración

4.4 Extracción de iones inorgánicos solubles en agua

Para la cuantificación de los iones inorgánicos, en primer lugar se realizó la extracción, para lo cual los filtros de teflón fueron introducidos en frascos de polietileno de alta densidad (PEAD) de marca nalgene y se le añadieron 10 mL de agua desionizada. Posteriormente, los envases se sometieron a un baño ultrasónico (Branson modelo 3510) en un lapso de tiempo de 1 h monitoreando que la temperatura no fuera mayor a 25 °C, con esto se logra tener una mayor superficie de contacto y por lo tanto una mejor extracción de los iones. Enseguida, sometieron a una agitación orbital (GFL modelo 3005) por seis horas a 350 revoluciones por minuto (figura 10). Después de la extracción la solución resultante se filtró en acrodiscos (PALL IC Acrodisc Syringe Filter Membrane) de 0.2 μm de poro para eliminar cualquier impureza y así evitar daños en la columna cromatográfica. Las muestras se refrigeraron a una temperatura de 0 a - 4 °C.

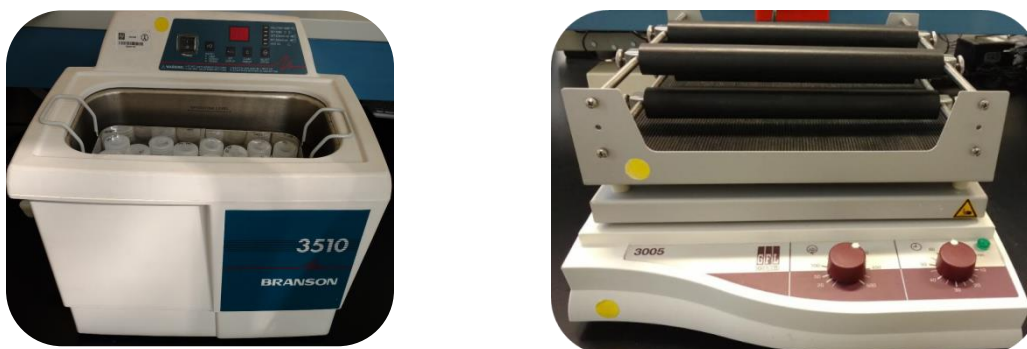


Figura 10. Baño ultrasónico y agitador orbital usados en el proceso de extracción.

Una vez que se realizó la extracción de los iones se llevó a cabo el análisis químico utilizando un cromatógrafo de marca Dionex modelo ICS-1500, en el cual se estableció temperatura, columna, fase móvil, flujo y tipo de detector. En la tabla 2 se resumen las condiciones cromatográficas usadas.

Tabla 2. Condiciones cromatográficas usadas en la determinación de los iones inorgánicos.

Iones inorgánicos	Condiciones
<p>Cationes (K^+, NH_4^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+})</p>	<p>Temperatura de la columna 30°C, columna CS12A con dimensiones de (4x 250 mm), volumen de inyección 500 μl, fase móvil solución de ácido metansulfónico (CH_4SO_3 20 mM), flujo 1 mL/min, detector celda de conductividad, pre-columna CG12A con dimensiones de (4x50 mm) y supresor CSRS 300 con dimensiones (4 mm).</p>
<p>Aniones (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-)</p>	<p>Temperatura de la columna 30°C, columna AS23 con dimensiones de (4x 250 mm), volumen de inyección 500 μl, fase móvil solución de carbonatos (Na_2CO_3 0.045 mM/ $NaHCO_3$ 0.008 mM), flujo 1 mL/min, detector celda de conductividad, pre-columna AG23 con dimensiones de (4x50 mm) y supresor ASRS 300 con dimensiones (4 mm).</p>

Para el análisis de aniones se utilizó como fase móvil una solución de carbonatos (Na_2CO_3 0.045 Mm / NaHCO_3 0.008 Mm), y para los cationes se usó una solución de ácido metansulfónico ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 20 mM) .Estas soluciones fueron preparadas el mismo día de la inyección de los filtros en el cromatógrafo. Después de la preparación de la fase móvil, estas se filtraron a través de una membrana de nylon de 0.45 μm de diámetro de poro para eliminar la presencia de partículas y evitar un error en la cuantificación del analito. Por último, el eluyente se desgasificó durante 30 minutos para evitar caídas de presión.

4.5 Validación del método analítico

La validación de un método analítico se define como el conjunto de pasos para establecer la capacidad del mismo de cumplir con los parámetros que permitan garantizar la obtención de datos exactos, precisos y sobre todo confiables de un análisis (Hidalgo, 2016).

Los parámetros analíticos evaluados durante la validación del método analítico se realizaron con base en los criterios establecidos por las guías de la International Committee of Harmonization [ICH Q2(R1), 2005].

4.5.1 Linealidad del sistema

La evaluación de la linealidad del sistema se realizó mediante la elaboración de una curva de calibración (concentración vs conductividad eléctrica) por triplicado con cinco diferentes niveles de concentración. En la tabla 3 se muestra el intervalo de concentraciones usado tanto para aniones como cationes.

Tabla 3. Intervalo de trabajo de cationes y aniones.

Iones			
Cationes	Intervalo de trabajo	Aniones	Intervalo de trabajo
Na⁺	0.0161-1.608 mg/L	Cl⁻	0.0510-8.160 mg/L
NH₄⁺	0.0200-2.000 mg/L	NO₃⁻	0.0495-7.912 mg/L
K⁺	0.0402-4.016 mg/L	SO₄²⁻	0.491-7.956 mg/L
Ca²⁺	0.0400-4.000 mg/L		
Mg²⁺	0.0200-2.000 mg/L		

El intervalo de concentraciones de cationes mencionadas en la tabla 3 se prepararon a partir de una solución madre DIONEX Six Cation -II Standard y para aniones se utilizó DIONEX Six Anion Standard II. Una vez que se inyectaron los correspondientes estándares, se graficó el área bajo la curva (ABC) de cada pico versus su concentración. A partir de esta grafica se realizó una regresión lineal simple y se pudo determinar la ecuación de la recta, la ordenada al origen (b), la pendiente de la recta (m), el coeficiente de correlación (r) y el coeficiente de determinación (r^2).

Los criterios de aceptación de esta metodología son los siguientes: $b \approx 0$, $m \neq 0$, $r \geq 0.99$, $r^2 \geq 0.98$.

4.5.2 Precisión del sistema

La precisión o repetibilidad es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando se aplica repetidamente a diferentes proporciones de una muestra homogénea independientemente realizado por un solo analista, usando los mismos instrumentos y método. Se preparó y analizó por sextuplicado una solución estándar y se determinó la desviación estándar y el coeficiente de variación (CV). El criterio de aceptación para métodos cromatográficos sugiere que el $CV \leq 4\%$.

4.5.3 Precisión del método

La precisión de un método analítico se expresa como la relación relativa obtenida entre determinaciones independientes realizadas en un mismo laboratorio, por diferentes personas o en diferentes días. En este trabajo se realizó en dos diferentes días por un mismo usuario. Se analizaron por triplicado seis muestras de una solución de los estándares preparados en dos días diferentes. Se determina la media aritmética (\bar{y}), desviación estándar (s) y el coeficiente de variación. El criterio de aceptación para métodos cromatográficos sugiere que el $CV \leq 2\%$.

4.5.4 Límite de cuantificación y detección

El límite de cuantificación (LC) se define como la concentración mínima del analito, que puede ser determinada con precisión y exactitud aceptables, bajo las condiciones de operación establecidas. El límite de detección (LD) se conoce como la concentración mínima del analito de una muestra, que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada, bajo las condiciones de operación establecidas.

Ambos parámetros se determinaron con base en la curva de calibración y la desviación estándar de la regresión. La curva se preparó por triplicado a diferentes concentraciones de cada uno de los iones evaluados. A continuación, se calculó el valor de la pendiente, el coeficiente de determinación, la desviación estándar de regresión ($S_{x/y}$) y el intervalo de confianza para la pendiente ($IC(\beta_1)$). Los criterios de aceptación de esta metodología son los siguientes: $r^2 \geq 0.98$ y $IC(\beta_1)$ no debe incluir el cero. Las ecuaciones correspondientes para el cálculo de LD y LC se ilustran en la tabla 4.

Tabla 4. Ecuaciones para el cálculo de LC y LD.

Límite de cuantificación	Límite de detección
$LC = \frac{10 \times S_{x/y}}{b_1}$	$LD = \frac{3.3 \times S_{x/y}}{b_1}$

4.5.5 Cuantificación de iones inorgánicos

La cuantificación de los iones presentes en las PM_{2.5} recolectadas en Querétaro se calcula de la siguiente manera:

1. Se determinó la masa de cada uno de los iones a partir del área bajo la curva del cromatograma, del volumen de extracción y de las curvas de calibración utilizando la ecuación siguiente.

$$masa\ ion = \left(\frac{y \pm b}{m}\right) * (volumen\ de\ extracción) \quad \text{Ec. 6}$$

2. En seguida, se calculó la concentración de cada ion de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$Concentración = \left(\frac{masa\ ion}{Flujo\ MiniVol \times Tiempo\ de\ funcionamiento\ MiniVol}\right) \quad \text{Ec. 7}$$

4.6 Análisis de Carbono Total, orgánico y elemental

Para la determinación del contenido de carbono orgánico (CO) y total (CT) recolectado en los filtros de cuarzo en la ciudad de Querétaro, se utilizó un analizador de carbono modelo CM5014 (figura 11).



Figura 11. Analizador de carbono UIC CM5014 (Alvarez, 2009).

En este equipo se coloca el filtro de cuarzo que se usó para recolectar las partículas atmosféricas en un portamuestra de cuarzo, que se inserta en un tubo de cuarzo que se encuentra a una temperatura promedio de 700 °C cuando se quiere determinar CT y a 450 °C cuando se determina CO, lo cual permite oxidar todo el carbono presente. Una vez llevado a cabo el proceso de combustión en el interior del tubo de cuarzo, en donde todo el carbono presente en el filtro se transforma en dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O), estos son arrastrados por una corriente de oxígeno (O_2). Sin embargo, cabe mencionar que en el proceso de combustión muchas veces se llegan a emitir óxidos de azufre y de nitrógeno, por lo cual, es necesario pasar los gases emitidos por diferentes trampas y así evitar interferencias en la medición.

La primer trampa consta de un tubo el cual contiene perclorato de magnesio anhidro que permite eliminar toda el agua, la segunda trampa es un tubo que

contiene dicromato ácido en silogel y dióxido de manganeso por separado; el dicromato evita que pasen los óxidos de nitrógeno y el dióxido los compuestos de azufre y halógenos, de esta manera se asegura que solo pase el CO₂ y se dirija hacia una celda coulométrica donde se realiza la cuantificación. El oxígeno que se ocupa tanto para la combustión, como gas de arrastre es purificado con una solución de hidróxido de potasio (KOH) al 45 % (figura 12).

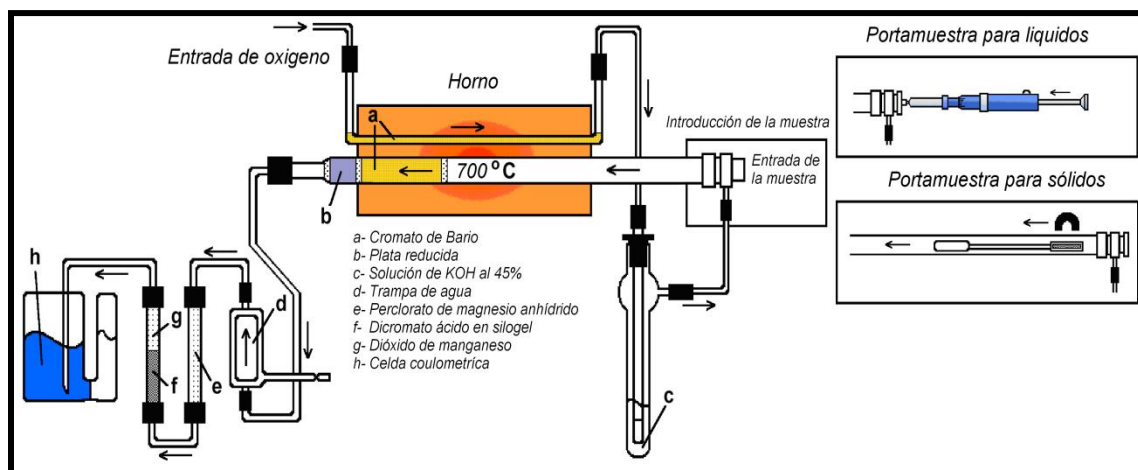


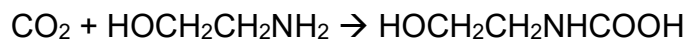
Figura 12. Diagrama de funcionamiento del analizador de carbono (Alvarez, 2009).

La celda coulométrica consta de dos compartimientos separados por una membrana, el primero contiene una solución de monoetanolamina, un indicador de pH y un electrodo de platino; el otro contiene yoduro de potasio y un electrodo de plata. Adicionalmente, por la solución catódica pasa un haz de luz el cual llega a un sensor fotoeléctrico que permite determinar el cambio de color de la solución, es decir, nos indica el momento exacto en que se da por concluida la titulación. Para determinar este cambio de coloración, se monitorea la transmitancia.

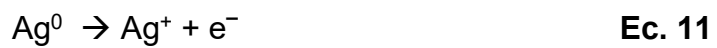
Las reacciones involucradas en el proceso de titulación se describen a continuación:

A. Reacciones en la solución catódica

I. Absorción del CO₂ por la monoetanolamina



Ec. 8

II. Generación electroquímica de OH⁻**III. Neutralización del CO₂ absorbido por la monoetanolamina con el OH⁻ generado electroquímicamente****B. Reacción en la solución anódica**

5. Resultados y discusión

Durante el mes de mayo del 2017, se realizó una campaña de medición al suroeste de la Ciudad de Querétaro, con el fin de evaluar la calidad del aire a través de la determinación de la concentración de las partículas $PM_{2.5}$ y PM_{10} , de los iones inorgánicos solubles en agua y carbono.

5.1 Análisis de partículas

Para determinar la concentración de las partículas $PM_{2.5}$ y PM_{10} presentes en la atmósfera de Corregidora, se realizó un análisis gravimétrico a los sustratos de teflón y mediante la ec. 7 se calculó la concentración en unidades de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para cada día de muestreo durante toda la campaña de muestreo. Cabe mencionar que cada muestreo fue de 23.5 horas, iniciando a las 09:00 a.m. hasta las 8:30 a.m. del día siguiente.

En la figura 13 se representa el comportamiento de la concentración del material particulado $PM_{2.5}$ en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante toda la campaña de medición, notándose que las concentraciones presentaron un comportamiento casi constante del 15 al 24 de mayo, en estas fechas no hubo registros de precipitaciones ni variaciones de viento, sin embargo, el día 22 de mayo se obtuvo la máxima concentración de $PM_{2.5}$ que fue de $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Las concentraciones mínimas ocurrieron los días 11, 13, 25 y 30 del respectivo mes, su baja concentración se puede explicar a eventos de precipitación que ocurrieron durante estos días y que provocaron que se presentara un lavado de la atmósfera (deposición húmeda).

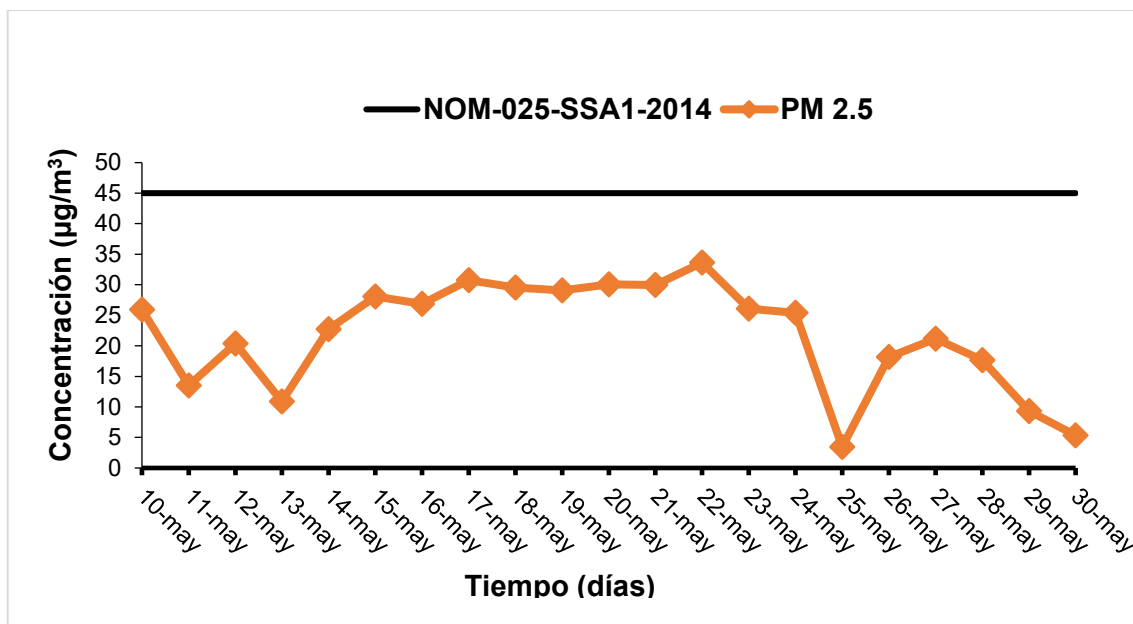


Figura 13. Serie de tiempo de PM_{2.5} en Corregidora, Querétaro.

De igual manera en la figura 13, se puede apreciar el límite máximo permisible dado por la norma oficial mexicana NOM 025 SSA1 2014, en la cual se establece la concentración máxima permitida al día para material particulado menor a 2.5 µm que es de 45 µg/m³, encontrándose que durante toda la campaña de medición ningún día rebaso la máxima concentración estipulada por la Secretaria de Salud Pública.

En el caso de las PM₁₀, su comportamiento se aprecia en la figura 14, donde se puede observar que la concentración varía de manera continua con el tiempo, es decir no presenta un comportamiento similar. También se observó dos máximos de concentración, uno el 19 de mayo y otro el 22 de mayo, con valores de 75 y 63 µg/m³, respectivamente, este último coincidió con el máximo reportado para las PM_{2.5}. Por el contrario, durante los días 13, 21, 30 mayo se encontraron las concentraciones mínimas, al comparar estos resultados con las PM_{2.5} observamos que coinciden con los mínimos del 13 y 30 de mayo, días en los cuales ocurrieron precipitaciones.

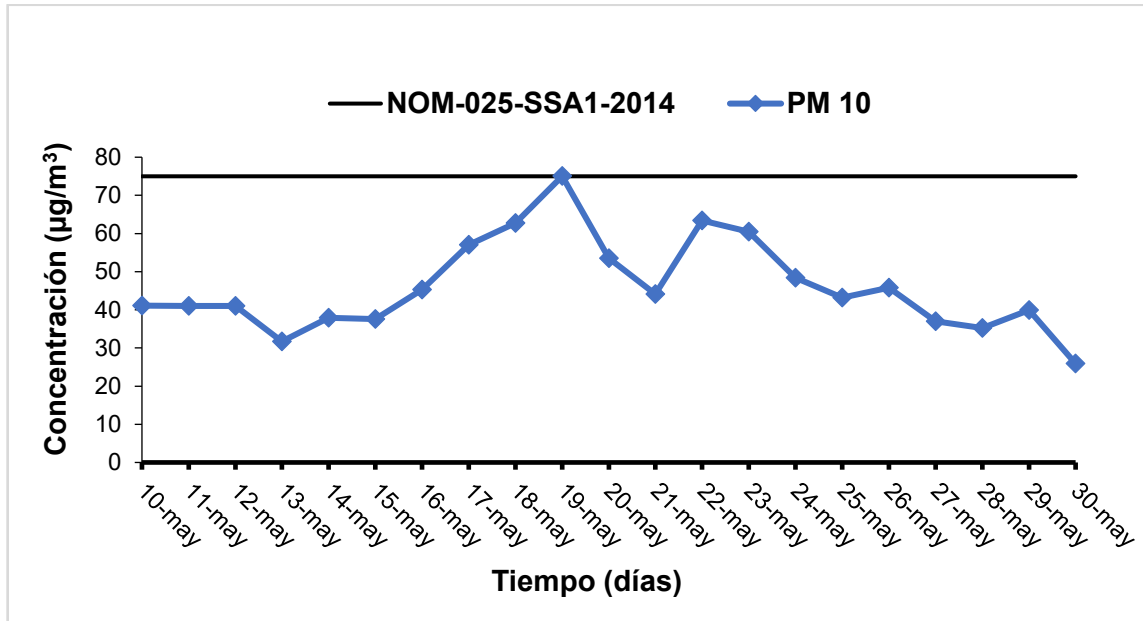


Figura 14. Serie de tiempo de PM₁₀ en Corregidora, Querétaro.

En cuanto al límite máximo permisible dado por la norma oficial mexicana NOM 025 SSA1 2014 para las partículas menores a 10 µm, se encontró que durante toda la campaña de medición solo el día 19 se alcanzó la máxima concentración estipulada por la Secretaría de Salud Pública sin sobrepasarla (figura 14).

Dada la similitud de algunos máximos y mínimos se decidió investigar si existe una correlación entre las PM₁₀ y PM_{2.5}. En la figura 15, se aprecia que el valor de la pendiente es de 0.4832 (48%) lo cual explica la contribución de las PM_{2.5} en las PM₁₀, es decir que aproximadamente el 50% de las PM₁₀ en Corregidora son partículas menores a 2.5 m (partículas finas) y el otro 50% corresponde a partículas gruesas.

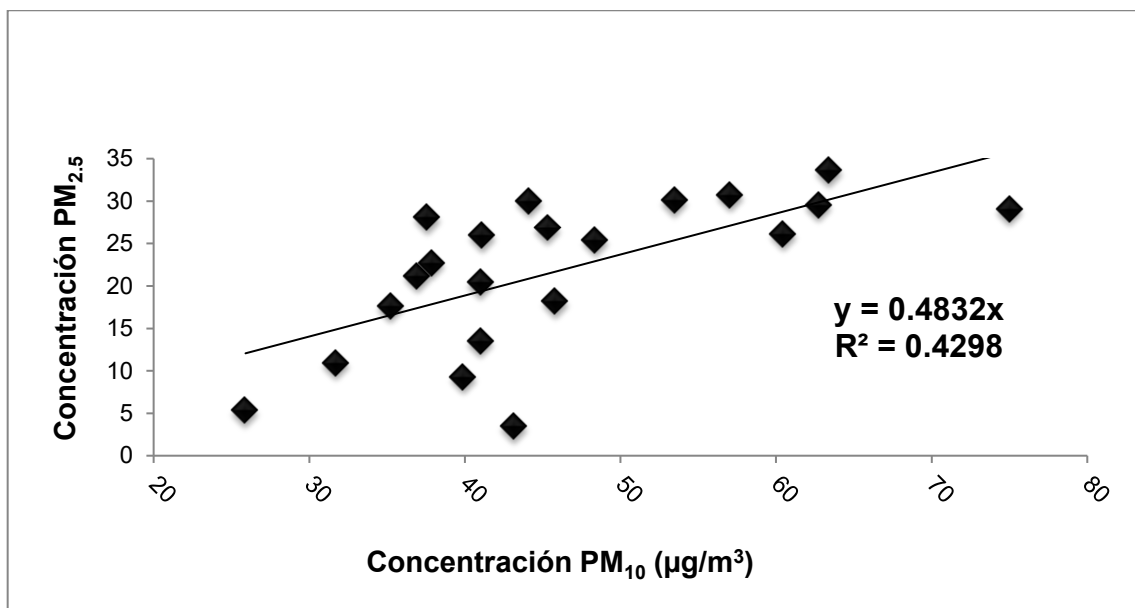


Figura 15. Correlación entre PM₁₀ y PM_{2.5} durante la campaña de medición.

5.2 Análisis de composición química

Con el fin de conocer la composición química de las partículas de interés se realizó la caracterización química enfocada tanto a compuestos de carbono como a especies iónicas solubles en agua.

5.2.1 Validación del método analítico

Para determinar la concentración de los diferentes iones inorgánicos en las PM_{2.5} y PM₁₀ se validó un método analítico por cromatografía de intercambio iónico. La validación de un método analítico se define como el conjunto de pasos para establecer la capacidad del mismo de cumplir con los parámetros que permitan garantizar la obtención de datos exactos, precisos y sobre todo confiables de un análisis (Sierra et al., 2010). Los parámetros analíticos evaluados durante la validación del método analítico se realizaron con base en los criterios establecidos por las guías de la International Committee of Harmonization (ICH, 2005).

5.2.1.1 Linealidad del sistema

La linealidad del sistema se determinó mediante la elaboración de diferentes curvas de calibración por triplicado obteniendo seis réplicas de cada concentración. Los ajustes de los datos experimentales se efectuó a través de una regresión lineal simple (figuras 16 y 17). Los parámetros estadísticos que se calcularon (m , b_0 y r^2) permitió estimar la ecuación de la curva de calibración para cada ion analizado, así como los coeficientes de determinación y el intervalo de confianza para las pendientes ($IC(\beta_1)$). Los resultados se presentan en las tablas 5 y 6.

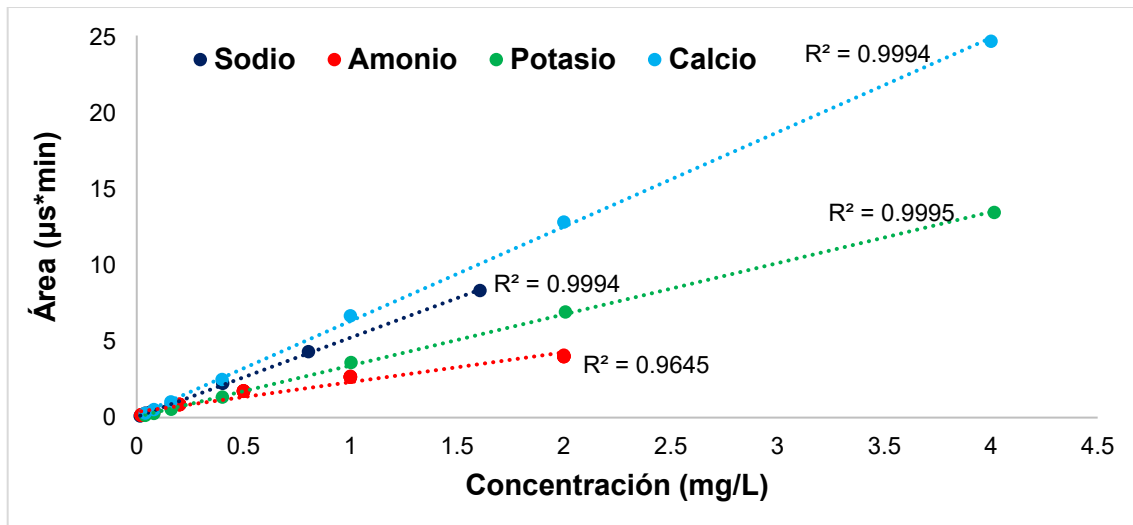


Figura 16. Curva de calibración cationes.

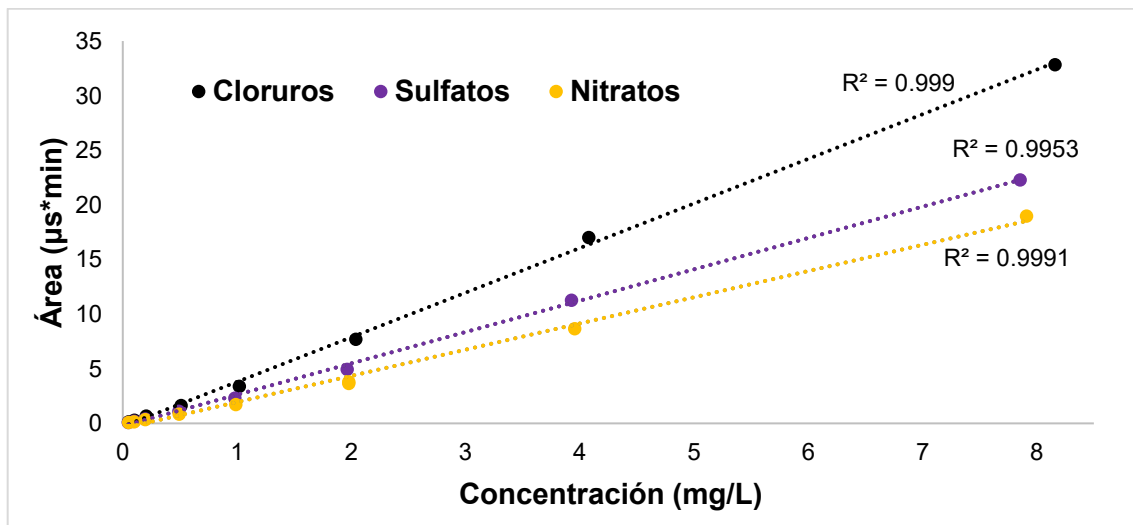


Figura 17. Curva de Calibración aniones

De acuerdo con los resultados presentados en las tablas 5 y 6 se puede observar que las ecuaciones de la rectas obtenidas tanto para los cationes como los aniones cumplen los parámetros de armonización establecidos (ICH, 2005) y con los siguientes criterios estadísticos: $b_0 = 0$, $m \neq 0$, $r^2 \geq 0.98$ y el intervalo de confianza para la pendiente IC (β_1) no incluye el cero: con lo anterior se concluye que el modelo estadístico establecido mediante el análisis de regresión lineal, así como el intervalo de concentraciones elegido es adecuado, el único ion que presentó problemas fue el amonio con un r^2 de 0.965.

Tabla 5. Resumen del análisis de la regresión lineal para la evaluación lineal del sistema para cationes.

Estadístico	Amonio	Calcio	Potasio	Sodio	Magnesio
Intervalo de trabajo (mg/L)	0.020 - 2.000	0.040 - 4.000	0.040 - 4.016	0.016 - 1.608	0.020 - 2.000
Pendiente (b_1)	1.956	6.204	3.357	5.204	9.704
Ordenada al origen (b_0)	0.373	0.136	0.061	0.045	0.124
Coefficiente de correlación (r)	0.982	0.999	0.999	0.999	0.999
Coefficiente de determinación (r^2)	0.965	0.999	0.999	0.999	0.999
IC(β_1)	1.836 - 2.076	6.152 - 6.256	3.325 - 3.388	5.159 - 5.248	9.592 - 9.816

Tabla 6. Resumen del análisis de la regresión lineal para la evaluación lineal del sistema para aniones.

Estadístico	Sulfato	Nitrato
Intervalo de trabajo (mg/L)	0.050 - 7.856	0.050 - 7.912
Pendiente (b_1)	2.849	2.252
Ordenada al origen (b_0)	-0.330	-0.337
Coefficiente de correlación (r)	0.994	0.996
Coefficiente de determinación (r^2)	0.988	0.992
IC(β_1)	2.757 – 2.940	2.194 - 2.310

5.2.1.2 Precisión

Para determinar la precisión del método se realizaron diferentes experimentos conducentes a evaluar la repetibilidad, es decir, cuan preciso es el instrumento de medición para dar valores muy cercanos entre sí a las mismas condiciones de medición y la reproducibilidad del método analítico, que es la concordancia entre determinaciones independientes realizadas en diferentes periodos de tiempo (dos días diferentes). Para evaluar la repetibilidad se preparó una solución de referencia y se analizaron seis réplicas, mientras que la reproducibilidad se evaluó mediante el análisis de seis réplicas de una solución de referencia preparado en dos días diferentes. Los resultados se reportan en términos del coeficiente de variación (CV) en las tablas 7 y 8.

Tabla 7. Datos experimentales para la evaluación de la precisión para cationes.

Estadístico	Amonio	Calcio	Potasio	Sodio	Magnesio
Repetibilidad (CV)	1.30	1.80	1.47	1.93	1.55
Reproducibilidad (CV)	3.08	1.32	0.88	2.00	1.09

Tabla 8. Datos experimentales para la evaluación de la precisión para aniones.

Estadístico	Sulfato	Nitrato
Repetibilidad (CV)	2.54	2.16
Reproducibilidad (CV)	0.93	1.36

A partir de las tablas 7 y 8 podemos decir que todos los iones evaluados individualmente y aplicando el mismo procedimiento proporcionaron coeficientes de variación menores al 4 %, lo que nos permite concluir que el método es repetible bajo condiciones de trabajo. Por otra parte, la reproducibilidad calculada a partir del CV nos dio valores por debajo del 4 %, evidenciando que en todos los casos el método analítico es repetible y reproducible.

5.2.1.3 Límites de detección y cuantificación

El límite de detección (LD) y cuantificación (LC) se determinaron a partir de una curva de calibración, por triplicado, de una serie de diferentes concentraciones de cada una de las referencias. Las diluciones contenían entre 0.016 - 1.608 mg/L de **Na⁺**, 0.020 - 2.000 mg/L de **NH₄⁺**, 0.040 - 4.016 mg/L de **K⁺**, 0.040 - 4.000 mg/L de **Ca²⁺**, 0.050 - 7.912 mg/L de **NO₃⁻** y 0.050 - 7.856 mg/L de **SO₄²⁻**. Así, realizando el análisis estadístico de los datos y utilizando

las expresiones matemáticas indicadas en la sección experimental (tabla 4), los LC y LD calculados se presenta en las tablas 9 y 10.

Tabla 9. LD y LC para el sistema de cationes.

Estadístico	Amonio	Calcio	Potasio	Sodio	Magnesio
Límite de cuantificación (mg/L)	0.264	0.072	0.080	0.029	0.050
Límite de detección (mg/L)	0.087	0.024	0.026	0.010	0.016

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

Estadístico	Sulfato	Nitrato
Límite de cuantificación (mg/L)	0.450	0.536
Límite de detección (mg/L)	0.148	0.177

5.2.2 Iones inorgánicos solubles en agua

Las concentraciones y el comportamiento diario de los iones inorgánicos, se presentan en la Figuras 18 - 21 para las PM_{2.5} y PM₁₀, respectivamente. En el caso de los aniones se observa que la mayor concentración tanto en PM_{2.5} como en PM₁₀ fue el ion sulfato con una concentración máxima de 9.6 y 10.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Este máximo en ambos tamaños de partículas se reportan durante el 21 de mayo. La alta concentración de sulfatos se puede asociar a la oxidación del SO₂ que se emite de la combustión doméstica, la quema de biomasa y combustibles fósiles (OMS, 2016). De acuerdo con el Programa de Gestión para mejorar la Calidad del aire de la Zona Metropolitana de Querétaro - San Juan del Río 2014-2023, la contribución al PM_{2.5} y PM₁₀ debido a la combustión doméstica es del 28 % y 20 % de un total de 2624 y 3727 toneladas de PM_{2.5} y PM₁₀, respectivamente (SEDESU, 2014).

El anión nitrato que se encontró en menores concentraciones también presentó un máximo el 23 de mayo en los dos diferentes tamaños de partículas evaluados, lo cual nos hace pensar que estos iones durante este día tienen la misma fuente de emisión que los sulfatos. El anión nitrato se asocia principalmente a emisiones gaseosas de NOx, consecuencia de la combustión de derivados fósiles por fuentes móviles y de área (Figueruelo y Marino, 2004). Las fuentes móviles incluyen prácticamente a todos los vehículos automotores, la NOM para fuentes móviles se refiere básicamente a las emisiones de automóviles y camiones de carga, motocicletas y transporte público (aviones, barcos, trenes etc.). Las fuentes de área son aquellas que incluyen una o varias actividades distribuidas en una determinada área, cuyas contribuciones particulares no pueden identificarse y evaluarse de forma precisa. En esa categoría se incluye la mayoría de establecimientos comerciales, de servicio y los hogares (Solis y López, 2003).

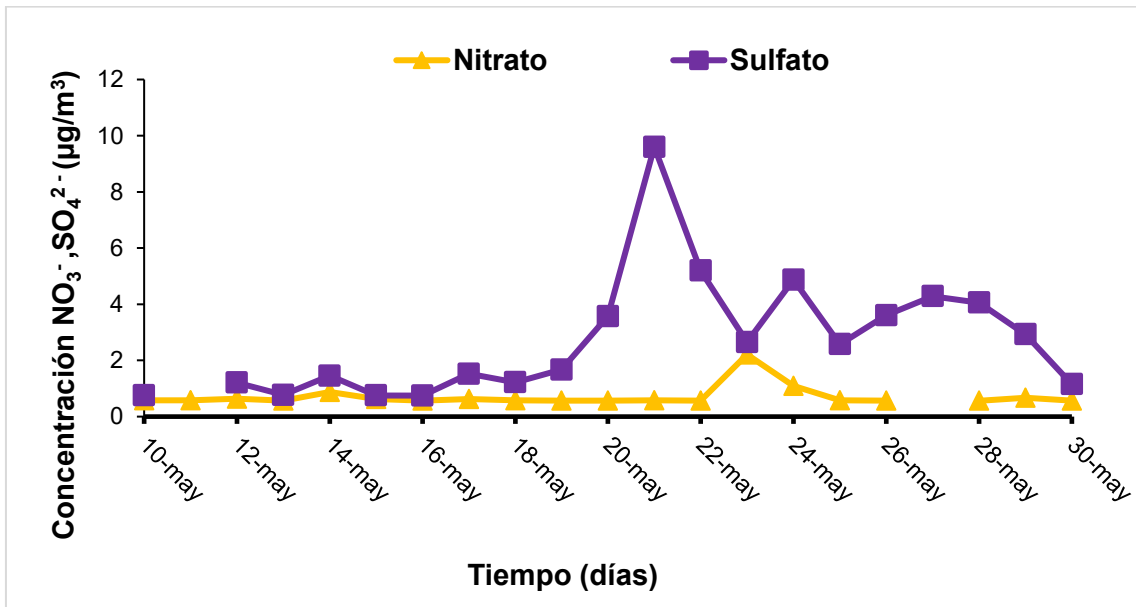


Figura 18. Serie de tiempo de los diferentes aniones durante toda la campaña en las PM_{2.5}.

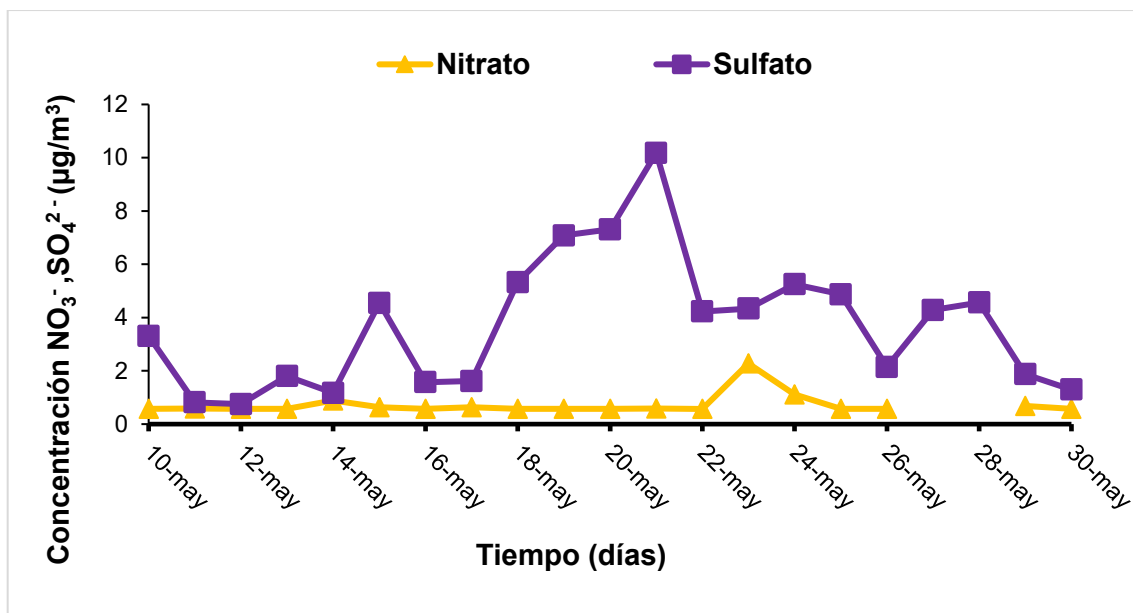


Figura 19. Serie de tiempo de los diferentes aniones durante toda la campaña en las PM₁₀.

El anión cloruro a pesar de estar presente en las muestras no se pudo cuantificar, debido a que sus valores eran más bajos que el límite de cuantificación, pero su presencia se pudo comprobar ya que los valores eran más altos que el límite de detección.

En el caso de los cationes el amonio fue el ion más abundante en ambos tamaños de partículas alcanzando dos máximos de 2.21 y 2.19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para las PM_{2.5} y un máximo de 3.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para las PM₁₀. Las altas concentraciones de amonio se asocia tanto a las emisiones de amoniaco proviene de actividades del sector agropecuario (Olivares, 2016) como al uso de fertilizantes químicos (Dalzell *et al.*, 1991). Estas posibles fuentes de emisión se comprueban con un estudio realizado en 2017 en el que se encontró que la fertilidad de los suelos agrícolas en Querétaro está en el rango de bajos a muy bajos en términos del contenido de materia orgánica (< 1.5 %), por lo cual, para lograr una buena cosecha, es necesaria una tasa muy alta de fertilizantes que obliga a los productores a adquirir grandes cantidades de estos insumos (SEDESU, 2017).

Los otros cationes que se cuantificaron se encontraron en concentraciones más bajas, sin embargo el potasio tuvo el mismo comportamiento que el amonio, lo cual nos hace pensar que provenían de la fertilización de cultivos, ya que como se sabe muchos fertilizantes tienen como

componentes principales el potasio, fósforo y el nitrógeno (Purves *et al.*, 2009). En el caso del magnesio y el calcio se observó que estos presentan el mismo comportamiento, sus fuentes se asocian a la quema de biomasa y a la resuspensión de polvos (Jacobson, 2002), lo cual está en concordancia con lo reportado por CONAGUA, en donde se informó una época de sequías durante la campaña de medición (Velázquez, 2018). Otra manera de confirmar esta hipótesis es debido a que solo se detectaron estos iones en la fracción gruesa (PM₁₀).

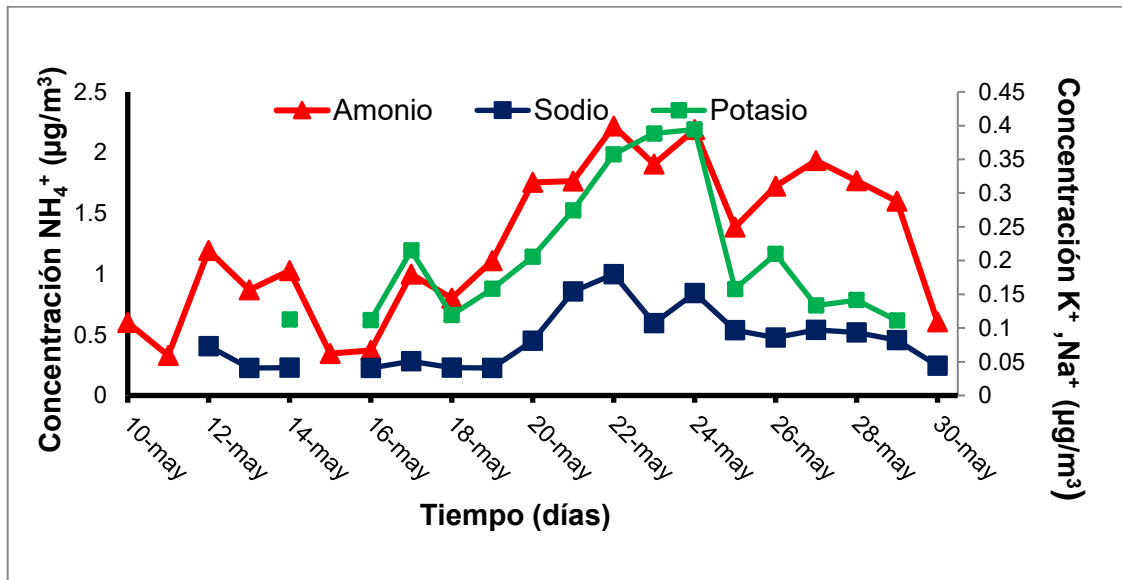


Figura 20. Serie de tiempo de los diferentes cationes durante toda la campaña en las PM_{2.5}.

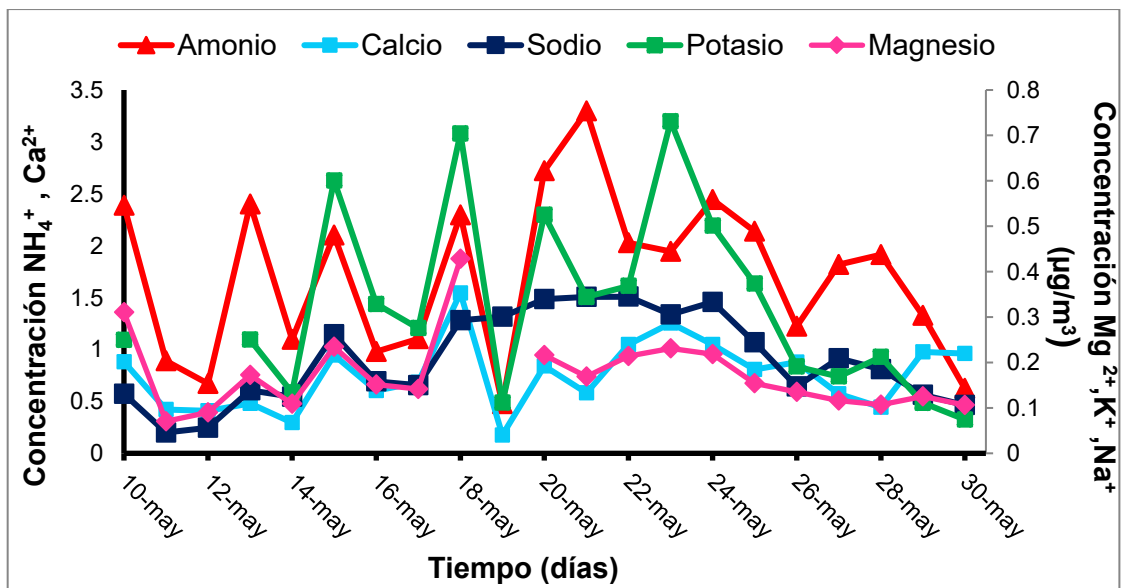


Figura 21. Serie de tiempo de los diferentes cationes durante toda la campaña en las PM₁₀.

5.2.3 Carbono (carbono elemental y orgánico)

En el caso del carbono orgánico y elemental solo se pudo determinar en las $PM_{2.5}$ y su comportamiento diario se presenta en la figura 22, donde se observa una predominancia del carbono orgánico sobre el elemental; su máximo de concentración en el caso del CO fue de $3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el día 18 de mayo y el máximo para el CE fue de $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ el día 15 de mayo. Tanto el carbono elemental como el orgánico presente en las partículas $PM_{2.5}$ provienen principalmente de los procesos de combustión, sin embargo, una vez emitidos estos pueden reaccionar entre ellos de tal manera que se forman partículas mucho más grandes, una manera de visualizarlo sería una esfera en donde en el centro estaría principalmente el carbono elemental y su cobertura o capa superficial estarían los compuestos orgánicos. Esta a su vez puede ir creciendo de tamaño al incorporarse más carbono orgánico a estas partículas como resultado de procesos fotoquímicos atmosféricos de hidrocarburos de baja volatilidad.

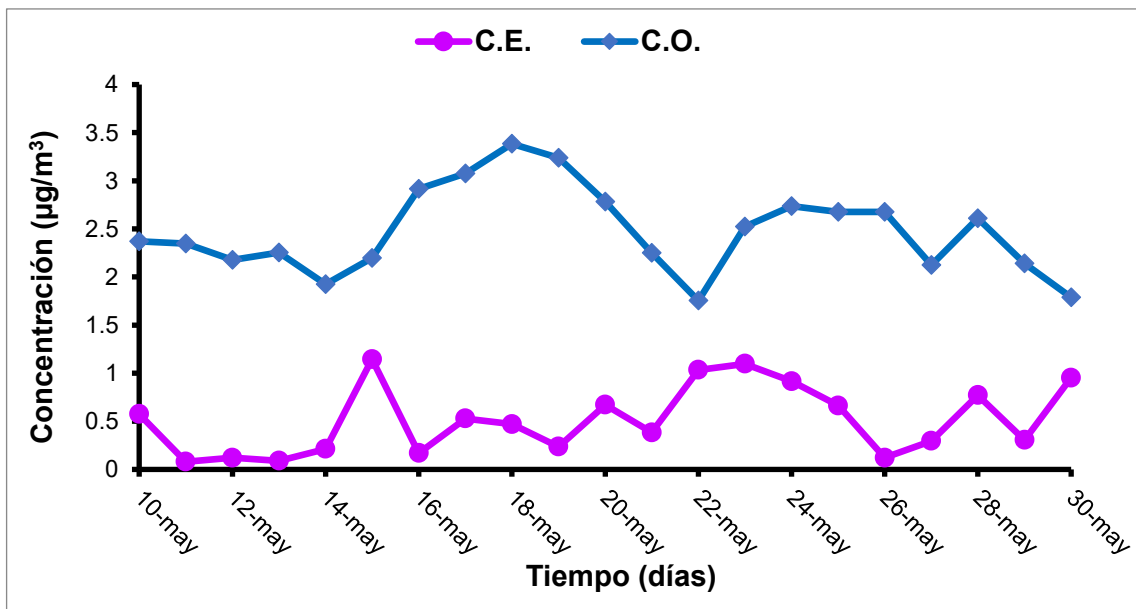


Figura 22. Serie de tiempo de carbono elemental y orgánico durante toda la campaña en las $PM_{2.5}$.

5.2.4 Distribución química

En La figura 23, se aprecia el porcentaje de distribución de los componentes (iones inorgánicos, carbono orgánico y elemental) cuantificados que conforman el aerosol atmosférico menor a 2 micras recolectado durante la campaña de medición en el suroeste de la ciudad de Querétaro, del cual se pudo estimar que el aerosol está integrado principalmente por compuestos de tipo orgánico, sulfatos y amonio, llegando a ser cercano al 15.9, 16.1 y 8.0 %, respectivamente. Cabe mencionar que la caracterización química que se logró realizar en este caso fue del 50 %, faltando un 50 % por analizar que corresponde a elementos y que se realizará a futuro. En cuanto a los iones se observó que los minoritarios fueron el sodio y el potasio, representando tan solo un 0.5 y 1.1 % del porcentaje total del aerosol.

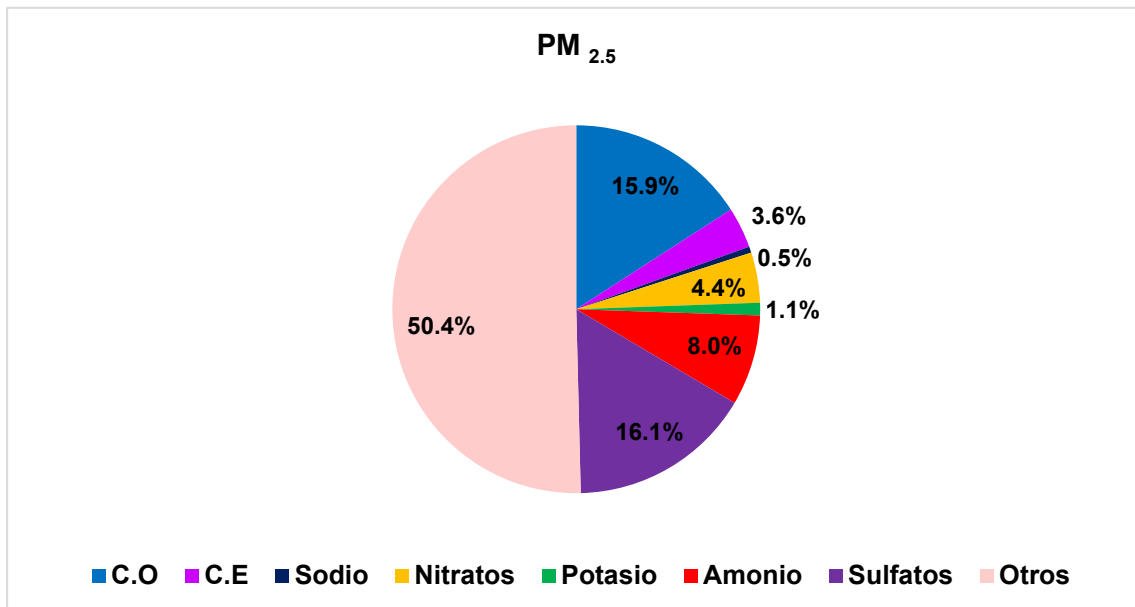


Figura 23. Porcentajes de la distribución química promedio en PM_{2.5} durante toda la campaña.

En el caso de las partículas PM₁₀, no se realizó el análisis de carbono orgánico y elemental, ya que estos predominan solo en la fracción fina (PM_{2.5}) debido a que su principal fuente de emisión es la quema de combustibles fósiles y biomasa, por lo tanto, solo se ha logrado a la fecha caracterizar el 16.7% del total correspondiente a la fracción inorgánica. Los iones en mayor proporción

fueron el sulfato y amonio con porcentajes del 8.0 y 3.9 %, respectivamente (Figura 24). Es importante mencionar que si se realiza una comparación entre los porcentajes de las dos fracciones se aprecia que los porcentajes de las $PM_{2.5}$ están en mayor proporción, pero esto se debe a que las concentraciones de partículas son más pequeñas comparadas con las PM_{10} (figura 13 y 14). Por último, en las PM_{10} , se pudo lograr la cuantificación de elementos como el calcio y el magnesio, elementos que son de origen geológico, es decir, provienen de resuspensión de polvos (Jacobson, 2002), por esta razón, solo se lograron apreciar en esta fracción y con porcentajes del 1.7 y 0.4 %, respectivamente.

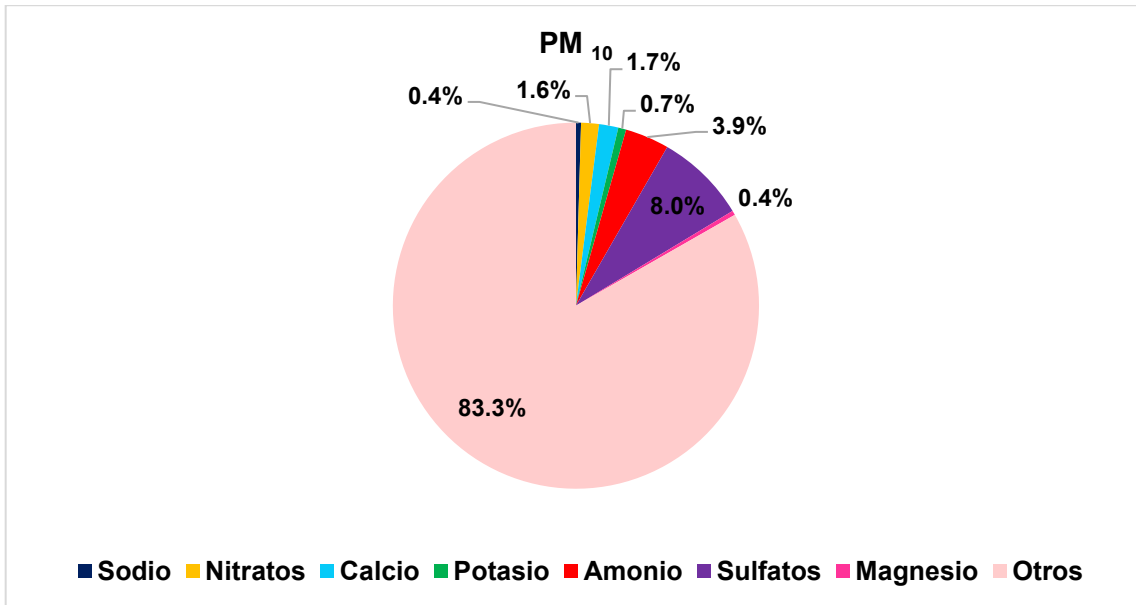


Figura 24. Porcentajes de la distribución química promedio en PM_{10} durante toda la campaña.

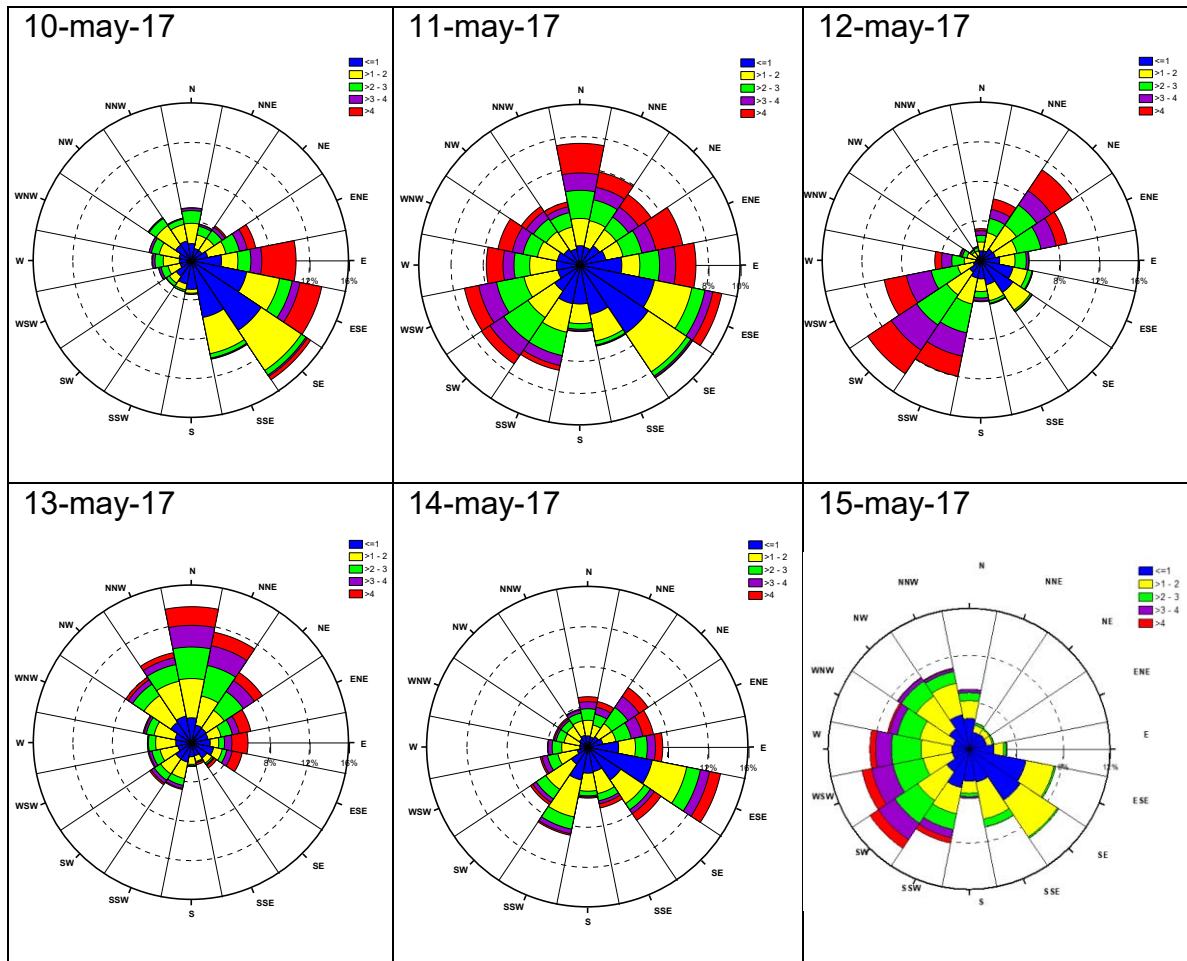
Los iones sulfatos y nitratos fueron los aniones predominantes los cuales se asocian o proviene de la oxidación del SO_2 y NO_2 , respectivamente, los cuales se pueden emitir tanto de los automóviles como de áreas industriales (Pope *et al.*, 1995). Estos hallazgos se confirman, dado que en el Estado de Querétaro existen alrededor de 45 parques industriales; de ellos, la mayoría tienen varios años funcionando, otros son de reciente creación y, unos cuantos más, están en proceso de desarrollo. En el municipio de Corregidora, lugar

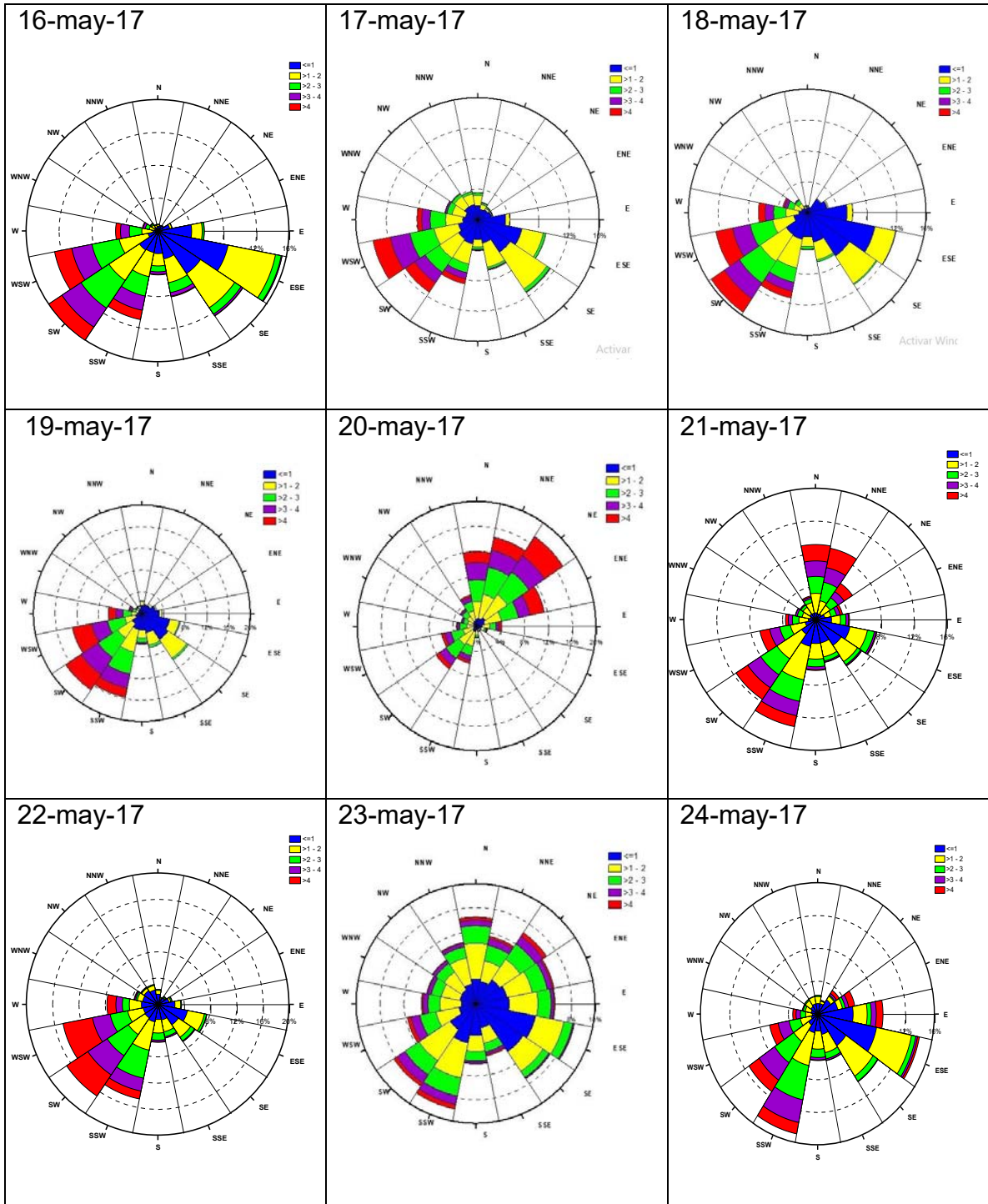
donde se realizó la campaña de medición se encuentran 4 y en Querétaro se localizan 11 parques industriales (SEDESU, 2017).

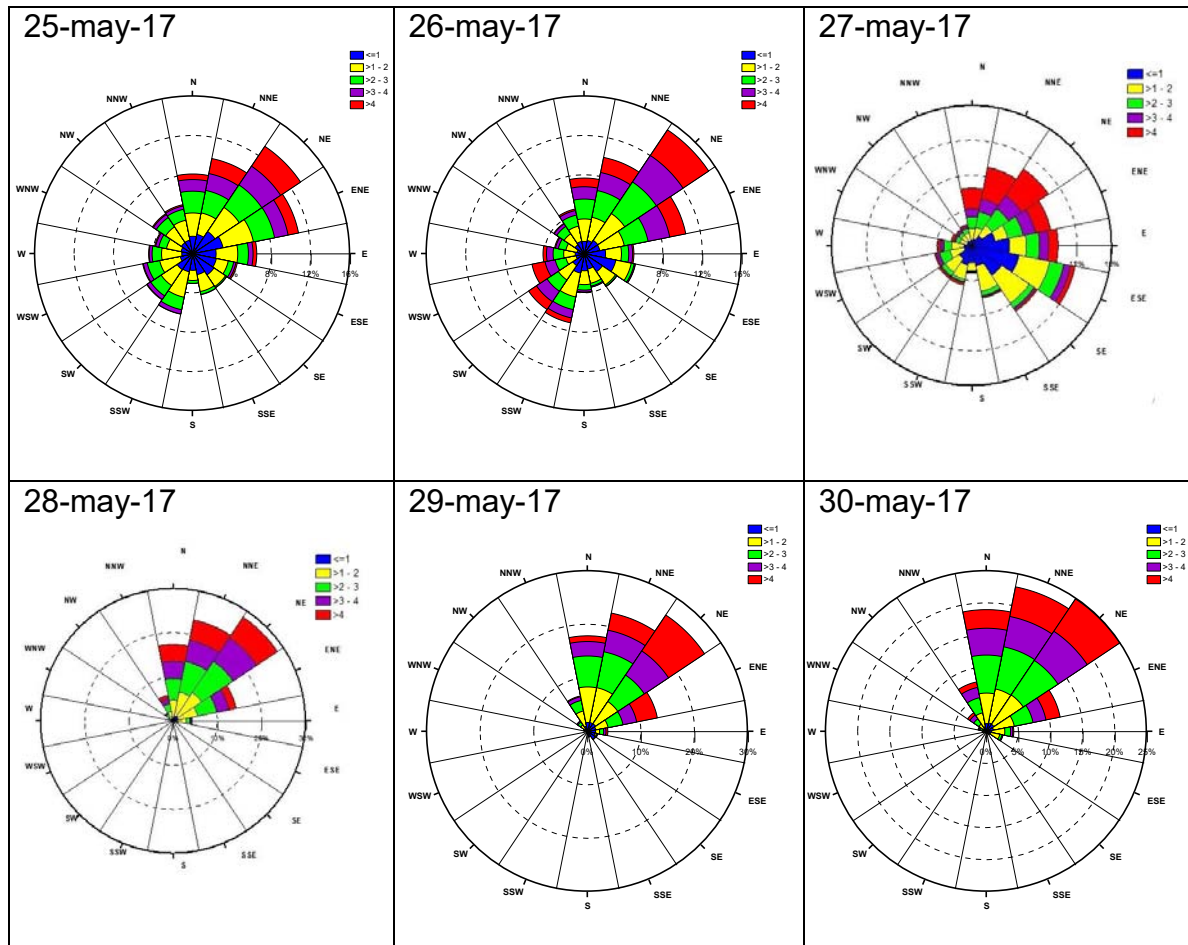
5.3 Rosas de vientos

Con la finalidad de evaluar las posibles fuentes emisoras responsables de las observaciones (concentraciones) en el sitio de muestreo se realizó un análisis de la dirección y velocidad de viento a través de las rosas de viento de cada día durante toda la campaña de medición (tabla 11).

Tabla 11. Rosas de vientos.







A partir de la tabla 11, se observa que los vientos predominan principalmente en dos direcciones, una en la cual provienen del noreste (centro de la Ciudad de Querétaro) hacia el sitio de muestreo y otra cuando provienen del suroeste (localidad del Pueblito).

Una vez identificado que los vientos provenían de dos direcciones principalmente, se decidió realizar un análisis a la distribución de iones inorgánicos en estas dos direcciones y determinar su posible origen, encontrándose que cuando los vientos predominan del centro de Querétaro, la concentración de los iones en la fracción fina ($PM_{2.5}$) era más alta que cuando proviene del Pueblito y caso contrario sucede cuando hablamos de la fracción gruesa (PM_{10}) que es más alta cuando proviene del Pueblito (figuras 25 – 28).

Este análisis nos permite pensar que las partículas más chicas que llegan al sitio de muestreo son frescas y provienen principalmente de la quemas

de combustibles y biomasa, mientras que las gruesas provienen de quemas de combustibles, biomasa y resuspensión de polvos, ya que en esta zona la principal actividad económica es la agricultura y ganadería (SEDESU, 2017).

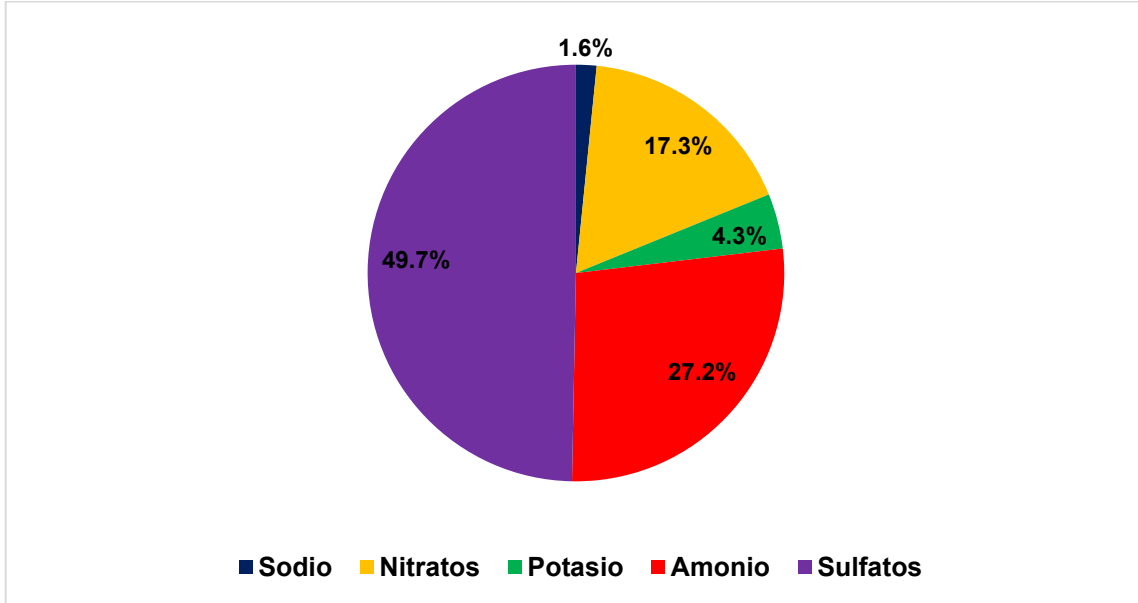


Figura 25. Distribución de la concentración promedio de iones solubles en $PM_{2.5}$ provenientes de la localidad el Pueblito los días 15-19, 22,23 y 25 de mayo.

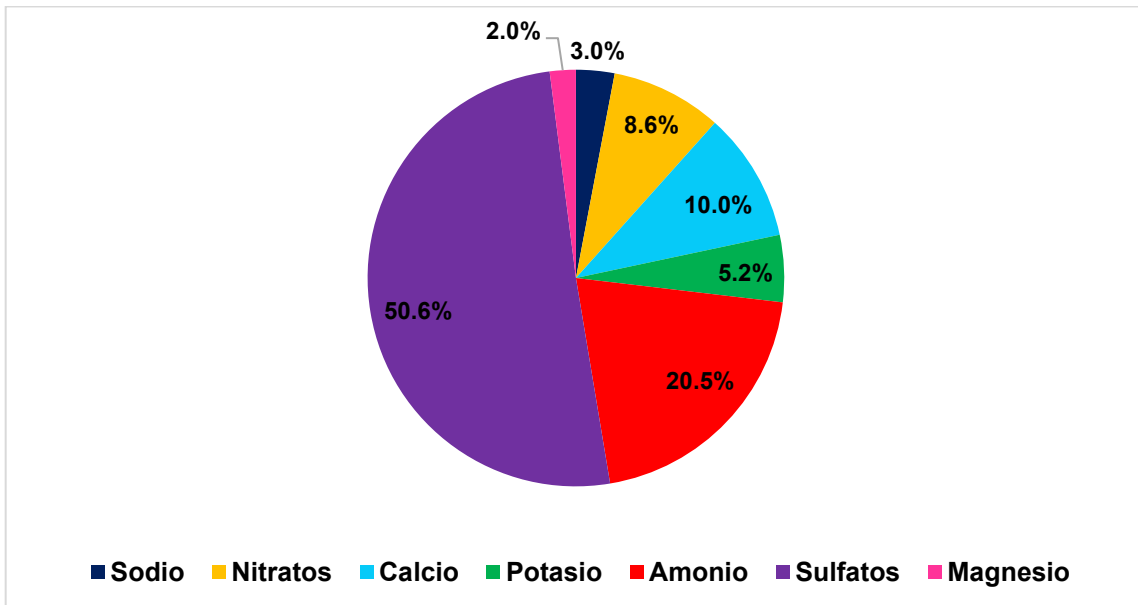


Figura 26. Distribución de la concentración promedio de iones solubles en PM_{10} provenientes de la localidad el Pueblito los días 15-19, 22,23 y 25 de mayo.

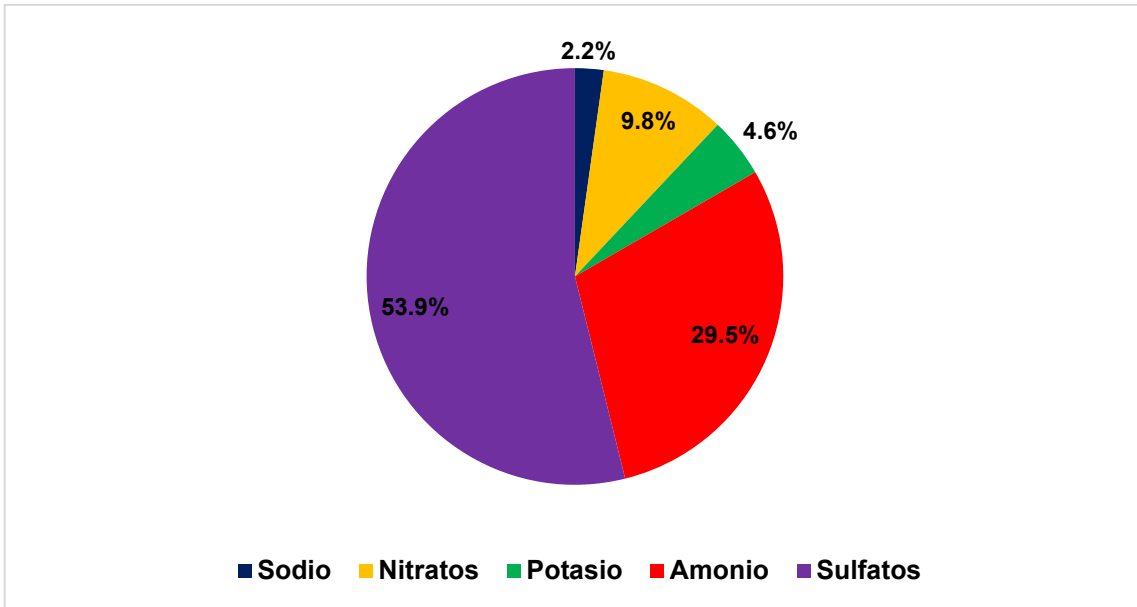


Figura 27. Distribución de la concentración promedio de iones solubles en PM_{2.5} provenientes del centro de Querétaro los días 27,28 y 30 de mayo.

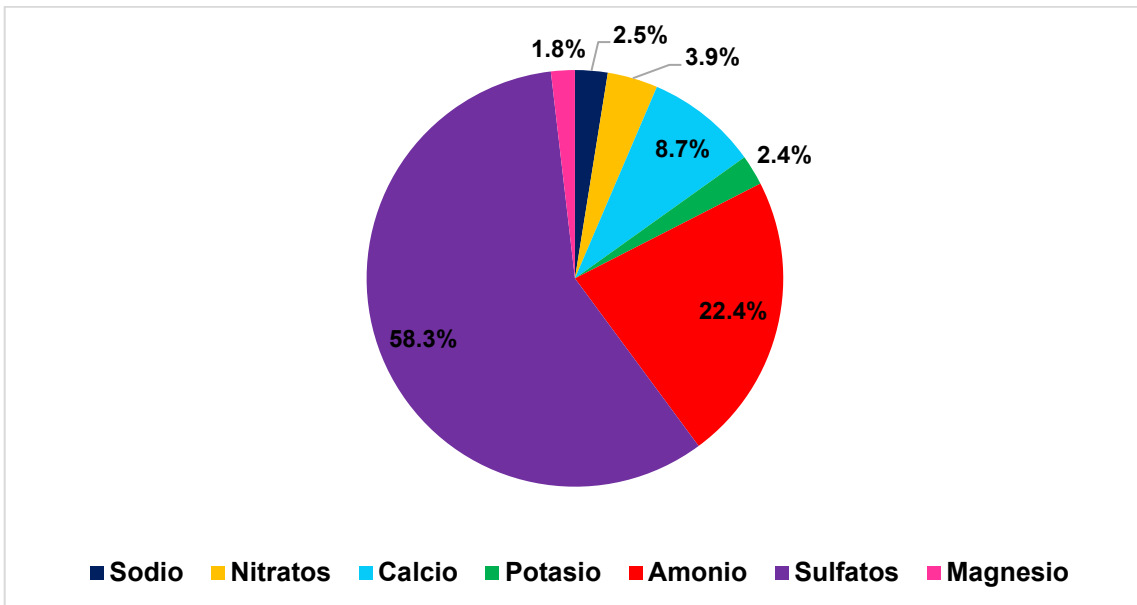
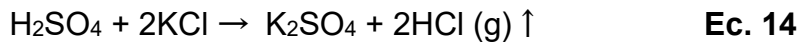
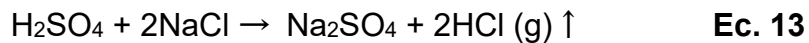


Figura 28. Distribución de la concentración promedio de iones solubles en PM₁₀ provenientes del centro de Querétaro los días 27,28 y 30 de mayo.

5.4 Balance iónico

El estudio del balance iónico nos permite conocer la naturaleza ácida o básica del ambiente que se respira en el sitio de muestreo, cuando hay deficiencia de cationes en los aerosoles, se dice que la atmósfera es ácida lo que provoca daños a la salud, corrosión a los metales y deterioro a las construcciones (Zepeda, 2003).

Los cationes de las partículas al reaccionar con los ácidos, desplazan a los protones, y los inducen a formar compuestos que pueden servir como reservorios de los mismos o ser liberados del sistema (con lo cual se disminuye la acidez del ambiente), como en las siguientes ecuaciones:



Para determinar o realizar el balance iónico, en primer lugar se cambiaron las unidades de las concentraciones de los iones que estaban en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a $\mu\text{eq}/\text{m}^3$, esto se logró dividiendo las concentraciones de los iones entre el peso molecular y multiplicándolo por el número de cargas de cada compuesto iónico.

El balance de electroneutralidad se expresa mediante la ec. 15.

$$\sum v_a n_a - v_c n_c = 0 \quad \text{Ec. 15}$$

Donde v es la carga del ion y n el número de moles. Los subíndices a y c representan los aniones y cationes. Sustituyendo las concentraciones de los iones en la ecuación anterior obtenemos la ec. 16.

$$\frac{\text{SO}_4^{2-} * 2}{96} + \frac{\text{NO}_3^-}{62} = \frac{\text{Na}^+}{23} + \frac{\text{NH}_4^+}{18} + \frac{\text{K}^+}{39} + \frac{\text{Mg}^{2+} * 2}{24} + \frac{\text{Ca}^{2+} * 2}{40} \quad \text{Ec. 16}$$

Esta ecuación es válida siempre y cuando se asuma que el medio es neutro, que los cationes sean suficientes para neutralizar al sulfato y nitrato presente en el ambiente (Moya *et al.*, 2003).

En las figuras 29 y 30 se presenta el balance iónico de las $PM_{2.5}$ y PM_{10} durante toda la campaña de medición al suroeste de la ciudad de Querétaro, donde se observan el mismo carácter tanto para las $PM_{2.5}$ como las PM_{10} , obteniéndose pendientes de 0.8294 y 0.6869, respectivamente. Esto nos indica que hay una deficiencia de aniones, específicamente amonio, por lo cual concluimos que la atmósfera es básica.

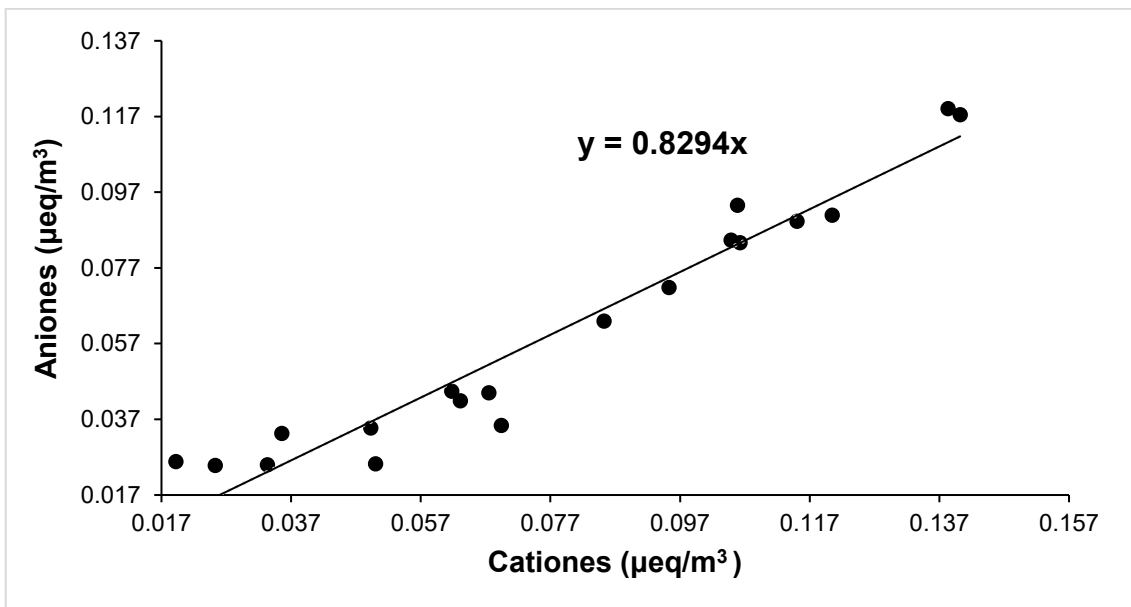


Figura 29. Balance iónico para las partículas $PM_{2.5}$ en el sitio de muestreo.

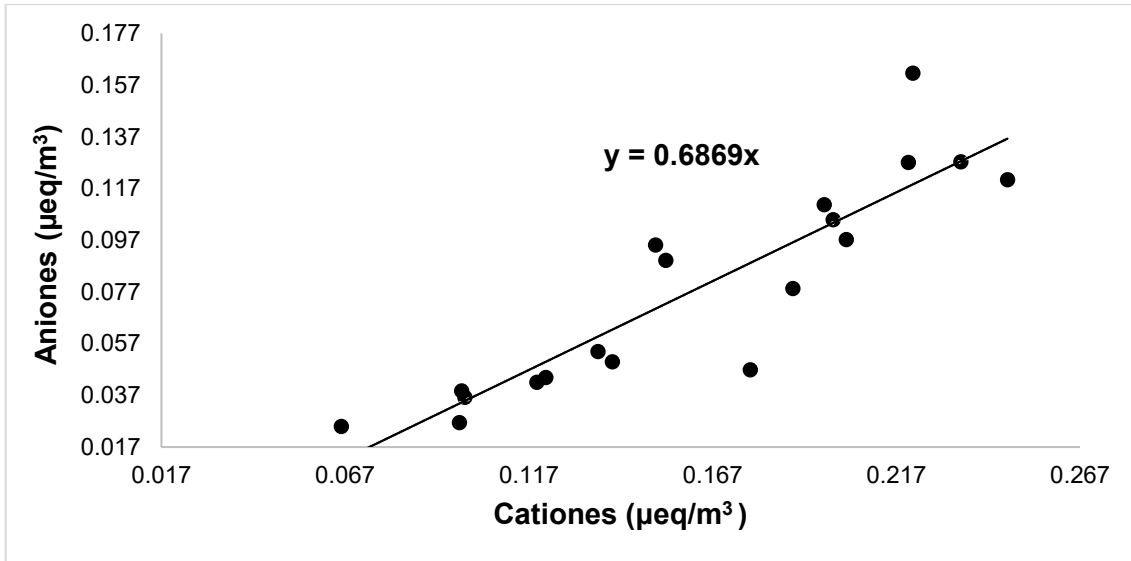


Figura 30. Balance iónico para las partículas PM₁₀ en el sitio de muestreo.

De acuerdo con la literatura la reacción dominante en las partículas se da entre el SO_4^{2-} y el NH_4^+ (Chow *et al.*, 1994; Salcedo *et al.*, 2006; Vega *et al.*, 2007), los cuales en el presente estudio fueron los de mayor concentración. Tomando en cuenta esto, se realizó un balance iónico de las relaciones molares de ambas especies químicas y con su pendiente se determinó e identificó la forma en la que están presentes estos dos iones mayoritarios (Moya *et al.*, 2003).

A continuación se explica a detalle la forma en que se encuentran las especies dependiendo la pendiente calculada.

1. Igual o menor a 0.5, las especies existen en su mayoría como ácido sulfúrico.
2. Entre 0.5 y 1.25, las especies existen como bisulfato de amonio (NH_4HSO_4).
3. Entre 1.25 y 1.5, las especies existen como NH_4HSO_4 y letovicita ($(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$) o como una solución con los iones correspondientes, coexistiendo en el sistema.
4. Igual a 1.5 las especies existirán exclusivamente como $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
5. Mayor que 1.5 o igual a 2, las especies existen como sulfato de amonio.

6. Mayor que 2, las especies se encuentran en equilibrio, es decir el amonio neutraliza completamente al sulfato.

De acuerdo a la figuras 31 y 32 y sus respectivas pendientes, tenemos en el caso del $PM_{2.5}$, se obtuvo un valor de 1.99 lo cual, nos indica que las especies químicas dentro del aerosol se encuentra principalmente en forma de sulfato de amonio casi en equilibrio, es decir neutro; sin embargo, si se compara con la figura 29, se contradice ya que se encontró que la atmósfera es básica, y esta contradicción se debe a que la aportación del ion nitrato al balance iónico no es considerable, logrando desestabilizar este equilibrio que se obtendría si solo se tuviera en la atmósfera estos dos iones (SO_4^{2-} , NH_4^+). Mientras, que para las PM_{10} , la pendiente obtenida en este sistema evaluado fue de 1.43, lo que indica que en el sistema existe la presencia dominante de $NH_4HSO_4(s)$ o NH_4^+ y HSO_4^- en solución, ya que la relación entre estos iones está entre 0.5 – 1.25 (Moya *et al.*, 2003).

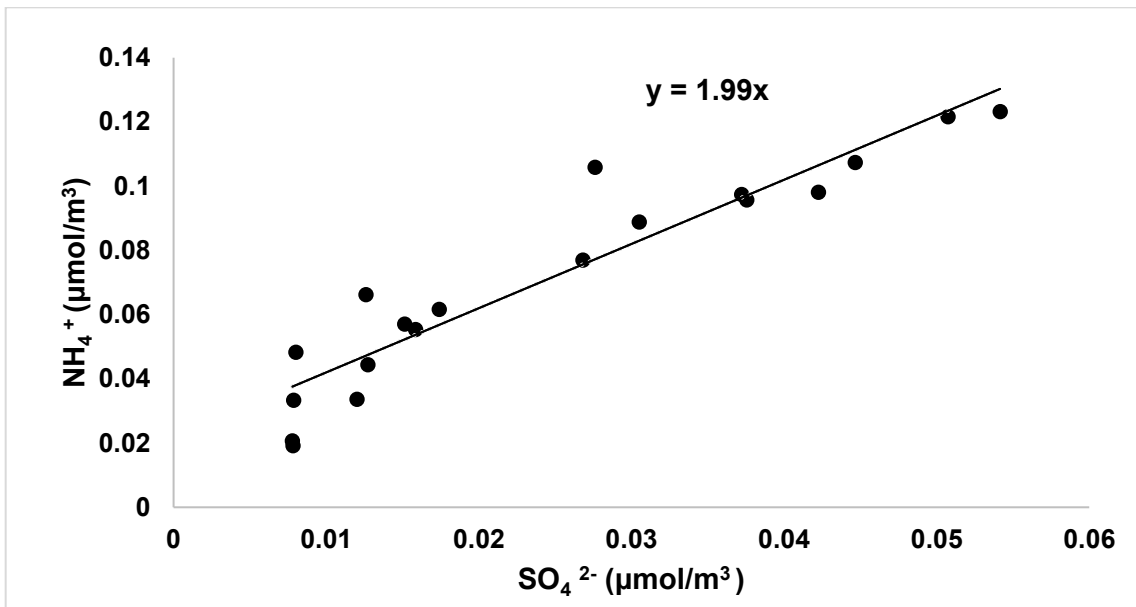


Figura 31. Relación Amonio Total (AT) / Sulfato total (ST) en $PM_{2.5}$ durante toda la campaña.

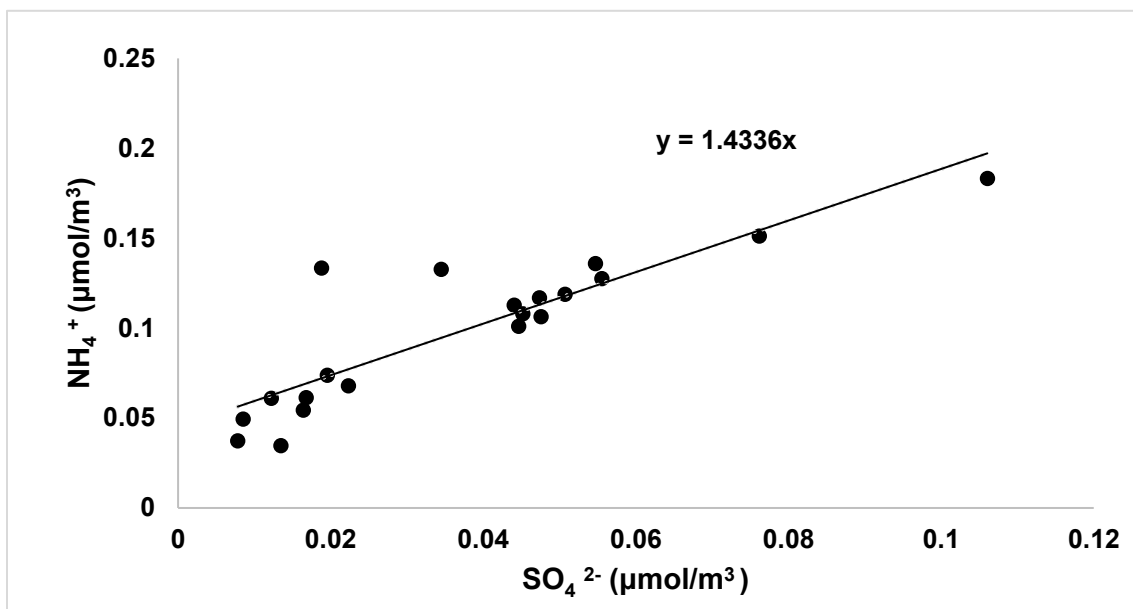


Figura 32. Relación Amonio Total (AT) / Sulfato total (ST) en PM₁₀ durante toda la campaña.

5.5 Comparación de resultados

Con la finalidad de examinar la calidad del aire que se respira en Corregidora frente a otros sitios en la Republica Mexicana se decidió realizar un comparativo con tres diferentes lugares (tabla 12), de un sitio semiurbano como Tecamac (Castro *et al.*, 2017) y de dos de las principales ciudades de México, Ciudad de México (Querol *et al.*, 2008) y Guadalajara (Hernández-Mena *et al.*, 2010).

A partir de los resultados se encontró que las concentraciones de PM_{2.5} en nuestro sitio de muestreo presentó una similitud con Tecamac, sin embargo, comparándolo con las grandes ciudades este fue mucho menor. En el caso de las PM₁₀ se encontró que las concentraciones calculadas fueron mayores que las reportadas para el Instituto Mexicano de Petróleo, y esto posiblemente se deba a que nuestro sitio de muestreo es una zona muy influenciada por la agricultura y suelos erosionados.

Algo común en todos los estudios es las predominancia de los iones sulfato, amonio y nitrato lo cual nos indica la influencia del tráfico vehicular,

dato que estos compuestos se forman a partir de la oxidación de sus correspondientes óxidos (SO_2 , NO_x).

Tabla 12. Comparación de mediciones en México.

	Centro de Guadalajara	Tecámac	IMP		Resultados de estudio	
	$\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
NH_4^+ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.67	1.19	1.00	1.50	1.26	1.71
Na^+ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.30	—	0.30	0.50	0.08	0.21
K^+ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.50	1.21	0.30	0.70	0.20	0.33
Ca^{+2} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.36	1.47	0.60	1.50	—	0.75
Mg^{+2} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.07	0.31	0.10	0.40	—	0.18
NO_3^- ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.37	2.34	2.80	3.60	0.71	0.72
SO_4^{-2} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3.17	3.76	3.70	5.30	2.73	3.73

6. Conclusiones

En este trabajo se presenta la cuantificación en términos de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de las PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, iones inorgánicos y carbono, presentes en el aerosol atmosférico recolectado durante el mes de mayo del 2017 al Suroeste de la Ciudad de Querétaro y cuyos efectos sobre la salud y el clima son importantes.

- Se encontró que las concentraciones para PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ no rebasaron el valor de la Norma oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2014 que establece una concentración promedio cada 24 horas de 75 y 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. El comportamiento de las PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ durante la campaña fue análogo y se determinó que la contribución de las $\text{PM}_{2.5}$ al PM_{10} fue del 50 %.
- Se validaron dos métodos analíticos por cromatografía de intercambio iónico para cuantificar los aniones y cationes presentes en muestras atmosféricas. El método analítico resultó ser lineal y preciso en el intervalo de concentraciones evaluadas y servirá como base para el establecimiento de concentraciones de iones para diferentes muestras.
- Las especies dominantes en el aerosol estudiado fue el carbono orgánico con una concentración promedio de 2.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para las $\text{PM}_{2.5}$. En el caso de los iones los mayoritarios fueron el sulfato y el amonio con una concentración promedio de 3.7 y 2.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el sulfato, y de 1.7 y 1.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el amonio tanto en partículas PM_{10} como $\text{PM}_{2.5}$. El porcentaje de masa total del aerosol que se logró realizar la especiación química fue cercana al 50.4 %, de lo cual el 15.9 % corresponde a carbono orgánico, el 16.1% al ion sulfato, el 8 % al ion amonio, el 4.4 % al ion nitrato, el 3.6 % al carbono elemental, el 1.1 % al potasio y el 0.5% al sodio; el otro 50 % del aerosol presente en el sitio de muestro que no se logró identificar, suponemos que corresponde a metales.
- Las posibles fuentes de emisión para los sulfatos y el amonio se asociaron a la combustión doméstica, la quema de biomasa y combustibles fósiles, mientras que en el caso del amonio se relaciona a las actividades del sector

agropecuario, así como al uso de fertilizantes químicos cercanos al sitio de muestreo.

- El análisis meteorológico realizado (velocidad y dirección del viento) demostró que el aerosol colectado en el sitio de muestreo se ve influenciado por el Centro de Querétaro y por la localidad “El Pueblito”, donde se encontró que el Centro de Querétaro aporta una contribución mayor en la fracción fina $PM_{2.5}$ y en la fracción gruesa PM_{10} “El Pueblito” es el que aporta una mayor contribución.
- El balance iónico de las $PM_{2.5}$ y PM_{10} durante toda la campaña de medición, indicó que hay una deficiencia de aniones, por lo cual la atmósfera es básica. En el caso del balance iónico tomando en cuenta las relaciones molares tenemos que las $PM_{2.5}$, se obtuvo un valor de 1.99 lo cual, nos indica que las especies químicas dentro del aerosol se encuentran principalmente en forma de sulfato de amonio, casi en equilibrio, es decir neutro; sin embargo, esto contradice lo anterior (atmósfera es básica), y esta contradicción se debe a que la aportación del ion nitrato al balance iónico no es considerable, logrando desestabilizar este equilibrio que se obtendría si solo se tuviera en la atmósfera estos dos iones (SO_4^{2-} , NH_4^+). Mientras que, para las PM_{10} , predominan las especies en $NH_4HSO_4(s)$ o NH_4^+ y HSO_4^- en solución, ya que la relación entre estos iones está entre 0.5 – 1.25.
- Las concentraciones de $PM_{2.5}$ en el sitio de muestreo presentó una similitud con Tecámac, sin embargo, comparándolo con las grandes ciudades este fue mucho menor. En el caso de las PM_{10} se encontró que las concentraciones calculadas fueron mayores que las reportadas para el Instituto Mexicano de Petróleo, y esto posiblemente se deba a que el sitio de muestreo es una zona muy influenciada por la agricultura y suelos erosionados.

7. Perspectivas generales

- Realizar mediciones mensuales de todos los parámetros medidos durante un año, con el objetivo de realizar una mejor caracterización de la zona de muestreo y poder visualizar la variabilidad estacional.
- Completar la caracterización química con un estudio de morfología de las partículas usando un microscopio electrónico de transmisión ambiental (TEM, por sus siglas en inglés) con el objetivo de determinar con mayor certeza, si el material particulado presente en la atmósfera, es producto de emisiones de origen local (partículas frescas) o del resultado de los fenómenos de transporte de contaminantes desde ciudades o pueblos aledañas (partículas envejecidas).

8. Bibliografía

- Abella J. M., Cintas A. M., Miranda T., Serratosa J. M. 1993. Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. pp 639 – 642.
- Alvarez H. 2009. Calidad del aire de una región cafetalera, Pacho Viejo, Veracruz. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Barquero M. 2003. Mecanismos y aplicaciones de la cromatografía líquida de alto desempeño. República de Costa Rica: Universidad de Costa Rica. pp 44 – 47.
- Bravo, H., Soto, R., Sosa, R., Sánchez, P., Alarcón, A. L., Kahl, J., Ruíz, J. 2006. Effect of acid rain on building material of the El Tajín archaeological zone in Veracruz, México. *Environmental Pollution*, **144**, 665 – 660.
- Calvo A.I., Alves C., Castro A., Pont V., Vicente A.M., Frailer R. 2013. Research on aerosol sources and chemical composition: past, current and emerging issues. *Atmospheric Research*, **120**, 1 – 28.
- Castro T., Peralta O., Salcedo D., Santos J., Saavedra M.I., Espinoza M.L., Salcido A., Celada-Murillo A.T., Carreón-Sierra S., Alvarez-Ospina H., Carabalí G., Barrera V., Madronich S. 2017. Water-soluble inorganic ions of size-differentiated atmospheric particles from a suburban site of Mexico City. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1 – 15.
- Chow C. J., Fujita M. E., Watson G. J., Lu Z., Lawson R. D., Ashbaugh L. L. 1994. Evaluation of filter-based aerosol measurements during the 1987 southern California air Quality.
- Chow, J., Watson, J., Pritchett, L., William, R., Pierson, Fraizier, C., Purcell, R. 1993. The dri termal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. air Quality studies. *Atmospheric environment*, **27A** (8), 1185 – 1201.

- Contento A. 1997. Nuevos métodos fotométricos y cromatográficos para la determinación de colorantes rojos en alimentos. España: Universidad de Castilla-La Mancha. pp 419 – 423.
- Contreras A. y Molero M. 2011. Ciencia y tecnología del medio ambiente. Madrid: UNED. pp 112 – 118.
- Dalzell, H. W., Biddlestone, A. J., Gray, K.R., Thurairajan, K. 1991. Manejo del suelo, producción y uso del compost en ambientes tropicales y subtropicales. Volumen 56 of Boletín de suelos de la FAO Food & Agriculture Org. pp101.
- De la Rosa, M. C., Mosso, M. A., Ullá, C. 2002. El aire: hábitat y medio de transmisión de microorganismos. *Observatorio Medioambiental*, **5**, 375 – 402.
- Díaz, A.M., Díaz, J. P., Expósito, F. J. 2005. Curso: Ciencias y Tecnologías. Caracterización de los aerosoles atmosféricos y su influencia en los niveles de radiación UV en la región de Canarias. Universidad de la laguna.
- Díaz, J. y Linares, C. 2010. Estado de la cuestión: contaminación atmosférica y salud. ECODES. pp 9.
- El clima. 2018. El municipio de Corregidora. http://www.elclima.com/mobil/El_municipio_de_corregidora.htm (acceso abril 2018).
- Environmental Protection Agency (EPA). 1996. Air Quality Criteria for Particulate Matter, Vol III. EPA/600/P-95/001CF. National Center for Environmental Assessment, Research Triangle Park NC.
- Environmental Protection Agency (EPA). 2002. Third External Review Draft of Air Quality Criteria for Particulate Matter. Air Quality Criteria for Particulate Matter, vol. I y II. EPA/600/p-99/002aC.
- Environmental Protection Agency (EPA). 2017. Particulate Matter (PM) Basics. <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM> (acceso mayo 2018).
- Falkovich, A. H. y Rudich, Y. 2001. Analysis of semivolatile organic compounds in atmospheric aerosols by direct sample introduction thermal

- desorption GC/MS. *Environmental Science and technology*, **35**, pp 2326 – 2333.
- Fernández A. 2001. Especiación química y física de metales en la materia particulada atmosférica: aplicación al estudio de la contaminación ambiental de la ciudad de Sevilla. Universidad de Sevilla. Sevilla. pp 55 – 60.
 - Figueruelo J. y Marino M. 2004. Química física del ambiente y de los procesos medioambientales. España: Reverte. pp 48 – 51.
 - Finlayson-Pitts B.J. y Pitts J.N. Jr. 1986. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. John Wiley and Sons, Inc. New York.
 - Freifelder D. 1981. Técnicas de bioquímica y biología molecular. España: Reverté. pp 217 – 220.
 - Gallego, A., González, I., Sánchez, B., Fernández, P., Garcinuño, R., Bravo, J., Pradana, J., Durand J. 2012. Contaminación atmosférica. UNED. pp 120 – 130.
 - García-Suástegui, W. A., A. Huerta-Chagoya, Carrasco-Colín, K. L., Pratt, M., John, K., Petrosyan, P., Rubio, J., Poirier, M. y M. Gonsebatt. 2011. Seasonal variations in the levels of PAH–DNA adducts in young adults living in Mexico City. *Mutagenesis*, **26**, 385 – 391.
 - Gonzales, D. y Kore, M. 2002. El manual de auto-instrucción "Introducción a la toxicología de la contaminación del aire" que publica el Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS) del Instituto de Capacitación en la Contaminación del Aire (APTI) de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S. EPA). Lima.
 - Harris D. 2001. Análisis químico cuantitativo. España: Reverté. pp 553, 621 – 625.
 - Hernández-Mena, L., Saldarriaga-Noreña, H., Carbajal-Romero, P., Cosío-Ramírez, R., Esquivel-Hernández, B. 2010. Presence of the Most Abundant Ionic Species and Their Contribution to PM_{2.5} Mass, in the City of Guadalajara, Jalisco (Mexico). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **85**, 632 – 637.

- Hidalgo, C. 2016. Caracterización de partículas atmosféricas en Ciudad Universitaria, utilizando técnicas analíticas diferentes (Cromatografía de intercambio iónico y Espectrometría de masas). Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
- ICH. 2005. Text on Validation of Analytical Procedures. Harmonized Tripartite Guideline [Q2(R1)]. International Conference on Harmonization: Geneva; 13. https://www.ich.org/fileadmin/Public_Web_Site/ICH_Products/Guidelines/Quality/Q2_R1/Step4/Q2_R1__Guideline.pdf (acceso abril 2018).
- Jacobson M. 2002. Atmospheric pollution: history, science and regulation. Londres: Editorial Press Syndicate of the University of Cambridge.
- Jedrychowski, W., Perera, F., Mrozek-Budzyn, D., Mroz, E., Flak, E., Spengler, J.D., Edwards, S., Jacek, R., Kaim, I., Skolicki, Z. 2009. Gender differences in fetal growth of newborns exposed prenatally to airborne fine particulate matter. *Environmental Research*, **109**, 447-456.
- López, M.T. y Pérez, I.K. 2014. Valoración económica de los beneficios a la salud de la población que se alcanzarían por la reducción de las PM_{2.5} en tres zonas metropolitanas mexicanas. INECC, México. pp 51.
- Mackenzie, R. C., 1979. Nomenclature in thermal analysis, part IV. *Thermochim acta*, **28**(1), 1 – 6.
- Manzanares, L. Echániz, G., López, M., Pérez, I., Garibay, V. 2011. Guía metodológica para la estimación de emisiones de PM_{2.5}. INE, México. pp 103.
- Marple V.A., Rubow K.L., Olson B.A. 1993. Inertial, Gravitational, Centrifugal and Thermal Collection Techniques. Chapter in "Aerosol Measurements: Principles, Techniques and Applications". New York.
- Martínez J. y Fernández A. 2004. Cambio climático: una visión desde México. México: INE, SEMARNAT. pp 18 – 22.
- Mauri, A., Llobat M., Herráez R. 2010. Laboratorio de análisis instrumental. Universidad de Valencia: PUV. pp 200 –204.
- MiniVol TAS (Tactical Air Sampler). Operation manual. Airmetrics.USA.

- Molina, M., Sarukhán, J., Carabias, J. 2017. El cambio climático: Causas, efectos y soluciones. Ciudad de México. Fondo de Cultura Económica. pp 44 – 69.
- Montoya J., Chejne D., Castillo E., Acero J., Gómez C., Sarmiento J., Valdés C., Garzón L., Osorio J., Tirado D., Blanco A., Moreno N., Marrugo G., Ospina E. 2014. Pirólisis rápida de biomasa. Medellín: Universidad Nacional de Colombia. pp.120 – 123.
- Morales, R. 2006. Contaminación atmosférica urbana: episodios críticos de contaminación ambiental en la ciudad de Santiago. Santiago de Chile: Universitaria. pp 111 – 123.
- Moya M., Castro T., Zepeda M., Báez A. 2003. Characterization of size-differentiated inorganic composition of aerosol in Mexico City. *Atmospheric Environment*, **38**, 5651 – 5661.
- Municipios.2018. Municipio de Corregidora de Querétaro. <http://www.municipios.mx/queretaro/corregidora/> (aceso abril 2018).
- Norma Oficial Mexicana (NOM-025-SSA1-2014). 2014 .Valores Límite Permisibles para la Concentración de Partículas Suspendidas PM₁₀ y PM_{2.5} en el Aire Ambiente y Criterios para su Evaluación. DOF: 20/08/2014.
- Olivares, E. 2016 .Estudio de la calidad del aire en la ciudad de Querétaro en el 2013 Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). 2011. Afrontar el reto mundial de garantizar un aire limpio. http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2011/air_pollution_20110926/es/ (acceso abril 2018).
- Organización Mundial de la Salud (OMS). 2016 .Calidad del aire ambiente (exterior) y salud. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/es/> (acceso abril 2018).
- Parr R.M., Stone S.F., Zeisler R. 1996. Environmental protection: Nuclear analytical techniques in air pollution monitoring and research. *IAEA Bulletin*, 2/1996, 16 – 21.

- Petzold, A. y Niessner, R. 1995. Method comparison study on soot selective techniques. *Mikrochimica acta*, **117**, 215 – 237.
- Pope III C.A. y Dockery D.W. 2006. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of the Air and Waste Management Association*, **56**, 709 – 742.
- Pope, C.A., Thun, M.J., Namboodiri, M.M., Dockery, D.W., Evans, J.S., Speizer, F.E., Heath, C.W. 1995. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. *American Journal of respiratory and critical care medicine*, **151** (3), 669 – 674.
- Puigcerver, M. y Carrascal, M.D. 2008. El medio atmosférico: meteorología y contaminación. Barcelona: Universidad de Barcelona. pp 31 – 50.
- Purves, W., Sadava, D., Heller, H., Orians, G., Hillis, D. 2009. Vida la Ciencia de la Biología. Buenos Aires: Médica Panamericana. pp 787.
- Querol, X., Pey, J., Minguillón, M., Pérez, N., Alastuey, A., M. Viana, M., Moreno, T., Bernabé, R. M., Blanco, S., Cárdenas, B., Vega, E., Sosa, G., Escalona, S., Ruiz, H. y Artíñano, B. 2008. PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign. *Atmospheric chemistry and Physics*, **8**, 111– 128.
- Salcedo, D., Onasch, T.B., Dzepina, K., Canagaratna, M.R., Zhang, Q., Huffman, J.A., de Carlo, P.F., Jayne, J.T., Mortimer, P., Worsnop, D.R., Kolb, C.E., Johnson, K.S., Zuberi, B., Marr, L.C., Volkamer, R., Molina, L.T., Molina, M.J., Cardenas, B., Bernabé, R.M., Márquez, C., Gaffney, J.S., Marley, N.A., Laskin, A., Shutthanandan, V., Xie, Y., Brune, W., Leshner, R., Shirley, T., Jimenez, J.L. 2006. Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with aerosol mass spectrometry: results from the CENICA supersite. *Journal of Atmospheric Chemistry And Physics*, **6**, 925 – 946.
- Secretaría de Desarrollo Sustentable (SEDESU). 2017. Anuario Económico / Querétaro Competitivo. pp 204, 214, 215. <http://www.queretaro.gob.mx/sedesu/contenido.aspx?q=0P7NpleTMww3HR5p8WDNH+uEt5B3ifl94/GBSxbgl7w=> (acceso abril 2018).

- Secretaría de Desarrollo Sustentable (SEDESU).2014. Programa de Gestión para Mejorar la Calidad del Aire de la Zona Metropolitana de Querétaro-San Juan del Río 2014-2023. P 80. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/69280/4_ProAire_Queretaro.pdf (acceso abril 2018).
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). 2009. Cambio climático. Ciencia, evidencia y acciones. México.
- Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno (SEDEMA). 2018. El monitoreo de la calidad del aire: Normatividad. México. <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27ZaBhnml=&dc=%27Yw=> (acceso abril 2018).
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N. 1998. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. New York: Wiley. pp 323 – 325, 352 – 355.
- Sharapin N. 2000. Fundamentos de tecnología de productos fitoterapéuticos. Colombia: SECAB. pp 170 – 173.
- Sierra, I., Gómez, S., Pérez, D., Morante, S. 2010. Análisis instrumental: algunas herramientas de enseñanza-aprendizaje adaptadas al espacio europeo de educación superior. Netbiblo. pp17– 19, 140, 150 – 155.
- Skoog D., Holler F., Nieman T. 2001. Principios de análisis instrumental. España: McGraw-Hill. pp 730-731, 751 – 753.
- Solís L., López J. 2003. Principios básicos de contaminación ambiental. Toluca, México.Universidad Autónoma del Estado de México. pp 198 – 199.
- Szidat, S., Ruff, M., Perron, N., Wacker, L., Synal, H.-A., Hallquist, M., Shannigrahi, A.S., Yttri ,K.E., Dye, C., Simpson, D. 2009. Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Göteborg, Sweden. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 1521–1535.
- Valavanidis A., Fiotakis K., Vlachogianni T. 2008. Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic

- mechanisms. *Journal of Environmental Science and Health*, **26**(4), 339 – 362.
- Vega E., Ruiz H., Martínez-Villa G., González-Avalos E., Reyes E., García. 2007. Fine and coarse particulate matter chemical characterization in a heavily industrialized city in central Mexico during winter 2003. *Journal of Air Waste Manage*, **57**, 620 – 633.
 - Velázquez F. 2018. Código Qro “Nueve municipios de Querétaro sufren sequía moderada: Conagua”.<http://codigoqro.mx/2018/02/19/nueve-municipios-queretaro-sufren-sequia-moderada-conagua/> (acceso abril 2018).
 - Venkataraman C., Lyons J., Friedlander S. 1994. Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Elemental Carbon. 2. Ambient Measurements and Effects of Atmospheric Processes. *Environmental Science and technology*, **28**, 563 – 572.
 - Watson, J. y Chow, J. 2000. Reconciling Urban Fugitive Dust Emissions Inventory and Ambient Source Contribution Estimates: Summary of Current Knowledge and Needed Research. Energy and Environmental Engineering Center.
 - Wilches M., Ruiz L., Hernández M. 2007. Bioingeniería VI: Fundamentos de instrumentación para la química clínica y las radiaciones ionizantes. Universidad de Antioquia. pp 240 – 242.
 - Xie W. y Pan W. P. 2001. Thermal characterization of materials using evolved gas analysis. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, **65**, 669 – 685.
 - Zepeda M. 2003. Composición química de partículas finas de la zona suroeste de la Ciudad de México. Posgrado de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM.