



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LAS
PARTÍCULAS PM_{2.5} EN DOS SITIOS DIFERENTES
EN LA ZONA METROPOLITANA DEL VALLE DE
TOLUCA**

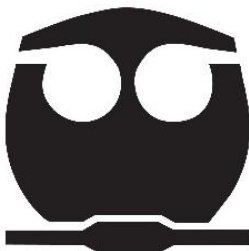
TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

YUTSIL NUÑEZ RAMÍREZ



CD. MX.

2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: MARIA DEL ROSARIO COVARRUBIAS HERRERA

VOCAL: MARIA RAFAELA GUTIERREZ LARA

1^{ER} SUPLENTE: VICENTE ESQUIVEL PEÑA

2^{DO} SUPLENTE: ALEJANDRO GUITIERREZ SANCHEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

FACULTAD DE CIENCIAS Y CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA
UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Harry Alvarez Ospina

SUSTENTANTE:

Yutsil Nuñez Ramírez

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de crecer, ser y formarme de manera única.

A la Facultad de Química por enseñarme la constancia, el esfuerzo y aprender que lo mejor de las experiencias, es como siempre podemos transformarlas en algo positivo.

A mi asesor el Dr. Harry Alvarez Ospina por brindarme un poco de sus conocimientos y mucho de su confianza, amistad, apoyo incondicional, tiempo y paciencia para realizar esta tesis.

A la química María Isabel Saavedra R., al Ing. Alfredo Rodríguez Manjarrez y Ramsés Cordero por su asesoría técnica en el uso de los instrumentos usados en este proyecto.

Al jurado evaluador, por sus comentarios, sugerencias y disposición que hicieron este trabajo un mejor escrito.

A Vania Lara, Itzel Jiménez, Isaac Rangel y Tatis Castro por hacerme una mejor persona, apoyarme a en cada ocurrencia y a seguir con mis ideales, así como darme su sincera amistad y alegría estos años, a Ana, Naremi y María por brindarme su amistad y su cariño en este excelente periodo de mi vida los quiero a todos chicos.

A mi familia por estar presente en todos los buenos y malos momentos que pase.

A mi hogar

M.J.

ÍNDICE

<i>Contenido</i>	<i>Página</i>
Abreviaturas	I
Lista de Figuras	III
Lista de Gráficas	IV
Lista de Tablas	V
Resumen	VI
<i>Contenido</i>	<i>Página</i>
1. Introducción	1
2. Marco teórico	3
2.1 Aerosoles	3
2.1.1 Clasificación de los aerosoles	3
2.1.2 Efectos en la salud	7
2.1.3 Proceso de formación y remoción de los aerosoles	9
2.1.4 Clasificación de fuentes de emisión de aerosoles	11
2.1.5 Composición química	13
2.2 Cromatografía	19
2.2.1 Parámetros cromatográficos	20
2.2.2 Clasificación de los métodos cromatográficos	23
2.2.3 Cromatografía de intercambio iónico	28
3. Objetivos	32
4. Parte experimental	33
4.1 Sitio de muestreo	33
4.1.1 Avenida Paseo de Tollocan	34
4.1.2 Campus del Tecnológico de Monterrey	35
4.2 Diseño de campaña	36
4.3 Equipo de muestreo	36
4.4 Metodología	37
4.5 Análisis gravimétrico	38
4.6 Extracción de muestras	38
4.7 Análisis químico	38
4.8 Validación del método analítico	40
4.8.1 Curva de calibración	40
4.8.2 Linealidad del sistema	41
4.8.3 Límite de detección y límite de cuantificación	42
4.8.4 Precisión	42
4.9 Cuantificación de iones inorgánicos	42
4.9.1 Identificación de interferentes en la muestra	42
4.9.2 Concentración de iones inorgánicos solubles en agua en las PM_{2.5}	42
4.10 Balance iónico	43
5. Resultados y discusión	43
5.1 Análisis gravimétrico	43
5.2 Validación de un método analítico	45

<i>Contenido</i>	<i>Página</i>
5.2.1 Linealidad del sistema	45
5.2.2 Precisión	47
5.2.3 Limite de detección límite de cuantificación	48
5.3 Cuantificación de iones inorgánicos	49
5.3.1 Identificación de interferentes en la muestra	49
5.3.2 Concentración de iones inorgánicos solubles en agua en las PM _{2.5}	51
5.4 Distribución química de iones inorgánicos	55
5.5 Balance iónico	57
5.6 Caso especial	61
6. Conclusiones	64
7. Bibliografía	67

Abreviaturas

Ácido clorhídrico	HCl
ácido desoxirribonucleico	ADN
Ácido nítrico	HNO ₃
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄
Agua	H ₂ O
Altura equivalente de un plato teórico	H
Aluminio	Al
Ancho a la mitad de la altura	W _{h/2}
Amoníaco	NH ₃
Azufre	S
Bisulfato de amonio	NH ₄ HSO _{4(s)}
Cadmio	Cd
Calcio	Ca
Carbono elemental	CE
Carbono orgánico	CO
Cloruro de potasio	KCl
Cloruro de sodio	NaCl
Cobalto	Co
Cobre	Cu
Coefficiente de correlación	r
Coefficiente de determinación	r ²
Coefficiente de variación	CV
Coefficiente termodinámico de partición o de reparto	K
Compuestos orgánicos volátiles	COVs
Concentración de un analito en la fase móvil	C _m
Concentración del analito en la fase estacionaria	C _s
Constante de distribución	K _{ex}
Cromatografía de fluidos supercríticos	SFC
Cromatografía de gases	GC
Cromatografía de líquidos	CL
Cromatografía de líquidos de alta eficiencia	HPLC
Cromo	Cr
Desviación estándar de la regresión lineal	S _{x/y}
Desviación estándar	S
Dimetil sulfuro	DMS
Dióxido de azufre	SO ₂
El ancho de la base	W _b
El gas licuado del petróleo	LP
El volumen ajustado	V' _R
Factor de capacidad	k'
Grados centígrados	°C
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	HAP
Hierro	Fe
Humedad relativa	HR
Intervalo de confianza	β
Ion amonio	NH ₄ ⁺
Ion bisulfato	HSO ₄ ⁻

Ion Calcio	Ca ²⁺
Ion cloruro	Cl ⁻
Ion de potasio	K ⁺
Ion hierro	Fe ³⁺
Ion Magnesio	Mg ²⁺
Ion nitrato	NO ₃ ⁻
Ion sodio	Na ⁺
Ion sulfato	SO ₄ ²⁻
Letocivita	(NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂
Límite de cuantificación	LC
Límite de detección	LD
Longitud de la columna	L
Magnesio	Mg
Manganeso	Mn
Material particulado	PM
Medida de acidez	pH
Mega pascal	MPa
Mercurio	Hg
Metro cúbico	m ³
Mezcla de óxidos de nitrógeno (NO ₂ +NO)	NO _x
Micrómetro	µm
Miligramos por Litro	mg L ⁻¹
Mililitro	mL
Mini Molar	mM
Modo cromatográfico de exclusión por tamaño	SEC
Modo cromatográfico de fase normal	NPC
Modo cromatográfico de fase reversa	RPC
Modo cromatográfico de intercambio iónico	IEC
Niquel	Ni
Nitrato de amonio	NH ₄ NO ₃
Número de iones de analito	B ⁺
Número de platos teóricos	N
Ordenada al origen	b ₀
Organización internacional por la investigación contra el cáncer	IARC
Organización mundial de la salud	WHO
Óxido de potasio	K ₂ O
Óxido de sodio	Na ₂ O
Ozono	O ₃
Partículas Suspendidas Totales	PST
Pendiente de la recta	m
Plomo	Pb
Polietileno de densidad alta	HDPE
Potasio	K
Razón molar entre el amonio total/sulfato total	AT/ST
Resolución	R _s
Revolución por minuto	rpm
Silicio	Si
Sodio	Na
Sulfato de amonio	(NH ₄) ₂ SO ₄

Sulfato de calcio
Tiempo de retención
Titanio
Vanadio
Volumen muerto
Zinc
Zona Metropolitana del Valle de Toluca

CaSO₄
t_R
Ti
V
V_M
Zn
ZMVT

Lista de Figuras

<i>Número de Figura</i>	<i>Página</i>
Figura 1. Representación esquemática de las reacciones químicas y los procesos asociados con la composición química del material particulado (Colbeeck y Lazaridis, 2014).	6
Figura 2. Padecimientos relacionados a la exposición de PM y sus efectos (Tomasi et al., 2017).	8
Figura 3. Distribución y número de los aerosoles en sus diferentes modos (Seinfeld y Pandis, 2006).	10
Figura 4. Representación esquemática de los procesos que están involucrados en el crecimiento y depositación de los aerosoles (Tomasi et al., 2017).	11
Figura 5. Contribución de emisiones contaminantes por categoría de fuente (SEMARNAT, 2011).	13
Figura 6. Principales métodos y técnicas de muestreo (Pöschl, 2005).	19
Figura 7. Proceso de separación de los componentes A y B en una columna cromatográfica (Moldoveanu y David, 2012).	20
Figura 8. Parámetros cromatográficos (Ardrey, 2003).	21
Figura 9. Componentes básicos de un sistema de HPLC	28
Figura 10. Imagen satelital de los sitios de muestreo (tomada de Google Earth).	33
Figura 11. Imagen del sitio de muestreo en Avenida Tollocan.	34
Figura 12. Imagen de la unidad móvil en el sitio de muestreo de Avenida Tollocan (Tomada de Google Street).	35
Figura 13. Imagen del Sitio de muestreo ubicado en el Campus del Tecnológico de Monterrey	35
Figura 14. Diagrama del flujo del aire en el MiniVol. (1) Rejilla, (2) Cabezal PM10, (3) Flujo, (4) Cabezal PM _{2.5} , (5) Filtro (MiniVol TAS).	37
Figura 15. Tiempos de retención para el análisis químico de aniones.	40
Figura 16. Tiempos de retención para el análisis químico de cationes.	41
Figura 17. Cromatograma del Blanco en el análisis químico de aniones.	50
Figura 18. Cromatograma de una muestra en el análisis químico de aniones	50
Figura 19. Cromatograma del Blanco en el análisis químico de cationes.	50
Figura 20 Cromatograma de una muestra en el análisis químico de cationes.	51

Lista de Gráficas

<i>Número de Gráfica</i>	<i>Página</i>
Gráfica 1. Partículas suspendidas PM _{2.5} durante la campaña.	44
Gráfica 2. Curvas de calibración de cationes	45
Gráfica 3. Curvas de calibración de aniones.	46
Gráfica 4. Concentración de aniones durante el mes de la campaña en la Avenida Tollocan.	52
Gráfica 5. Concentración de aniones durante la campaña en el Campus Tecnológico de Monterrey.	52
Gráfica 6. Concentración de cationes durante el mes de la campaña en la Avenida Tollocan.	54
Gráfica 7. Concentración de cationes durante el mes de la campaña en el Campus Tecnológico de Monterrey.	54
Gráfica 8. Porcentaje de iones presentes durante la campaña en la Avenida Tollocan.	56
Gráfica 9. Porcentaje de iones presentes durante la campaña en el Campus del Tecnológico de Monterrey.	56
Gráfica 10. Balance iónico entre la suma de cationes (Na ⁺ , NH ₄ ⁺ y K ⁺) vs la suma de aniones (Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ y NO ₃ ⁻) de toda la campaña en Avenida de Tollocan.	58
Gráfica 11. Balance iónico entre la suma de cationes (Na ⁺ , NH ₄ ⁺ y K ⁺) vs la suma de aniones (Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ y NO ₃ ⁻) de toda la campaña en el sitio del Campus del Tecnológico de Monterrey.	59
Gráfica 12. Razón molar AT/ST del sitio de Avenida Tollocan.	60
Gráfica 13. Razón molar AT/ST del sitio del Tecnológico de Monterrey.	60
Gráfica 14. Rosas de los vientos de los días 1, 2, 5 y 6 de marzo en Avenida Tollocan.	62
Gráfica 15. Rosas de los vientos de los días 1, 2, 5 y 6 de marzo en Tecnológico de Monterrey.	63

Lista de Tablas

<i>Número de Tabla</i>	<i>Página</i>
Tabla 1. Clasificación de los métodos cromatográficos en columna. (Skoog, et al., 2001)	25
Tabla 2. Condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis químico	39
Tabla 3. Concentración real de los cationes en la curva de calibración.	41
Tabla 4. Concentración real de los aniones para la curva de calibración.	41
Tabla 5. Resumen del análisis de regresión lineal simple para la evaluación de la linealidad del sistema para aniones.	46
Tabla 6. Resumen del análisis de regresión lineal simple para la evaluación de la linealidad del sistema para cationes.	47
Tabla 7. Evaluación de la precisión del sistema y del método cromatográfico para aniones.	47
Tabla 8. Evaluación de la precisión del sistema y del método cromatográfico para cationes.	48
Tabla 9. LD y LC para el sistema de aniones.	48
Tabla 10. LD y LC para el sistema de cationes.	49

RESUMEN

En este trabajo de investigación se realizó una campaña de monitoreo atmosférico en donde se recolectaron partículas $PM_{2.5}$ durante un mes (febrero-marzo) en el 2017 en dos diferentes sitios de la ciudad de Toluca: Avenida Tollocan y el Tecnológico de Monterrey. A las muestras se les realizó tanto un análisis gravimétrico como un análisis químico, este último enfocado a determinar la concentración de los iones inorgánicos solubles en agua. Este análisis permitió observar e identificar el comportamiento de los aerosoles y las posibles fuentes de emisión.


El análisis gravimétrico indicó que en Avenida Tollocan existieron niveles de concentración de partículas $PM_{2.5}$ que rebasaron la Norma-025-SSA1-2014 durante dos días, sin embargo, los niveles durante el resto de periodo de la campaña se consideraron que representan un riesgo a la salud pública. En el caso del Tecnológico de Monterrey los niveles de concentración de las partículas fueron más bajas, sin afectar la calidad del aire considerablemente.

El Análisis químico permitió cuantificar los iones solubles en agua: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , en donde los mayoritarios en los dos sitios fueron NH_4^+ , SO_4^{2-} y NO_3^- , los cuales pueden afectar la acidez de la atmósfera y provienen de diversas fuentes como motores de fuentes móviles, de actividades domésticas y de los fertilizantes utilizados en la agricultura, las cuales son actividades recurrentes en las zonas aledañas de los dos sitios de muestreo. Las especies iónicas en menor proporción fueron Na^+ y K^+ las cuales se originan de la resuspensión de partículas originadas de la erosión del suelo principalmente. El balance iónico demostró que no existe una neutralidad en el sistema atmosférico durante la campaña y los resultados de razón molar indican que la especie que predominaba durante estos días en las dos zonas estudiadas fue el $NH_4HSO_{4(s)}$ y letocivita $((NH_4)_3H(SO_4)_2)$.

INTRODUCCIÓN

Los aerosoles atmosféricos se definen como las partículas sólidas suspendidas en la atmósfera, los cuales dada su cantidad o concentración se consideran como los principales contaminantes atmosféricos. Los aerosoles tienen efectos perjudiciales en la salud, el clima y los ecosistemas y su alcance o efectos varían dependiendo de su composición química y sus propiedades físicas. Debido a esto, desde la década de los 80s han sido foco de gran interés por parte de los científicos (Tomasi *et al.*, 2017).

Los métodos de recolección de los aerosoles al igual que las técnicas analíticas usadas para determinar su concentración y composición química han variado continuamente con el avance de la tecnología, de hecho, los primeros estudios se enfocaban solamente a la recolección de partículas suspendidas totales (PST), y en la actualidad a partículas menores a 2.5 micrómetros e inclusive menores a 1 micra. En cuanto al análisis químico los métodos más utilizados y que aún perduran se encuentran los cromatográficos, los cuales presentan una buena resolución, sensibilidad y no requieren mucho tiempo de análisis. Sin embargo, con la recolección e identificación química no se puede tener un panorama completo de lo que sucede en la atmósfera, por esta razón se hace también uso de la meteorología (precipitación, visibilidad, radiación solar, velocidad y dirección de viento), la cual ayuda a interpretaciones más confiables que permitan entender cómo es que los aerosoles influyen en la biósfera, el clima y la salud pública (Pöschl, 2005; WHO, 2013; Colbeeck y Lazaridis, 2014).



En México, se han realizado diversos estudios con respecto a los aerosoles y sus posibles fuentes de emisión, pero la mayoría se han centrado en la Ciudad de México (Edgerton *et al*, 1999; Chow *et al*, 2002; Moya *et al.*, 2003; Moya *et al.*, 2004; Hidalgo, 2016). Sin embargo, con el crecimiento actual de la industria y la urbanización en otras regiones, es necesario realizar una evaluación en diferentes zonas, con la finalidad de tener un amplio panorama sobre la composición de los aerosoles que afectan a la atmósfera en nuestro país de manera global y así poder identificar las posibles fuentes de emisión. Dado esto, el presente trabajo se centra en el área de Toluca, una zona que ha tenido un crecimiento industrial desde los años 70 por lo que las necesidades de transporte y vivienda han aumentado continuamente, lo que ha conllevado a un incremento en las emisiones de contaminantes por parte del creciente parque automotor e industrial. Actualmente, la entidad encargada de hacer la evaluación de la calidad del aire en la Ciudad de Toluca es la Red Automática de Monitoreo Atmosférico de la Zona Metropolitana del Valle de Toluca (ZMVT), sin embargo, ésta solo reporta la concentración de algunos contaminantes criterio como CO, SO₂, NO₂, O₃, y PM_{2.5}, omitiendo realizar una caracterización más profunda enfocada a la determinación de la composición química con la finalidad de poder identificar las posibles fuentes de emisión. Razón por la cual, en el presente proyecto de investigación se realizó una campaña de medición de contaminantes durante el periodo del 18 de febrero al 18 de marzo del 2017 en dos sitios de la Ciudad de Toluca, el primero en avenida Paseo de Tollocan y el segundo en el Campus del Tecnológico de Monterrey y se realizó una caracterización química enfocada a determinar la concentración de los iones inorgánicos solubles en agua y sus posibles fuentes de emisión.

MARCO TEÓRICO

2.1 AEROSOLES

Los aerosoles en la atmósfera se consideran como una mezcla heterogénea de partículas sólidas y componentes líquidos contenidas dentro de un gas, sin embargo, los aerosoles técnicamente son definidos como suspensiones de partículas sólidas o líquidas en la atmósfera con un diámetro entre 0.002 y 100 μm (Seinfeld y Pandis, 2006). El mejor ejemplo de aerosoles en la atmósfera son las nubes, las cuales provienen de la condensación de partículas de agua con un diámetro aproximado de 10 μm . En Ciencias de la Atmósfera, sin embargo, el término de aerosoles tradicionalmente se refiere a las partículas suspendidas, que contienen mayor proporción de material condensado o material particulado (PM) que, de agua, por lo que las nubes son consideradas un fenómeno separado.

2.1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS AEROSOLES

Los aerosoles pueden variar en relación con su concentración y a sus características fisicoquímicas y morfológicas. Pueden emitirse de diversos fenómenos como polvo arrastrado por el viento, la marea del mar, volcanes o por actividades antropogénicas como la combustión de material fósil, emisiones industriales de sulfatos y nitratos o quema de biomasa, así como por actividades agrícolas. Estas partículas al ser emitidas directamente hacia la atmósfera se les conoce como aerosoles primarios, mientras que aquellas formadas por procesos de agregación *in situ* o nucleación de partículas en fase gaseosa (conversión de gas a partículas) de iones inorgánicos o de metales, son conocidas como aerosoles secundarios como se muestra en la figura 1 (Colbeeck y Lazaridis, 2014). Los aerosoles primarios y secundarios son caracterizados por su tamaño, forma y su composición química. Cuando las partículas son todas del mismo tamaño, al aerosol se le denomina “monodisperso”, lo cual no es común en la naturaleza y cuando las partículas varían en tamaño se denomina “polidisperso” (Colbeeck y Lazaridis, 2014).

1. Los aerosoles naturales son aquellos que son emitidos a la atmósfera sin intervención de la actividad humana y pueden ser primarios o secundarios.

a. Fuentes primarias

Polvo mineral: proviene de la acción del viento sobre partículas sólidas en zonas áridas y semiáridas del planeta. Estas emisiones son controladas por la velocidad del viento y la naturaleza de la fuente. Las principales especies que conforman al polvo mineral son el cuarzo, arcillas, calicita, yeso y óxidos de hierro y sus propiedades (especialmente ópticas) dependen en la abundancia relativa de estos minerales. El promedio de vida en la atmósfera de estas partículas de polvo es alrededor de dos semanas, periodo en el que el polvo puede ser transportado miles de kilómetros.

Salas marinas: provienen principalmente del ascenso de burbujas de aire a la superficie del mar, que posteriormente estallan durante la formación de espuma, está conformado principalmente por sales higroscópicas como NaCl, KCl, CaSO₄ y (NH₄)₂SO₄. Éstas pueden ser transportadas por el viento y aumentar de tamaño a medida que la humedad relativa (HR) aumenta en la atmósfera.

Ceniza Volcánica: son partículas emitidas a la tropósfera durante las erupciones volcánicas moderadas. Dos componentes principales que forman estos aerosoles en la tropósfera son el polvo y sulfuro gaseoso. Las partículas de ceniza permanecen suspendidas en la atmósfera pocas horas o días, sin embargo, pueden formar nubes volcánicas que duran de días a semanas. Es importante enfatizar que las erupciones volcánicas pueden desempeñar un papel importante en la modificación de la carga de aerosol de sulfato en la tropósfera superior, donde actúan como núcleos de condensación y glaciación.

Material biológico: fragmentos de animales, plantas, microorganismos, polen, etc. El cual se acumula en la superficie o en el mar y por acción del viento llegan a la atmósfera.

b. Fuentes secundarias

Sulfatos de DMS: los sulfatos son originados por la oxidación del dimetil sulfuro (DMS) el cual es emitido principalmente por el fitoplancton que se encuentra en el océano.

Sulfatos de origen volcánico: los sulfatos secundarios principalmente provienen de la reacción de oxidación del SO_2 que se emite directamente de las emisiones volcánicas.

Aerosoles orgánicos secundarios: se originan de reacciones fotoquímicas de compuestos orgánicos volátiles (COVs) biogénicos, como es el caso de la fotooxidación del isopropeno.

2. Las fuentes antropogénicas son todas aquellas que son originadas por actividades humanas y su origen puede ser primario o secundario.

a. Fuentes primarias

Polvo industrial: el origen de este tipo de aerosol es el polvo originado por el tráfico vehicular sobre carreteras y caminos, de la combustión de carbón y combustible en procesos industriales, de la industria del cemento, metalúrgica y de los residuos de incineración. Su composición química es variada y puede contener carbono elemental (CE), trazas de Na, Al, Mg, S, K, V, Fe, Ni, Cu, Zn y Pb, así como óxidos de hierro y compuestos cristalinos de S, Fe, Pb, Ti, V, Mn, Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Ca, Si y Cr.

Aerosoles orgánicos: regularmente son originados por la quema de algún combustible y sus características dependen de él, sin embargo, usualmente podemos encontrar naftalenos, bencenos y compuestos alifáticos.

Quema de biomasa: involucra procesos que emiten regularmente hollín y partículas de carbono como resultado del biocombustible usado, así como en la agricultura e incendios de biomasa controlados. Los cuales contienen partículas orgánicas, sales inorgánicas, nitrógeno, trazas de sulfuro, silicatos y otros elementos.

b. Fuentes secundarias

Dentro de los compuestos antropogénicos secundarios podemos encontrar partículas pequeñas originadas por la transferencia de masa (conversión de fase gaseosa a partícula), dentro de las que se encuentran:

Sulfatos de SO₂: originado principalmente por la emisión de la quema de combustibles fósiles, los cuales en la atmósfera reaccionan y forman H₂SO₄ y otras especies secundarias como SO₄²⁻ y HSO₄⁻.

Nitratos de NO_x: generado por partículas de combustión que al contacto con O₃ y H₂O, pueden formar HNO₃ y NO₃⁻.

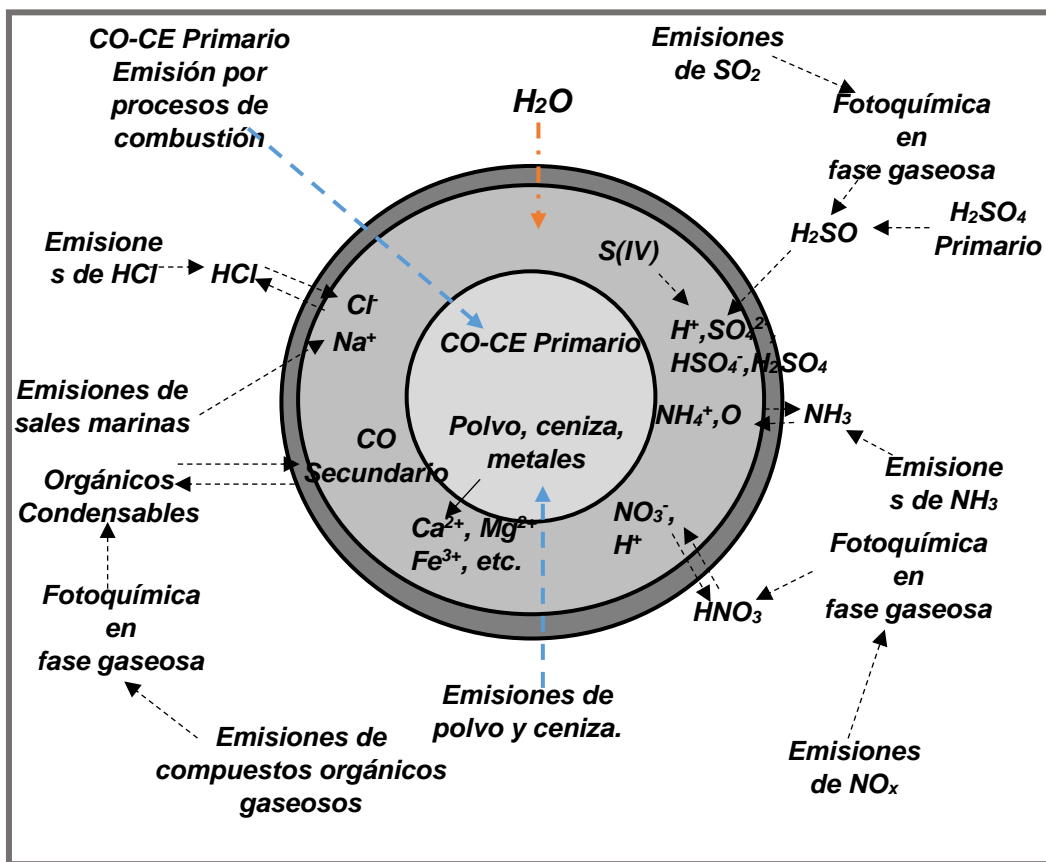


Figura 1. Representación esquemática de las reacciones químicas y los procesos asociados con la composición química del material particulado (Colbeeck y Lazaridis, 2014).

2.1.2 EFECTOS EN LA SALUD

Las PM se pueden caracterizar por el tamaño de partícula utilizando el diámetro aerodinámico¹, dentro de esta caracterización tenemos a las partículas suspendidas totales (PST), comprendidas en el rango de 0.005 y 100 μm de diámetro, después a las partículas PM_{10} las cuales tienen un tamaño menor a 10 μm y son todos aquellos aerosoles que pueden ser inhalados por el sistema respiratorio, conocidas como fracción respirable o inhalable, encontrándose en la fracción gruesa de las PST. Mientras, que en la fracción fina de las PST se encuentran los aerosoles $\text{PM}_{2.5}$, los cuales poseen un diámetro menor a 2.5 μm y pueden llegar hasta las partes más profundas del aparato respiratorio como los alveolos y la fracción ultrafina se refiere a los aerosoles PM_1 con un diámetro menor de 1 μm , éstos pueden instalarse en las áreas más profundas de nuestro sistema como el torrente sanguíneo.

Los efectos en la salud de los aerosoles en especial el material particulado está relacionado con sus características fisicoquímicas, incluidas la masa, el tamaño, el número, su área, composición, concentración y fuente. Dada su complejidad en sus propiedades y la variabilidad de su absorción química, las partículas inhalables que pueden cambiar sus propiedades deben ser tomadas en cuenta. Algunos estudios tienen evidencia del rol de los componentes de las PM que está asociado con el deterioro a la salud.

La Organización mundial de la salud o WHO por sus siglas en inglés y la organización internacional por la investigación contra el cáncer (IARC) designaron a las PM en el 2013 en el grupo de cancerígenos grupo 1. Por lo que, los aerosoles que afectan la calidad del aire tienen la habilidad de penetrar profundamente dentro de los pulmones e infiltrarse en el torrente sanguíneo, alterando de forma permanente el ADN, causando mutaciones, ataques al corazón y/o causar una prematura muerte (Tomasi *et al.*, 2017). En el 2013, un estudio que abarcó 312,944 personas en nueve países de Europa relacionó un nivel no seguro de PM, en donde por cada aumento de 10 μm^{-3} de PM_{10} inhalado aumentaba el cáncer de pulmón en un 22 %. En el caso de las partículas más finas $\text{PM}_{2.5}$ inhaladas, por cada 10 μm^{-3} aumentaba el riesgo de cáncer de

¹ Diámetro aerodinámico: El diámetro de una esfera de densidad unitaria (1gcm^{-3}) con las mismas propiedades aerodinámicas que la partícula en cuestión (Seinfeld y Pandis, 2006).

pulmón un 32 %, con el riesgo a penetrar profundamente dentro de los pulmones (Tomasi *et al.*, 2017).

En resumen, los avances epidemiológicos son relevantes, numerosos y demuestran que la exposición a las partículas PM está asociada con severos riesgos a la salud pública, de acuerdo al tamaño de partícula y exposición, afectando la calidad del aire que respiramos, en la figura 2 se muestra un esquema de los efectos potenciales a la salud. Una exposición larga a altas concentraciones de PM aumenta el riesgo de cáncer de pulmón, enfermedades respiratorias y arteriosclerosis mientras que una corta exposición puede causar severas formas de enfermedades respiratorias, incluidas bronquitis y asma, como también cambios en la variabilidad del ritmo cardiaco (Tomasi *et al.*, 2017).

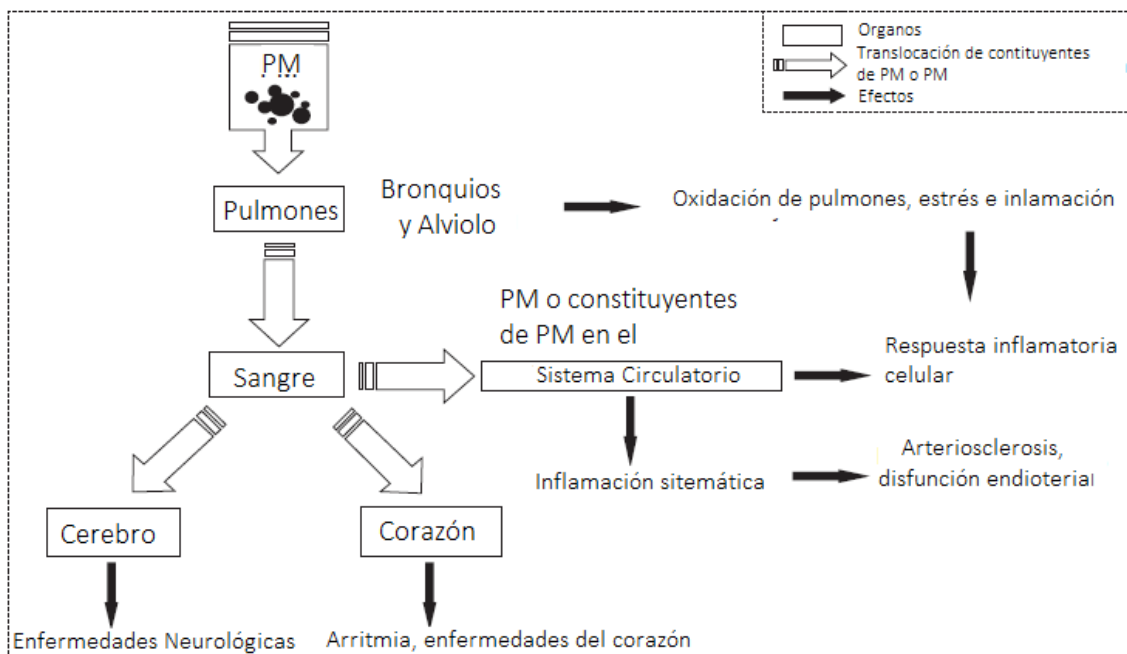


Figura 2. Padecimientos relacionados a la exposición de PM y sus efectos (Tomasi *et al.*, 2017).

2.1.3 PROCESO DE FORMACIÓN Y REMOCIÓN DE LOS AEROSOLES

En función de los procesos de formación del aerosol, de su tamaño, así como de los procesos de distribución, se ha logrado clasificar a los aerosoles que se encuentran en el aire en: modo de nucleación, Aitken, de acumulación y gruesa (figura 3).

El modo de nucleación (< 0.02 µm): constituyen a los aerosoles que provienen de la condensación de vapores y la formación de éstos depende de las condiciones de presión, temperatura y humedad relativa, así como de la concentración del vapor (nucleación homogénea) por lo que no provienen de emisiones primarias sino de procesos de nucleación en la atmósfera, ocasionados por un enfriamiento rápido y una dilución de las emisiones cuando la relación de saturación de compuestos gaseosos de baja volatilidad (ácido sulfúrico) alcanza un máximo, además que pueden intervenir otras partículas finas (nucleación heterogénea). Los únicos gases precursores con capacidad de formar partículas por nucleación homogénea en el aire son H₂SO₄ y el NH₃. Las partículas de este modo suelen encontrarse en una concentración alta cerca de las fuentes de emisión, aunque tienen una vida media de solo algunas horas, ya que rápidamente se coagulan o aumentan de tamaño.

Modo Aitken (0.02 – 0.1 µm): son originadas por condensación o por reacciones en fase líquida, así como por las fuentes primarias de combustión. Estas partículas están compuestas principalmente de una capa interna de hollín y ceniza, y una capa externa que absorbe rápidamente compuestos volátiles, su permanencia en la atmósfera es más prolongada, mientras, que su concentración se ve afectada en gran medida por la presencia de actividades humanas y suelen ser mucho más elevadas en las zonas urbanas.

Modo de acumulación (0.1 – 1 µm): son originadas por el crecimiento y coagulación de las partículas Aitken (submodo de condensación), principalmente por reacciones en fase líquida que ocurren en las gotas de agua de las nubes (submodo gota). También, pueden derivar de la combustión del combustible del motor y el aceite lubricante por vehículos que utilicen gasolina o por inyección directa de gasolina o diésel (Graskow *et al.*, 1998; Wehner *et al.*, 2009).

Su tiempo de residencia en la atmósfera es mucho más amplio, ya que los mecanismos de remoción son menos eficientes en esta clase de partículas, por lo que, estas partículas se vuelven más evidentes en la atmósfera. Por su tamaño poseen propiedades ópticas por lo que son capaces de dispersar la luz y por tanto afectar la visibilidad.

Modo grueso ($> 1 \mu\text{m}$): se forma en su mayoría por procesos físicos como el viento y la erosión de la superficie terrestre o por la explosión de las burbujas en la superficie de mares y océanos. La mayoría de estas partículas provienen de fuentes primarias, aunque podemos encontrar algunos nitratos y sulfatos secundarios. Se caracterizan por un reducido número, pero una elevada masa.

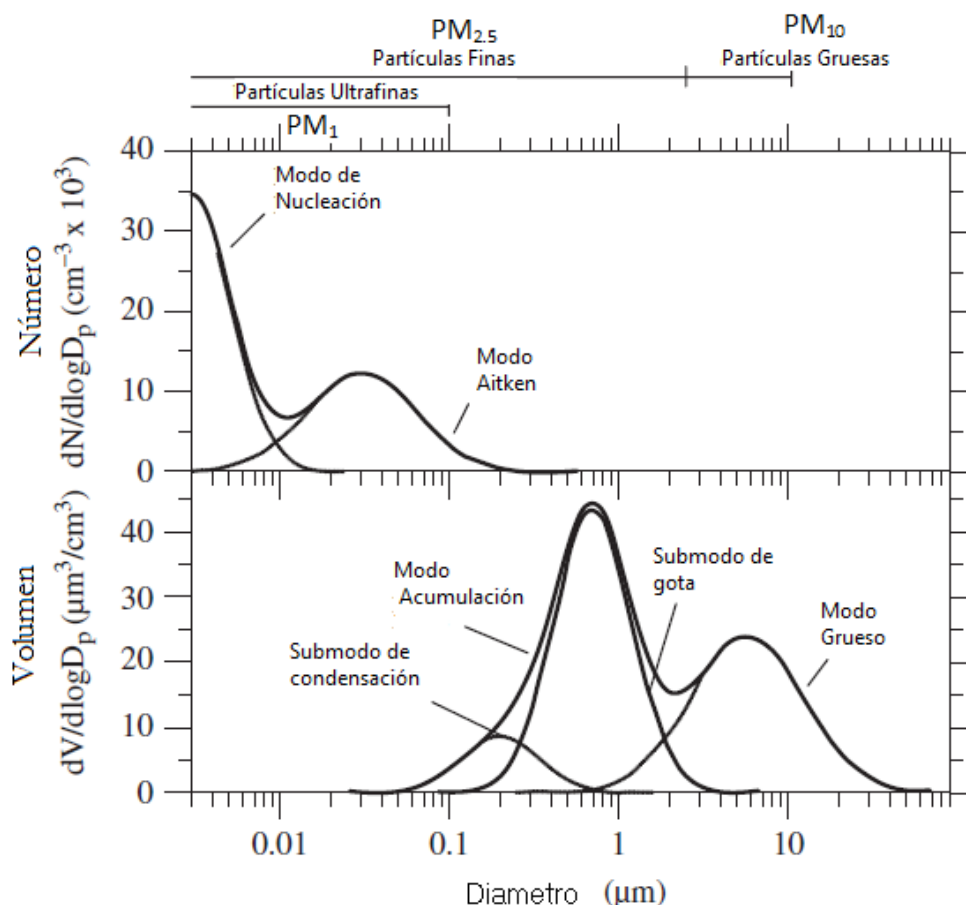


Figura 3. Distribución y número de los aerosoles en sus diferentes modos (Seinfeld y Pandis, 2006).

Cuando los aerosoles son emitidos por fuentes primarias o formados por gases precursores son regulados por los procesos de nucleación, coagulación y condensación, así como por el proceso de formación de las nubes. Los aerosoles son removidos de la atmósfera por dos procesos principales: **deposición seca**

y **húmeda** como se muestra en la figura 4. La primera consiste en la transferencia directa de las partículas por gravedad a la superficie. La segunda engloba todos los procesos por los que las especies en el aire son transferidas a la superficie en forma acuosa como gotas de las nubes, nieve o neblina o por procesos durante la precipitación (Tomasi *et al.*, 2017).

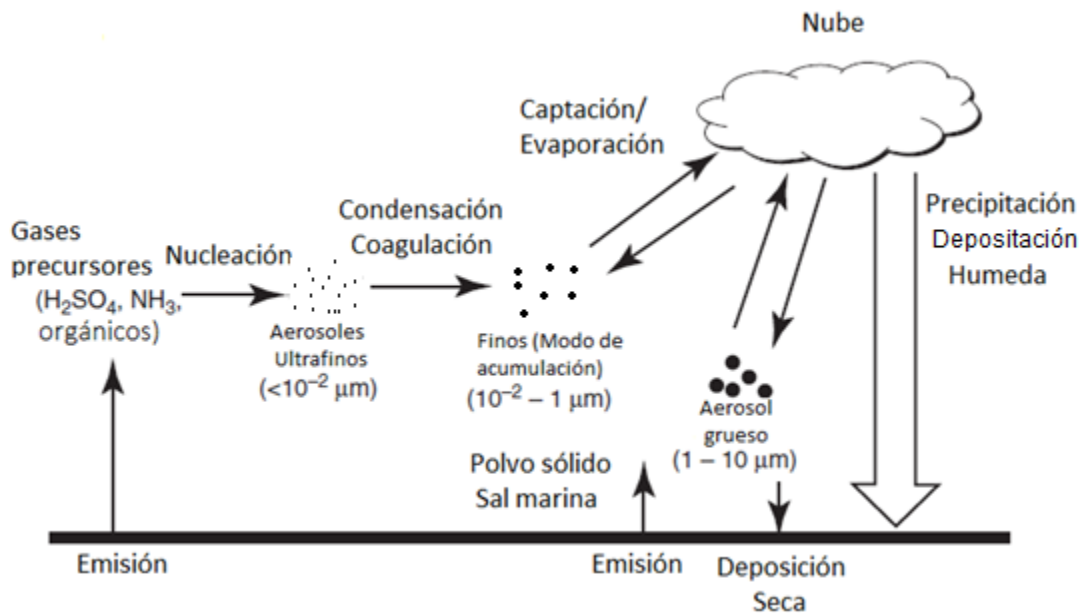



Figura 4. Representación esquemática de los procesos que están involucrados en el crecimiento y deposición de los aerosoles (Tomasi *et al.*, 2017).

2.1.4 CLASIFICACIÓN DE FUENTES DE EMISIÓN DE AEROSOLES

Las fuentes de emisión de los aerosoles antropogénicos presentes en la atmósfera se deben a actividades, procesos y operaciones capaces de producirlos y que se clasifican en:

Fuentes fijas o estacionarias: son todas las instalaciones (industrias) ubicadas en un lugar específico o fijo, y que generalmente se dedican a procesos industriales, comerciales, servicios o actividades que generen emisiones que perturban la calidad del aire. Esta clase de fuente emite aerosoles primarios, producto de la combustión y de diversos procesos que se generan en estos lugares (SEMARNAT, 2011):

- a) Molienda, trituración de materiales.

- 
- b) La evaporación de materia volátil derivada de materiales sujetos a calentamiento, por ejemplo, los hornos de vidrio y de metales no ferrosos.
 - c) El arrastre de partículas finas en un flujo gaseoso, como en el secado de los compuestos químicos por automatización.
 - d) Las emisiones de aerosoles por combustión, éstas dependen del tipo de combustible que se utiliza, entre las fuentes fijas que contribuyen a las emisiones por combustión sobresalen las plantas generadoras de electricidad, especialmente aquellas que emplean carbón y las plantas industriales y comerciales.

Fuentes de aéreas: son aquellas fuentes dispersas que no se pueden contabilizar fácilmente, pero en conjunto producen emisiones significativas de aerosoles. Por ejemplo, las gasolineras, tintorerías, actividades de construcción, quemas agrícolas, resuspensión de polvos de caminos, entre otras (SEMARNAT, 2011).

Fuentes móviles: son todas las fuentes autorizadas para circular por caminos públicos, como motocicletas, vehículos particulares, camiones y autobuses, así como aquellas que no circulan por carretera, como maquinaria de uso agrícola, locomotoras, embarcaciones marinas, maquinaria para construcción, entre otras. Las emisiones de este tipo son principalmente un producto de combustión y evaporación de los combustibles utilizados, así como del desgaste de los frenos y los neumáticos.

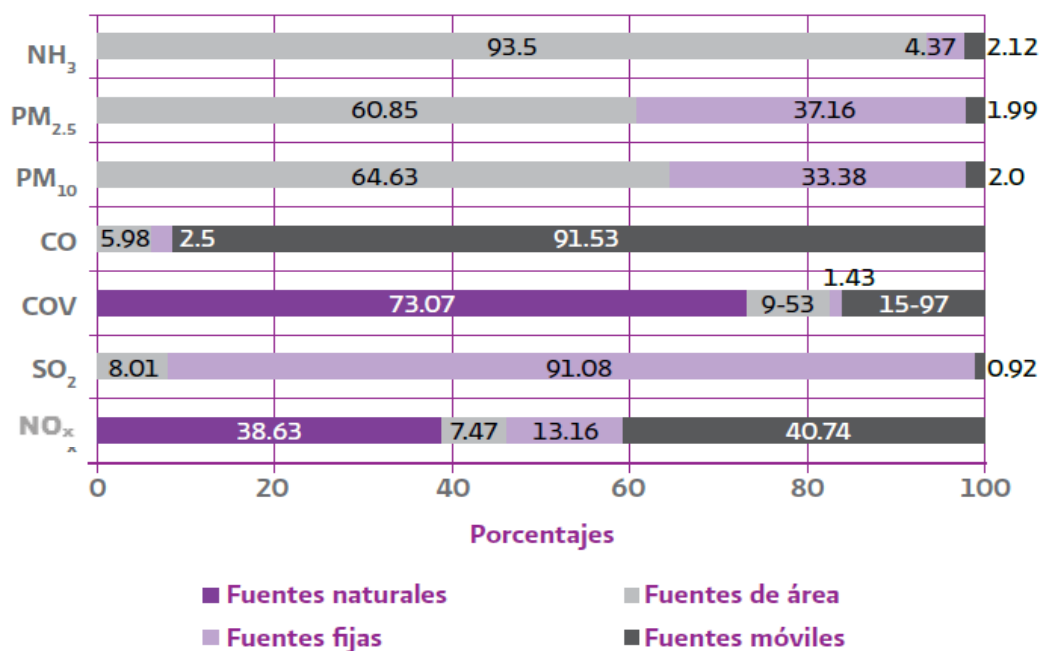


Figura 5. Contribución de emisiones contaminantes por categoría de fuente (SEMARNAT, 2011).

La figura 5 muestra la contribución de emisiones de contaminantes por cada categoría de fuente, en donde la mayor contribución a PM_{2.5} es debida a las fuentes de área (SEMARNAT, 2011), las cuales actualmente no se regulan por parte del gobierno.

1.1.5 COMPOSICIÓN QUÍMICA

Debido a que la deposición húmeda y seca se lleva a cabo en un corto periodo de tiempo en la tropósfera y la distribución geográfica de las partículas no es uniforme, los aerosoles troposféricos varían ampliamente en concentración y composición sobre la Tierra y dependen de la fuente de emisión, de los mecanismos de formación, así como de la meteorología del lugar (Seinfeld y Pandis, 2006). Los aerosoles atmosféricos contienen partículas de sulfatos, nitratos, amonio, material orgánico, especies cristalinas, sales marinas, óxidos metálicos y agua, de estas especies los sulfatos, el amonio, el carbono, el material orgánico y algunos metales de transición predominan en la fracción fina (PM_{2.5} y PM₁) del aerosol. Mientras que el material cristalino, incluyendo el silicio, calcio, magnesio, aluminio, hierro y partículas orgánicas biogénicas (polen, esporas, fragmentos de plantas) usualmente se encuentran en la fracción gruesa (PM₁₀). El nitrato puede encontrarse en ambas fracciones. La fracción fina del

nitrato es usualmente resultado de la reacción amonio/ácido nítrico formando nitrato de amonio, mientras que en la fracción gruesa el nitrato es el producto de otras reacciones como del ácido nítrico con partículas gruesas.

Algunas características de las especies químicas se mencionan a continuación:

Carbón elemental: está constituido principalmente por carbón negro (hollín) formado durante la combustión de combustibles fósiles y biomasa.

Carbón orgánico: compuestos orgánicos, primarios, derivados de fuentes móviles o industriales, como secundarios, resultado de la oxidación de compuestos volátiles. A pesar de que la masa total de los compuestos orgánicos puede conformar una parte significativa de la masa total de las partículas, hay una importante cantidad de compuestos orgánicos individuales que están presentes en bajas concentraciones como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), alifáticos, aldehídos, ácidos carboxílicos y cetonas, etc.

Compuestos minerales: se originan por arrastre del viento al material de suelo y rocas de construcción y demolición, los cuales son abundantes en Al, Si, Fe y Ca.

Agua: existen compuestos higroscópicos, especialmente sales como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 y NaCl , que retienen agua de la atmósfera formando gotas líquidas, aumentando significativamente la masa de las partículas.

Metales: como Pb, Hg, Cd, Ni, Cr, Zn, Mg, los cuales pueden ser emitidos por procesos metalúrgicos, sistemas de combustión, etc.

Aerosoles secundarios a partir de SO_2 : pueden reaccionar en fase gaseosa o en fase líquida y ser removidos físicamente por procesos de deposición seca o húmeda. La oxidación de las emisiones de SO_2 , tienen una tendencia grande a reaccionar con el oxígeno del aire, formando moléculas de trióxido de azufre:



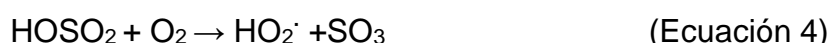
El trióxido de azufre en presencia de vapor de agua, es convertido rápidamente en ácido sulfúrico



En fase gaseosa el SO₂ también puede reaccionar con el radical OH[·], formado por la fotólisis entre el oxígeno y el agua de la atmósfera:



En este caso la velocidad de oxidación del dióxido de azufre depende de la concentración del radical OH[·]. Seguido por la regeneración del radical HO₂[·], al reaccionar de nuevo con el oxígeno presente y formar trióxido de azufre que reaccionará como en la ecuación 2.



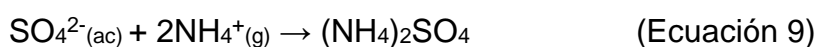
La vida media del SO₂, basado en la reacción con el radical OH[·], la cual tiene una duración de una semana. El dióxido de azufre es un gas soluble en agua y por tanto en presencia de ésta tiende a participar en la fase líquida, estableciendo los siguientes equilibrios:



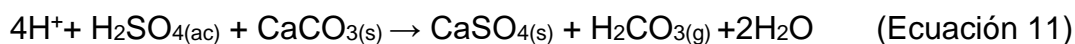
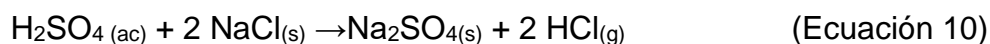
El sulfato generado por la oxidación del SO₂ es un indicador de la formación de ácido sulfúrico, en presencia de amoníaco la reacción puede llevarse a cabo como se muestra a detalle en la ecuación 8.



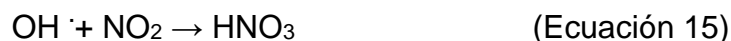
La presión de vapor de ácido sulfúrico generado es muy reducida (Ecuación 2), por lo que este compuesto no se encuentra en fase gaseosa en la tropósfera. Por lo que, el ácido sulfúrico condensa rápidamente para formar diminutas gotas. Bajo condiciones atmosféricas normales estas partículas acuosas ácidas son neutralizadas por el amonio (NH₄⁺), dando lugar a la formación de sulfato de amonio [(NH₄)₂SO₄]



En concentraciones bajas de amonio y elevadas de Na⁺ y/o Ca²⁺, es posible obtener la neutralización del sulfato según las reacciones (Querol *et al.*, 1998)



Aerosoles secundarios a partir de NO₂: análogamente al SO₂, la vía para la formación del ácido nítrico durante el día es la reacción del NO₂ con el radical hidroxilo (OH[·])



La conversión subsecuente del radical nitrato a ácido nítrico puede ocurrir por varios mecanismos. La tendencia del NO₂ a fotodisociarse se muestra claramente por el hecho de que bajo la luz del sol, la vida media de NO₂ es mucho más corta que la de cualquier otra especie atmosférica común. Otro mecanismo donde se puede generar ácido nítrico, es en presencia de agua con la formación de óxido nítrico (N₂O₅).



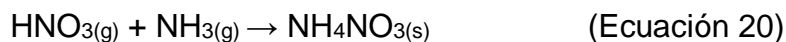
Otras reacciones de NO₃ que contribuyen a la formación de ácido nítrico, se dan particularmente por la abstracción del átomo de hidrógeno de los COVs. Las reacciones de aldehídos son particularmente favorables en este tipo de mecanismo.



La forma más común de los nitratos en las partículas suspendidas es NH₄NO₃, derivados de la neutralización de vapores de HNO₃ por NH₃. También los nitratos pueden estar presentes como NaNO₃.

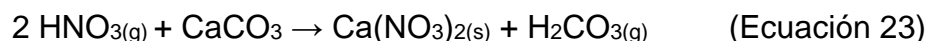
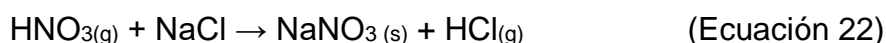
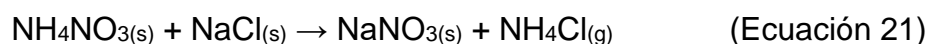


En condiciones normales, el ácido nítrico gaseoso disuelto en micropartículas líquidas reacciona con el amoníaco presente en la atmósfera para dar lugar a la formación de nitrato de amonio (EPA, 1996).



Una consecuencia importante de la elevada presión de vapor nitrato de amonio es el hecho de que, en medio ácido, se produce la disociación de nitrato de amonio y la consecuente formación de sulfato de amonio (Gebhart *et al.*, 1994).

En ambientes con elevadas concentraciones de sodio y calcio, se puede dar la formación de especies como NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, formados a partir de las siguientes reacciones químicas (Harrison y Pio, 1983; Querol *et al.*, 1998)



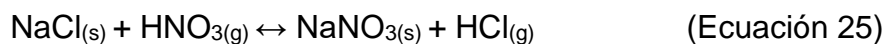
La velocidad de reacción depende de la superficie de contacto de la partícula y de su distribución, tamaño y área.

Aerosoles secundarios a partir de Na^+ y Cl^- : en la atmósfera se pueden encontrar niveles de concentración de Na^+ y Cl^- , por la disociación en agua de HCl, NaCl y otros compuestos salinos. Proviene principalmente de los residuos de procesos industriales, quema de carbón, erupciones volcánicas y/o de los aerosoles marinos.

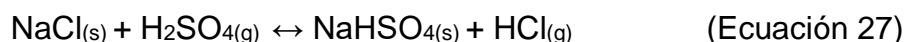
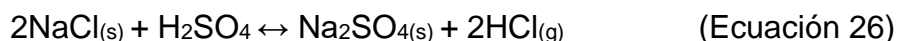
En una atmósfera con una concentración abundante de amoníaco y cloruro de hidrógeno ($\text{HCl}_{(\text{g})}$), es probable que se dé la formación del aerosol secundario cloruro de amonio (NH_4Cl). Sus propiedades termodinámicas son muy similares a las del nitrato de amonio.



La presencia de NaCl en los aerosoles urbanos puede tener efectos interesantes en la química de los aerosoles, se pueden dar reacciones como se observa en la ecuación 25.



Esta reacción contribuye al incremento de nitrato en la deposición seca. Al mismo tiempo, el cloruro de hidrógeno producido es liberado y las partículas de aerosol muestran una deficiencia de Cl^- . Esta deficiencia puede ser el resultado de las siguientes reacciones químicas (Seinfeld y Pandis, 2006):



De manera general podemos decir que de cada fracción (tamaño de partícula) y de su fuente de emisión (natural, antropogénica) se encuentran tanto compuestos mayoritarios como minoritarios por lo que la separación de la fracción fina y la gruesa de los aerosoles es un factor determinante, dado que las partículas son diferentes como se ha visto respecto a su fuente de emisión, composición química, procesos de remoción de la atmósfera, así como sus propiedades ópticas y su efecto a la salud de la población (Hinds, 1999; Lazaridis, 2011).

Por lo tanto, una caracterización adecuada permitirá identificar las fuentes, así como determinar las propiedades físicas y químicas de los aerosoles, lo cual es indispensable para una evaluación cuantitativa, una predicción confiable y un eficiente control en los efectos de los aerosoles naturales y antropogénicos en el clima y en la salud pública.

Un amplio rango de métodos ha sido aplicado tanto para la recolección como para la cuantificación y análisis de los componentes de los aerosoles. Las principales técnicas de medición y procedimientos analíticos son mostradas en la figura 6. En la práctica la selección y la combinación de los métodos analíticos dependen del tipo de muestra y objetivo del análisis, así como de los requerimientos que se tengan en cuestión de selectividad, sensibilidad, tiempo, resolución y de costos.

Para la identificación y cuantificación de los componentes volátiles como no volátiles usualmente en los aerosoles, se extraen los componentes de muestras sobre filtros con solventes adecuados y las muestras extraídas son analizadas por métodos instrumentales avanzados o bioanalíticos de separación y detección como la cromatografía líquida o en fase gaseosa.

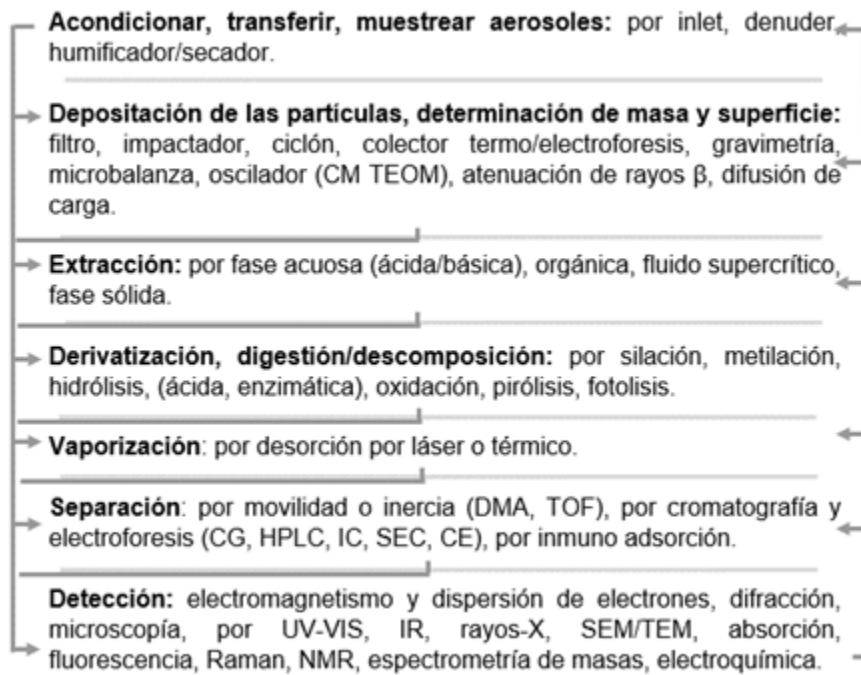


Figura 6. Principales métodos y técnicas de muestreo (Pöschl, 2005).

2.2 CROMATOGRAFÍA

La cromatografía es un grupo de técnicas de separación, que se utilizan para separar componentes de una muestra estrechamente relacionados, denominados analitos, en la cual se tiene una fase móvil, que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico, que acarrea los componentes a través de una fase estacionaria sólida o líquida donde los componentes son retenidos momentáneamente, logrando separarlos dependiendo del equilibrio de distribución de los componentes entre la fase móvil y la estacionaria. Esta separación se realiza en función de su carga, masa, tamaño, polaridad, potencial, etc. Las dos fases se eligen de tal forma que los componentes se distribuyan de distinta manera en las dos fases. Aquellos componentes que son retenidos fuertemente por la fase estacionaria se moverán más lentamente en la fase móvil, por el contrario, los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria se mueven rápidamente en la fase móvil (Skoog *et al.*, 2001).

En la figura 7 se esquematiza el proceso de separación de dos componentes (A y B), en el cual ocurre una elución de los componentes por la adición de fase móvil, es decir, los analitos A y B se transportan a través de la columna. En el

tiempo **0** se introducen A+B, mientras en el tiempo **1** los componentes se distribuyen y se logran separar.

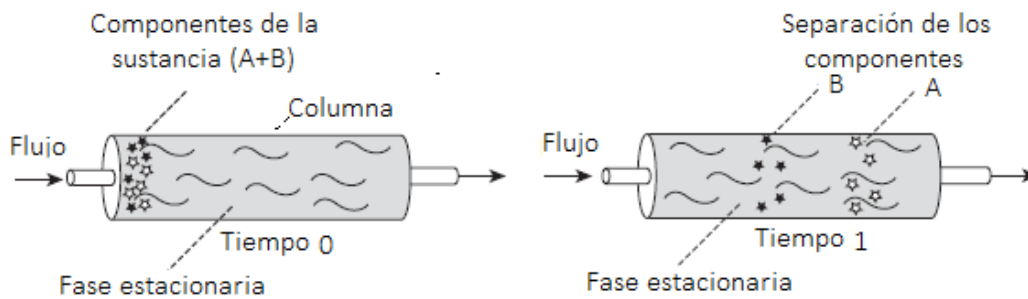


Figura 7. Proceso de separación de los componentes A y B en una columna cromatográfica (Moldoveanu y David, 2012).

2.2.1 PARÁMETROS CROMATOGRÁFICOS

El rendimiento y la utilidad del sistema cromatográfico se puede evaluar mediante diferentes parámetros, que se pueden obtener a través del cromatograma o con propiedades físicas del mismo sistema, como la longitud de la columna (L). A continuación se mencionan algunos de los parámetros más importantes en cromatografía:

El tiempo de retención (t_R) representa el tiempo transcurrido entre la inyección de la mezcla en la columna y la detección del analito. El tiempo muerto t_M es el tiempo necesario para que una especie no retenida pase a través de la columna, y el tiempo de retención ajustado (t'_R), mide el tiempo que el analito permanece en la fase estacionaria y se expresa como:

$$t'_R = t_R - t_M \quad (\text{Ecuación 28})$$

El volumen muerto (V_M) es el volumen requerido para eluir una especie no retenida. Se calcula a partir del tiempo muerto y de la **velocidad de flujo o caudal (u_V)**, que es el volumen de disolvente que pasa por la columna por unidad de tiempo y sus unidades son mL min^{-1} .

$$V_M = t_M * u_V \quad (\text{Ecuación 29})$$

El volumen ajustado (V'_R) representa el volumen gastado durante el tiempo en que el analito permanece en la fase estacionaria y está dado por:

$$V'_R = V_R - V_M \quad (\text{Ecuación 30})$$

El ancho de la base (W_b) es el segmento de la línea base del pico intersectado por las tangentes trazadas hacia los puntos de inflexión de cada lado del pico, es definido como 4 veces la desviación estándar del pico (4σ). Este parámetro es usado para el cálculo de la eficiencia del sistema. **El ancho a la mitad de altura de pico ($W_{h/2}$)** es el ancho de pico medido justo a la mitad de la altura del pico y se usa para evaluar la eficiencia de la columna por su reproducibilidad (figura 8).

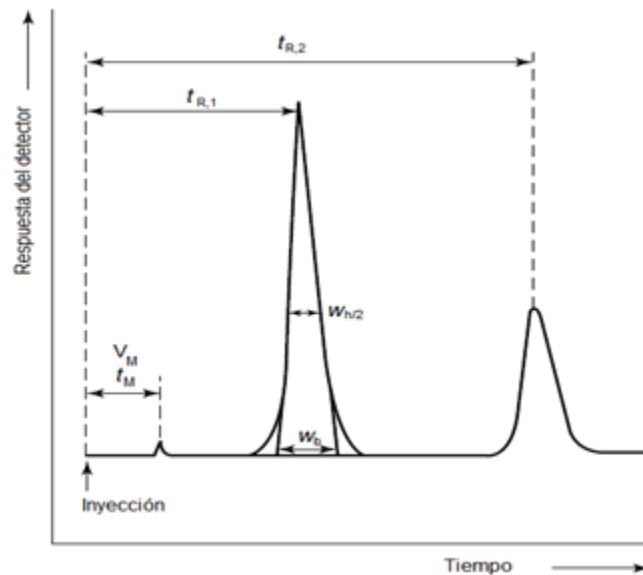


Figura 8. Parámetros cromatográficos (Ardrey, 2003).

Cuando un analito entra al sistema cromatografico inmediatamente se establece un equilibrio de distribución entre el analito y las dos fases. La concentración de analito en cada fase está dado por el **coeficiente termodinámico de partición o de reparto (K)**.

$$K = \frac{C_s}{C_m} \quad \text{(Ecuación 31)}$$

Donde C_s y C_m son las concentraciones del analito en la fase estacionaria y la movil respectivamente. Cuando $K = 1$, el analito se encuentra equitativamente distribuido entre las dos fases.

Factor de retención (k') mide el tiempo de retención del analito en la columna. Este factor relaciona al equilibrio de distribución de la muestra dentro de la columna con las propiedades termodinámicas de la columna y la

temperatura. Se define como el coeficiente entre el número de moles de un analito en la fase estacionaria entre los moles en la fase móvil.

$$k' = \frac{C_s V_s}{C_m V_m} = \frac{t'_R}{t_M} = K \frac{V_s}{V_m} = \frac{t_s}{t_m} \quad (\text{Ecuación 32})$$

Donde V_s es el volumen de la fase estacionaria, V_m como el volumen de la fase móvil, t_s es el tiempo que pasa el analito en la fase estacionaria y t_m es el tiempo que pasa en la fase móvil.

La habilidad de una columna para separar dos componentes se expresa como la **retención relativa o factor de selectividad (α)** :

$$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{V'_{R2}}{V'_{R1}} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{k'_{2}}{k'_{1}} \quad (\text{Ecuación 33})$$

Donde si $t'_{R2} > t'_{R1}$, se tiene que $\alpha > 1$. Cuanto mayor es la retención relativa mayor será la separación de los componentes entre si, la cual, dependerá de la composición química de las fases estacionaria y la móvil, así como de la temperatura de operación de la columna.

La eficiencia de la columna se evalúa mediante el cálculo del número de platos teóricos (**N**) a través de la ecuación:


$$N = \frac{L}{H} = 16 \left(\frac{t_R}{W_b} \right)^2 = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{h/2}} \right)^2 \quad (\text{Ecuación 34})$$

Donde **L** es la longitud de la columna y **H** la altura equivalente de un plato teórico. Un valor alto de platos teóricos indica un buen funcionamiento de la columna por lo tanto una buena separación de los analitos.

El grado de separación de dos analitos se evalúa con la resolución, midiendo la distancia de los centros de los picos entre el promedio del ancho de los picos:

$$R_s = \frac{2(t_{R,2} - t_{R,1})}{W_{b,1} + W_{b,2}} \quad (\text{Ecuación 35})$$


La resolución mínima aceptable entre dos especies es de 1, debido a que el tamaño de los picos es fundamental para una buena separación, lo que permite una cuantificación aceptable.



muy finas, permitiendo un flujo uniforme en la columna y una difusión mayor de los analitos, aumentando la eficiencia de la columna, logrando menores tiempos de elución y una mayor resolución logrando la separación de especies no volátiles o termolábiles. Sin embargo, es necesaria una elevada presión de 7 a 40 MPa, para forzar al disolvente a pasar a través de la columna cromatográfica con flujos entre 0.5 – 5 mL min⁻¹.

Tabla 1. Clasificación de los métodos cromatográficos en columna. (Skoog, *et al.*, 2001)

Clasificación general	Método específico	Fase estacionaria	Tipo de equilibrio
Cromatografía de líquidos (LC) (fase móvil: líquida)	Líquido-líquido, o reparto	Líquido adsorbido sobre un sólido	Distribución entre líquidos inmiscibles
	Líquido-fase unida químicamente	Especies orgánicas enlazadas a una superficie sólida	Distribución entre el líquido y la superficie Enlazada
	Líquido-sólido, o Adsorción	Sólido	Adsorción
	Intercambio iónico	Resina de intercambio iónico	Intercambio iónico
	Exclusión de tamaño	Líquido en los intersticios de un sólido polimérico	Distribución/exclusión
Cromatografía de gases (GC) (fase móvil: gas)	Gas-líquido	Líquido adsorbido sobre un sólido	Distribución entre un gas y un líquido
	Gas-fase unida químicamente	Especies orgánicas enlazadas a una superficie sólida	Distribución entre el líquido y la superficie enlazada
	Gas-sólida	Sólido	Adsorción
Cromatografía de fluidos supercríticos (SFC) (fase móvil: fluido supercrítico)		Especies orgánicas enlazadas a una superficie sólida	Distribución entre el fluido supercrítico y la superficie enlazada.




Los componentes básicos de un cromatógrafo de líquidos son los siguientes (figura 9):

Desgasificador: la fase móvil utilizada puede contener gases disueltos. Cuando estos gases están presentes, se detectan como un ruido generando una línea base inestable, así como picos falsos en el equipo y hasta pueden afectar el pH del solvente. Para eliminar estos problemas, regularmente se utilizan métodos como burbujeo (burbujeo de gas inerte), bombas de vacío y/o calentamiento. Sin embargo, cuando se deja por un periodo largo estos sistemas no son adecuados.

Por lo que, los desgasificadores son más utilizados para la eliminación de los gases en el solvente, en análisis más extensos. En el desgasificador se hace pasar el solvente a través de tubos hechos de membranas poliméricas especiales y así eliminar los gases por medio de diferencias de presiones.

Bomba: los sistemas modernos de distribución de la fase móvil consisten en una o más bombas, sin embargo, los requerimientos típicos para una bomba en HPLC son proveer un pulso libre y preciso que distribuya los solventes con un flujo constante en el rango de 0.1-10 mL min⁻¹ con una presión por arriba de los 6,000 psi (42MPa). Además de proveer un sello hermético en la bomba que garantice una operación confiable, que mezcle con precisión disolventes y genere gradientes de elución cuando se requiera, así como un fácil mantenimiento y servicio.

Inyector: se usa para introducir la muestra hacia la columna bajo una presión alta. Los inyectores comunes consisten en una válvula de seis puertos con un rotor, un bucle de muestra y un puerto de aguja. Para la inyección manual, se utiliza una jeringa con una aguja de punta roma y se inyecta una alícuota de muestra precisa en el bucle de muestra en la posición de carga. La muestra se pasa a la columna cuando la válvula se coloca en la posición de inyección. También existen sistemas los cuales minimizan la operación manual de la muestra, por lo tanto, los errores de inyección se minimizan y se agiliza el análisis, estos automuestreadores consisten en una aguja de inyección movable, que succiona la muestra y la introduce en una válvula de inyección motorizada de forma secuencial.



Columna: es el corazón del sistema cromatográfico, consiste en un tubo de acero inoxidable relleno de la fase estacionaria que proporciona la retención diferencial de los componentes de la muestra. La columna puede ser categorizada de diferentes maneras:

- Por el soporte físico de la columna: estándar o cartucho, de acero inoxidable o titanio.
- Por el modo cromatográfico: fase normal (NPC), fase reversa (RPC), intercambio iónico (IEC), de exclusión por tamaño (SEC).
- Por las dimensiones: preparativa, semi-preparativa, analítica, CL rápida, micro y nano.
- Por el tipo de soporte: de sílice, polimérica, de zirconio, híbrido.

Horno de la columna: el funcionamiento del horno se basa en la circulación de aire caliente o por contacto directo con la columna, que permite que los flujos se optimicen mejorando la reproducibilidad de los tiempos de retención. Las temperaturas típicas con las que se trabaja van de 30 – 50 °C, sin embargo para mejorar la eficiencia de la columna se utilizan temperaturas mayores de 60°C.

Detector: mide la concentración de los analitos eluidos ya sea por medio de la señal eléctrica o monitoreando alguna de las propiedades de los analitos como la absorbancia. Los detectores más comunes son: UV-Visible, fotodiodo, de fluorescencia, de índice de refracción, dispersión de luz, de quimioluminiscencia, de conductividad, de espectrometría de masas y de resonancia magnética nuclear.

Registro de datos: los registradores han evolucionado a lo largo del tiempo, desde la medición manual de las alturas de los picos cromatográficos, como los integradores electrónicos con algoritmos de integración, cálculo y generación de

informes hasta los sistemas computarizados con funciones adicionales que incluyen una interfaz gráfica fácil de usar.

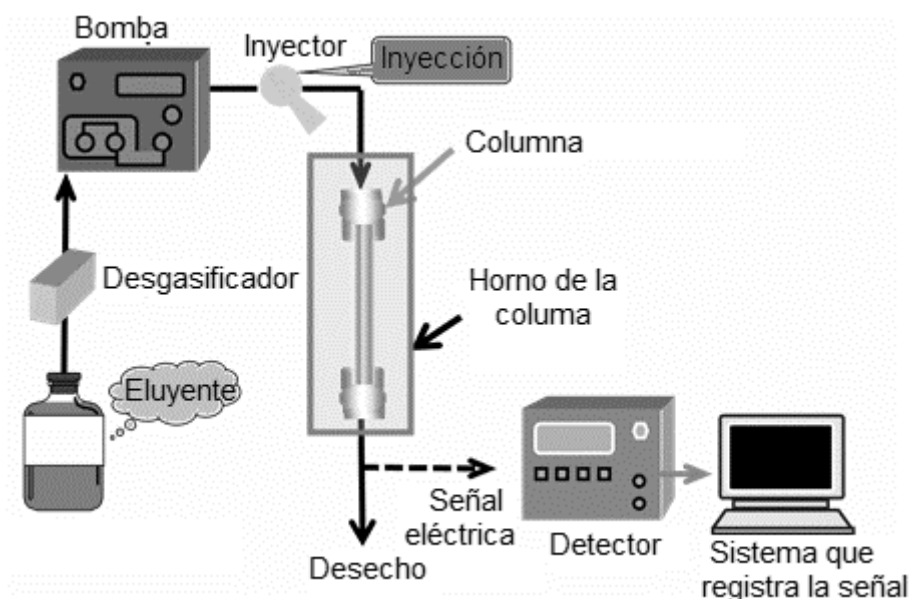


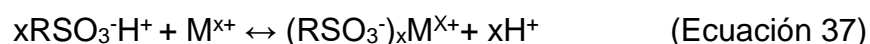
Figura 9. Componentes básicos de un sistema de HPLC (<https://shodexhplc.com/lessons/37688-2/>).

Para la determinación y cuantificación de iones inorgánicos solubles en agua como los que se encuentran en los aerosoles, una de las principales técnicas es la cromatografía de intercambio iónico.

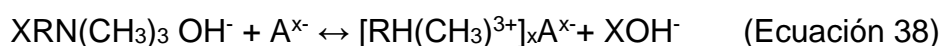
2.2.2 CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO

La cromatografía de intercambio iónico está basada en los equilibrios de intercambio entre los iones que se encuentran en la fase móvil y los iones del mismo signo que se encuentran en la fase estacionaria, la que tiene una elevada masa molecular y es insoluble. En los intercambiadores aniónicos, los grupos cargados positivamente se encuentran en la fase estacionaria y atraen a los aniones del soluto. Los intercambiadores catiónicos están cargados negativamente en la fase estacionaria, por lo que atraen a los cationes del soluto (Harris, 2001). Los sitios activos más comunes en las resinas de intercambio catiónico son los grupos de ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}^+$), un ácido fuerte, y los grupos de ácido carboxílico ($-\text{COO}\text{H}^+$), un ácido débil. Los intercambiadores aniónicos contiene grupos amino terciarios ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$) o grupos amino primarios $-\text{NH}_3\text{OH}^-$; los primeros son bases fuertes y los últimos bases débiles.

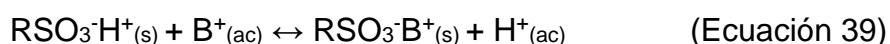
Cuando un intercambiador iónico de ácido sulfónico se pone en contacto con un disolvente acuoso que contiene M^{X+} se establece un equilibrio de intercambio que se puede describir:



Donde RSO_3H^+ representa uno de los muchos grupos de ácido sulfónico unidos a una gran molécula polimérica. De forma semejante un intercambiador de base fuerte interacciona con aniones A^{X-} según la siguiente reacción:



Como ejemplo, partiendo de una disolución neutra, inicialmente tiene lugar la retención de iones B^+ (analito) en la cabeza de la columna debido a la reacción:



Al eluir con una disolución diluida de ácido clorhídrico, el equilibrio de la ecuación se desplaza a la izquierda haciendo que parte de los iones B^+ en la fase estacionaria se transfieran a la fase móvil. De modo que estos iones se desplazan a lo largo de la columna tras una serie de transferencias entre la fase móvil y la estacionaria.

La constante de distribución (K_{ex}) para la reacción 40 es :

$$\frac{[\text{RSO}_3^- B^+]_s [\text{H}^+]_{ac}}{[\text{RSO}_3^- \text{H}^+]_s [B^+]_{ac}} = K_{ex} \quad (\text{Ecuación 40})$$

Donde $[\text{RSO}_3^- B^+]_s$ y $[\text{RSO}_3^- \text{H}^+]_s$ son las concentraciones de B^+ y H^+ en la fase sólida, por lo tanto :

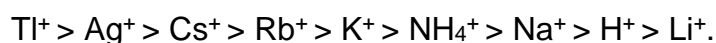
$$\frac{[\text{RSO}_3^- B^+]_s}{[B^+]_{ac}} = K_{ex} \frac{[\text{RSO}_3^- \text{H}^+]_s}{[\text{H}^+]_{ac}} \quad (\text{Ecuación 41})$$

Para eluir los analitos de la columna, se inyecta más fase móvil, por lo que la concentración de iones hidrógeno en la disolución acuosa se vuelve mucho mayor que la concentración de los iones B^+ en la fase móvil. Por otra parte, en la columna de intercambio existen una gran cantidad de puntos de intercambio en relación con el número de iones de analito (B^+) que interaccionan. De tal

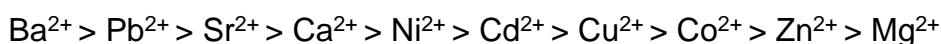
forma, las concentraciones totales de $[H^+]_{ac}$ y de $[RSO_3^-H^+]_s$ no se ven afectadas significativamente por los desplazamientos del equilibrio. Por tanto, cuando $[RSO_3^-H^+]_s \gg [RSO_3^-B^+]_s$ y $[H^+]_{ac} \gg [B^+]_{ac}$ se vuelve constante, se puede decir que :

$$\frac{[RSO_3^-B^+]_s}{[B^+]_{ac}} = K_{ex} \quad (\text{Ecuación 42})$$

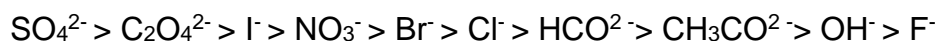
Cuando K_{ex} tiene un valor alto la fase sólida tiene una gran tendencia a retener los iones B^+ y cuando K_{ex} es pequeña sucede lo contrario. Para iones con la misma carga, aparecen diferencias relacionadas con el tamaño. De modo que para una resina característica de intercambio catiónico con grupos sulfónicos los valores de K_{ex} disminuyen de la siguiente forma :



Para los cationes divalentes el orden es:




Para las resinas de base fuerte la cociente de K_{ex} para aniones tiene la siguiente tendencia:



Los detectores de conductividad son los más usados en este tipo de cromatografía, debido a que poseen una alta sensibilidad, son universales para las especies cargadas y responden a los cambios de concentración de los analitos. Adicionalmente, son detectores robustos, de larga duración, económicos, sencillos y de fácil mantenimiento. Sin embargo, tienen una limitante, requieren una elevada concentración para eluir los analitos y por consiguiente la fase móvil enmascara la conductividad de los analitos, reduciendo la sensibilidad del detector, sin embargo, esto se resuelve colocando una columna supresora, que se coloca después de la columna de intercambio iónico. La columna supresora está compuesta de otra resina, que convierte eficazmente los iones de la fase móvil en especies poco ionizadas y a los analitos en especies con mayor conductividad, logrando una detección mayor.

Una importante característica en el proceso de separación en la cromatografía por consiguiente es la dilución del analito, la cual se acompaña



con la separación de los componentes, por lo que los detectores deben ser sensibles y ser colocados al final del proceso de separación, éstos registran una señal en función del tiempo a medida que los componentes salen de la columna, obteniendo una serie de picos, denominado cromatograma, la posición de los picos sirve para la identificación y cuantificación de los analitos.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la concentración de los iones inorgánicos solubles en agua presentes en las partículas atmosféricas menores a 2.5 micrómetros en dos diferentes sitios de la ciudad de Toluca, mediante cromatografía de intercambio iónico.

3.1.1 OBJETIVO 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, sodio y potasio por cromatografía de intercambio iónico.
- d) Establecer el contaminante que se encuentra en mayor concentración en la ciudad de Toluca e identificar su posible fuente de emisión.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 SITIO DE MUESTREO

La Ciudad de Toluca es uno de los municipios más importante del País, se ubica en la zona central del Estado de México, a una Latitud de 19°38' 22"N, Longitud 99°56'13"O y a una altura promedio de 2,600 metros sobre el nivel del mar (Figura 10). Se caracteriza por un clima templado subhúmedo con lluvias en verano. Toluca es un importante centro industrial, que alberga la producción y distribución de bebidas, alimentos procesados, textiles, automóviles, productos eléctricos, químicos y farmacéuticos, por lo que la industria ocupa un lugar importante en la economía del municipio y de la región (Rendón y Godínez, 2016).

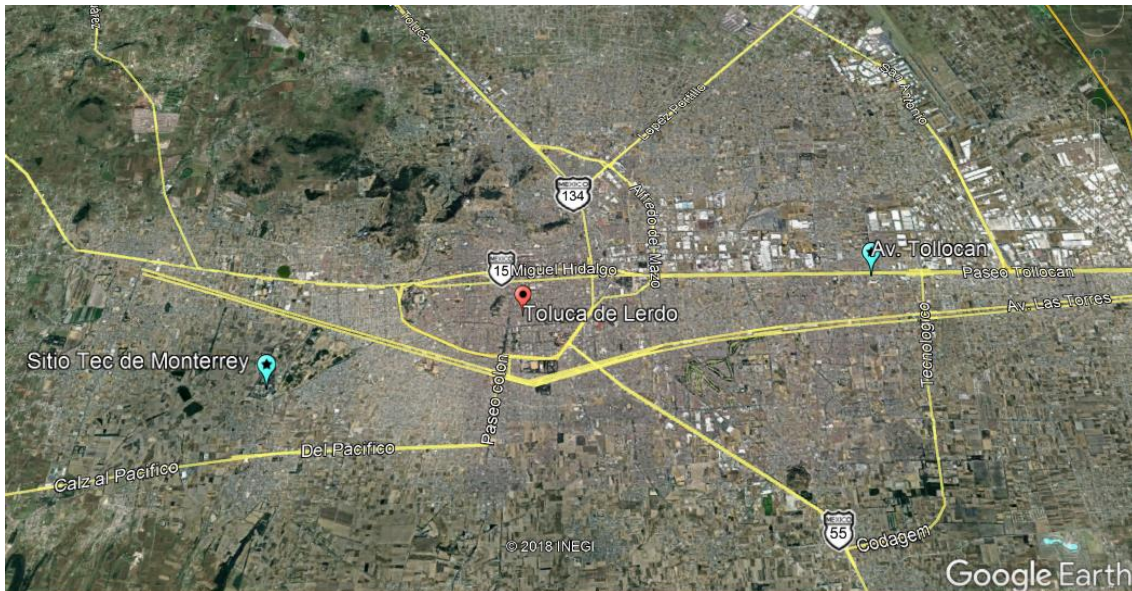


Figura 10. Imagen satelital de los sitios de muestreo (tomada de Google Earth).

La campaña de medición de contaminantes se realizó durante el periodo del 18 de febrero al 18 de marzo del 2017 en dos sitios de la Ciudad de Toluca, el primero en avenida Paseo de Toluca y el segundo en el Campus del Tecnológico de Monterrey.

4.1.1 AVENIDA PASEO DE TOLLOCAN

El sitio de muestreo Paseo de Tollocan se ubica a una Latitud de 19°17'N y una Longitud 99°35'O (Figura 11). Es una de las principales avenidas que rodean a la ciudad, por lo que se considera una vía primaria, la cual tiene conexiones con las salidas a la Ciudad de México, Atlacomulco, Tenango del Valle y Morelia. Regularmente hay concurrencia de tránsito por lo que la vialidad adquiere aún más significado en los flujos de transporte tanto público como privado, se registran usualmente periodos largos de tiempo con circulación lenta y congestionamiento (Hoyos, 2010). En este sitio de muestreo se instaló el laboratorio móvil del Centro de Ciencias de la Atmósfera (Figura 11 y 12).

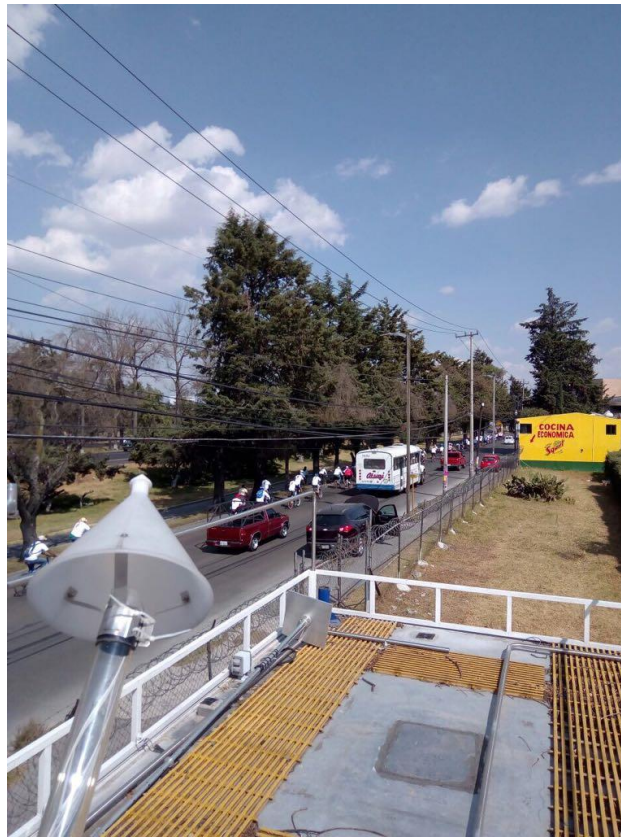


Figura 11. Imagen del sitio de muestreo en Avenida Tollocan.




Figura 12. Imagen de la unidad móvil en el sitio de muestreo de Avenida Tollocan (Tomada de Google Street).

4.1.2 CAMPUS DEL TECNOLÓGICO DE MONTERREY



Figura 13. Imagen del Sitio de muestreo ubicado en el Campus del Tecnológico de Monterrey.

El Campus del Tecnológico de Monterrey está ubicado a una latitud de 19°16'N y una longitud de 99°42'O, en la Ciudad de Toluca. El área de muestreo se encuentra principalmente rodeada de edificios académicos y una amplia zona



boscosa (Figura 13). Está retirada de la zona conurbada, en donde no existe un flujo constante de automóviles y/o autobuses, por lo que hay pocas emisiones de actividades antropogénicas.

4.2 DISEÑO DE CAMPAÑA

La campaña de mediciones tuvo como objetivo recolectar partículas atmosféricas en dos diferentes sitios de muestreo en la ciudad de Toluca durante aproximadamente un mes, utilizando impactadores de partículas atmosféricas MiniVol™ con cabezales de 2.5 μm y sustratos de teflón (politetrafluoroetileno) con diámetro de 47 mm y un tamaño de poro de 2 μm con anillo de soporte.

Se tomaron alrededor de 30 muestras en cada sitio, con un tiempo de muestreo de 24 h para cada una de ellos, las cuales una vez recolectadas se guardaron en refrigeración para su posterior análisis mediante cromatografía de intercambio iónico y poder realizar una caracterización química enfocada a determinar la concentración de los principales iones inorgánicos solubles en agua (SO_4^{2-} , NO_3^- , K^+ , NH_4^+ , Na^+).

4.3 EQUIPO DE MUESTREO

El MiniVol™ es un dispositivo de muestreo atmosférico portátil (Figura 14), que puede ser programado cada 24 horas o por semana para recolectar partículas atmosféricas a través de la succión del aire del ambiente con un flujo constante (5 Lm^{-3}) y clasificarlas por medio de los diferentes cabezales que se le acoplan (PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$). En éste, inicialmente el aire es forzado a pasar a través de una rejilla (1), con la finalidad de evitar el ingreso de insectos y/o partículas de tamaño considerable que puedan tapar el sistema. Posteriormente, el aire pasa a un cabezal PM_{10} (2), en el cual las partículas mayores a 10 μm se depositan en un plato de impactación, mientras, las menores siguen la línea de flujo (3) y pasan al cabezal $\text{PM}_{2.5}$. De igual manera, las partículas mayores a 2.5 μm quedan retenidas en el plato de impactación (4), mientras, que las menores siguen la línea de flujo y son atrapadas en el filtro (5), logrando almacenar las partículas $\text{PM}_{2.5}$.

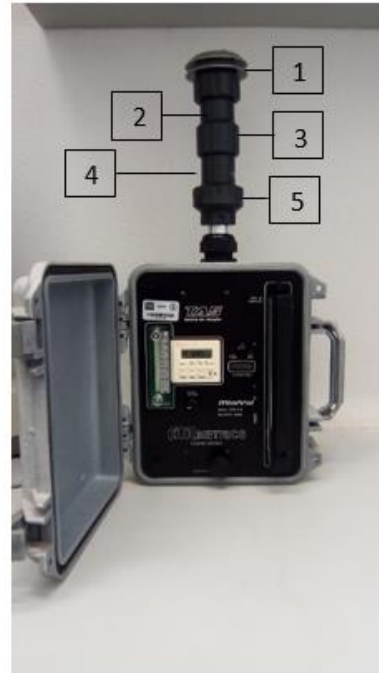
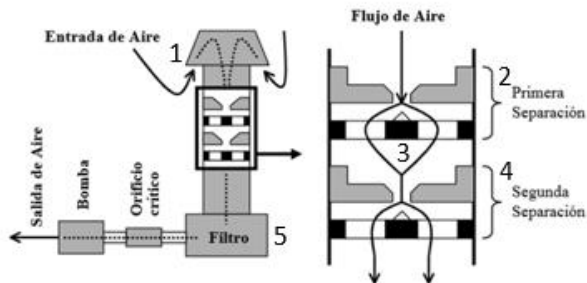


Figura 14. Diagrama del flujo del aire en el MiniVol. (1) Rejilla, (2) Cabezal PM₁₀, (3) Flujo, (4) Cabezal PM_{2.5}, (5) Filtro (MiniVol TAS).

Con la finalidad de asegurarnos de que los Minivol trabajarán con un flujo exacto durante la campaña de medición se calibraron los instrumentos en cada uno de los sitios de muestreo, dado que el flujo puede variar con la presión y temperatura. Estas calibraciones se realizaron con el Gilibrator 2 (Calibration System Sensidyne), el cual es un estándar primario del flujo volumétrico. Éste se conectó a cada uno de los equipos utilizados y se realizaron 10 mediciones del flujo volumétrico, hasta obtener un flujo promedio de 5 Lm⁻³, que es el flujo óptimo para que ocurra la separación de partículas en los cabezales.

4.4 METODOLOGÍA

Para garantizar que los filtros a usar estuvieran libres de impurezas, se realizó un tratamiento previo. Éste consistió en lavar con agua desionizada por ambos lados los filtros y colocarlos en una campana de flujo laminar, para secarlos y evitar la deposición de partículas. Posteriormente, fueron colocados en una cámara de acondicionamiento durante 24 horas con el propósito de tener condiciones constantes (Temperatura y Humedad) antes de ser pesados, finalmente se colocaron en cajas de Petri, las cuales se sellaron con parafilm, para evitar que se contaminaran y pudieran ser transportados.

Después que los filtros son utilizados para recolectar las partículas, éstos son nuevamente colocados en cajas Petri y sellados con parafilm, una vez en el laboratorio los filtros se sometieron de nuevo a la cámara de acondicionamiento durante 24 horas con la finalidad de repetir las condiciones de pesaje inicial y poder determinar con exactitud la masa de partículas recolectadas.

4.5 ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

Para determinar la concentración total ($\mu\text{g m}^{-3}$) de las partículas menores a $2.5 \mu\text{m}$ recolectadas (Ecuación 43), se realizó un análisis gravimétrico (masa inicial del filtro de teflón y masa final del filtro con las partículas) y se determinaron los flujos de alimentación de aire y el tiempo de funcionamiento del Minivol.

$$[PM_{2.5}] = \frac{\text{masa final} - \text{masa inicial}}{\text{Flujo de alimentación} \times \text{el tiempo de funcionamiento.}} \quad (\text{Ecuación 43})$$

4.6 EXTRACCIÓN DE LAS MUESTRAS

Una vez que se realizó el análisis gravimétrico, los filtros se cortaron y se introdujeron en frascos de 30 mL de Nalgene de polietileno de densidad alta (HDPE), adicionándoles 10 mL de agua desionizada. Para generar la desorción de las partículas del filtro y lograr una mayor extracción, se aumentó el área de contacto, sometiendo los frascos con los filtros a un baño sónico (Elmasonic S 60) durante 1 hora, a una temperatura menor a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Posterior a este paso, se agitaron los frascos durante 6 horas a 350 rpm en un agitador (GFL 3005 Analogue Orbital Shaker 3005). Finalizado el proceso de extracción, las muestras se filtraron a través de acrodiscos de 13 mm de diámetro y un tamaño de poro de $0.2 \mu\text{m}$, para evitar que partículas queden en la solución y ocasionen un tapón en la columna cromatográfica o la tubería. Las muestras se conservaron a una temperatura menor a $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ antes de ser analizadas.

4.7 ANÁLISIS QUÍMICO

El análisis químico se realizó con la finalidad de determinar la concentración de algunos iones inorgánicos solubles en agua (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , K^+ , NH_4^+ , Na^+) en las muestras recolectadas y en los blancos utilizando el método reportado por Chow y Watson, 1999.

Para la determinación de los iones inorgánicos se utilizó un cromatógrafo de iones (Dionex ICS-1500) con detector de conductividad y bomba isocrática, en la tabla 2 se resumen las condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis de cationes y aniones.

Tabla 2. Condiciones cromatográficas utilizadas en el análisis químico.

	ANIONES	CATIONES
DETECTOR	Celda de conductividad	Celda de conductividad
COLUMNA	Dionex IonPac AS23 (4 X 250 mm) Grupo funcional del empaque: Alquil amonio cuaternario	Dionex IonPac CS12A (4 X 250 mm) Grupo funcional del empaque: Ácido fosfónico/Carboxilo
PRE-COLUMNA	AG23 (4 X 50 mm)	CG12A(4 X 25 mm)
SUPRESOR	ASRS 300 (4 mm)	CSRS 300 (4 mm)
FASE MÓVIL	Solución de carbonatos (Na ₂ CO ₃ 0.045 mM-NaHCO ₃ 0.008 mM)	Ácido metansulfónico 20 mM
VOL. INYECCIÓN	1 mL	1 mL
LOOP	500 µL	500 µL
FLUJO	1 mL min ⁻¹	1 mL min ⁻¹
TEMP. COLUMNA	30 °C	30 °C
PRESIÓN	1780 psi	1065 psi
TIEMPO DE ANÁLISIS	23 min	16 min

Las fases móviles que se utilizaron se prepararon a partir de los siguientes estándares: para cationes ácido metansulfónico 99 % y para aniones una solución de Na₂CO₃ 4.5 mM - NaHCO₃ 0.8 mM (Thermo™ Dionex™ AS23). La solución de cationes se preparó tomando 1.25 mL de ácido matansulfónico y para la de aniones se tomó 10 mL del estándar AS23 y se llevaron a un volumen final de 1 L en ambos casos.

Una vez preparadas las fases móviles, se filtraron cada una a través de una membrana de nylon con un diámetro de poro de 0.45 µm (Millipore HNWP04700), con el objetivo de eliminar las partículas presentes que pudieran ocasionar algún error durante el análisis químico. Posteriormente, ambas fases se desgasificaron durante 30 minutos, para eliminar las burbujas de aire que pudieran ocasionar caídas de presión y finalmente se colocaron en la posición del eluyente en el sistema cromatográfico.

Cabe mencionar que después de cada análisis químico tanto para cationes como para aniones, se limpió la columna cromatográfica utilizando la correspondiente fase móvil, concentrada 5 veces como marca el fabricante, es

decir, utilizando ácido metansulfónico 100 mM y una solución de Na_2CO_3 0.225 mM - NaHCO_3 0.04 mM.

4.8 VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

4.8.1 CURVA DE CALIBRACIÓN

Para realizar la curva de calibración se utilizaron los siguientes estándares: Thermo Scientific™ Dionex™ Seven Anion Standar II, mezcla de 7 aniones (20 mg L⁻¹ para F⁻, 100 mg L⁻¹ para Cl⁻, 100 mg L⁻¹ para NO₂⁻, 100 mg L⁻¹ para Br⁻, 100 mg L⁻¹ para NO₃⁻, 200 mg L⁻¹ para PO₄⁻³ y 100 mg L⁻¹ para SO₄²⁻) y Thermo Scientific™ Dionex™ Six Cation-II Standard, mezcla de 6 cationes (50 mg L⁻¹ para Li⁺, 200 mg L⁻¹ para Na⁺, 250 mg L⁻¹ para NH₄⁺, 500 mg L⁻¹ para K⁺, 250 mg L⁻¹ para Mg²⁺ y 500 mg L⁻¹ para Ca²⁺).

A continuación, se reportan los tiempos de retención para los aniones (Figura 15) y para los cationes (Figura 16), visibles en los cromatogramas del análisis de los estándares utilizados.

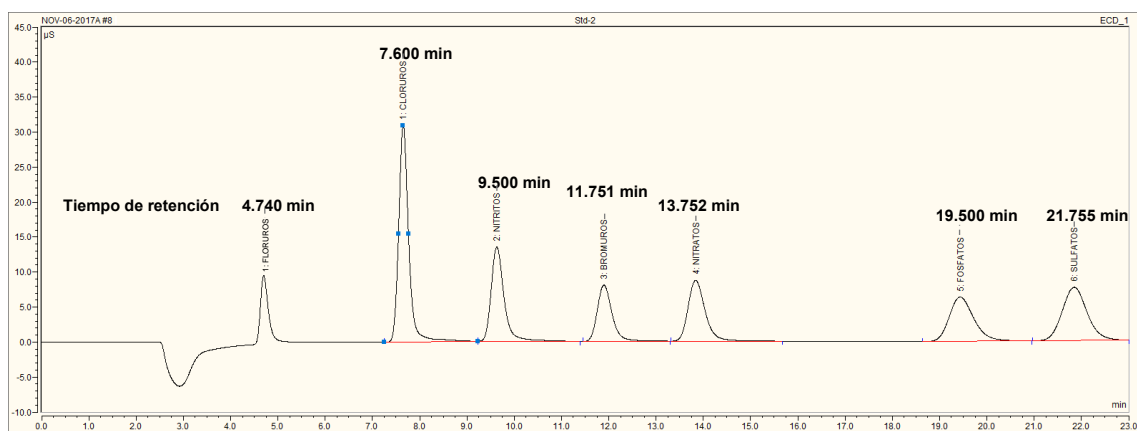


Figura 15. Tiempos de retención para el análisis químico de aniones.

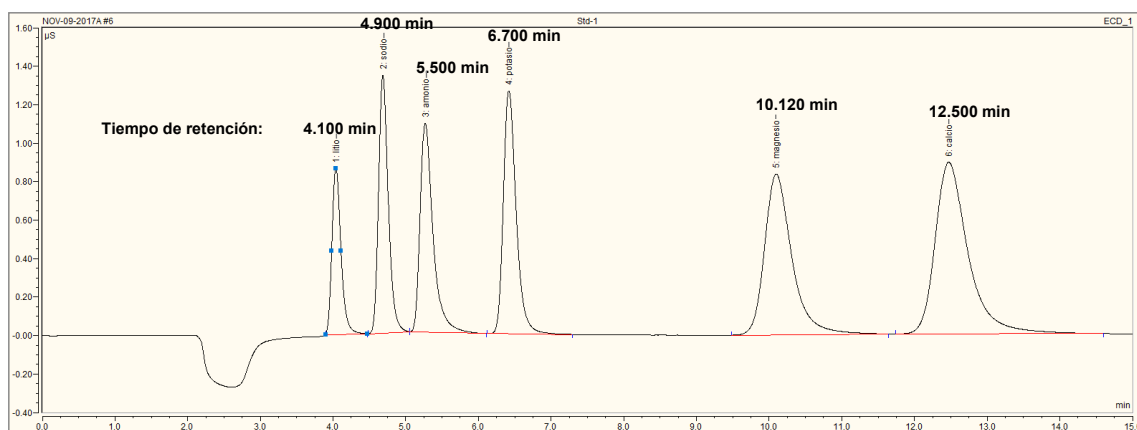


Figura 16. Tiempos de retención para el análisis químico de cationes.

La curva de calibración se realizó por triplicado, en donde se graficó el área bajo la curva obtenida del equipo cromatográfico contra las concentraciones de los estándares usados para cada uno de los iones de interés para el análisis (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , K^+ , NH_4^+ , Na^+). En las tablas 3 y 4 se reportan el nivel de concentración para cada ion en los diferentes estándares utilizados.

Tabla 3. Concentración real de los cationes en la curva de calibración.

Catión	Estándar 0 [mg L ⁻¹]	Estándar 1 [mg L ⁻¹]	Estándar 2 [mg L ⁻¹]	Estándar 3 [mg L ⁻¹]	Estándar 4 [mg L ⁻¹]	Estándar 5 [mg L ⁻¹]	Estándar 6 [mg L ⁻¹]	Estándar 7 [mg L ⁻¹]
Na⁺	0.0161	0.0322	0.0643	0.1608	0.4020	0.8040	1.6080	3.2160
NH₄⁺	0.0200	0.0400	0.0800	0.2000	0.5000	1.0000	2.0000	4.0000
K⁺	0.0402	0.0803	0.1606	0.4016	1.0040	2.0080	4.0160	8.0320

Tabla 4. Concentración real de los aniones para la curva de calibración.

Anión	Estándar 0 [mg L ⁻¹]	Estándar 1 [mg L ⁻¹]	Estándar 2 [mg L ⁻¹]	Estándar 3 [mg L ⁻¹]	Estándar 4 [mg L ⁻¹]	Estándar 5 [mg L ⁻¹]	Estándar 6 [mg L ⁻¹]	Estándar 7 [mg L ⁻¹]
Cl⁻	0.0510	0.102	0.2040	0.5100	1.0200	2.0400	4.0800	8.1600
NO₃⁻	0.0494	0.0989	0.1978	0.4945	0.9890	1.9780	3.9560	7.9120
SO₄²⁻	0.0491	0.0982	0.1964	0.4910	0.9820	1.9640	3.9280	7.8560

4.8.2 LINEALIDAD DEL SISTEMA

La linealidad del sistema se determinó por medio de una regresión simple, la ordenada al origen (b_0), la pendiente de la recta (m), el coeficiente de correlación (r) y el coeficiente de determinación (r^2). Estos parámetros se evaluaron acorde al criterio $b \approx 0$; $m \neq 0$; $r \geq 0.99$; $r^2 \geq 0.98$ (ICHQ2 (R1) 2005). Con ello se determinó la ecuación de cada una de las curvas de calibración, así como el coeficiente de determinación y los intervalos de confianza para la pendiente (IC (β_1)).

4.8.3 LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

La evaluación de los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) se realizó mediante la desviación estándar de cinco blancos (S_x) y la pendiente de cada uno de los iones (m), acorde a las ecuaciones 44 y 45.

$$LD = \frac{3.3 * S_x}{m} \quad LC = \frac{10 * S_x}{m} \quad (\text{Ecuaciones 44 y 45})$$

4.8.4 PRECISIÓN

La precisión del sistema o repetibilidad se evaluó mediante el análisis de 6 réplicas del estándar cuatro para los cationes (Tabla 3) y del estándar 1 para los aniones (Tabla 4). Para cada ion se calculó la desviación estándar y el promedio para obtener el coeficiente de variación (CV).

Por otro lado, la precisión del método o reproducibilidad se evaluó mediante 6 réplicas de los estándares 4 y 1 para cationes y aniones respectivamente, dos días consecutivos, obteniendo el promedio de las réplicas (\bar{y}) y la desviación estándar (S) para obtener el CV (ecuación 46).

$$CV = \frac{S}{\bar{y}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 46})$$

4.9 CUANTIFICACIÓN DE IONES INORGÁNICOS

4.9.1 IDENTIFICACIÓN DE INTERFERENTES EN LA MUESTRA

Para la cuantificación de los iones mayoritarios fue importante identificar la presencia de interferentes en nuestro análisis, para ello se siguió la metodología de acondicionamiento, extracción y de análisis químicos a 6 filtros sin muestra y se compararon los cromatogramas de éstos contra los de las muestras.

4.9.2 CONCENTRACIÓN DE LOS IONES INORGÁNICOS SOLUBLES EN AGUA EN LAS PM_{2.5}

La cuantificación de los iones mayoritarios presentes en los dos sitios de muestreo se realizó mediante la obtención de la ecuación de la curva de calibración que tiene la forma $y = mx + b$, donde y es la respuesta del cromatógrafo ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$) y x es la concentración del ion de interés (mg L^{-1}).

Al obtener las concentraciones (mg L^{-1}) mediante las curvas de calibración de los iones de interés (SO_4^{2-} , NO_3^- , K^+ , NH_4^+ , Na^+) se pudo obtener la concentración de los iones ($[\text{ion}]_{\text{PM}_{2.5}}$) en las partículas PM_{2.5} en las unidades de $\mu\text{g m}^{-3}$, mediante la ecuación 47.

$$[ion]_{PM_{2.5}} = \frac{\text{Concentración del ion} * \text{volumen de extracción}}{\text{flujo de muestreo} * \text{tiempo de muestreo}} \quad (\text{Ecuación 47})$$

4.10 BALANCE IÓNICO

Para realizar el balance iónico se usó un método gráfico, en donde se graficó los equivalentes molares de la suma de los aniones (SO_4^{2-} y NO_3^-) vs los equivalentes molares de la suma de los cationes (Na^+ , NH_4^+ y K^+).

$$\sum v_a n_a - v_c n_c = 0 \quad (\text{Ecuación 48})$$

Despejando se tiene:

$$\sum v_a n_a = \sum v_c n_c \quad (\text{Ecuación 49})$$

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

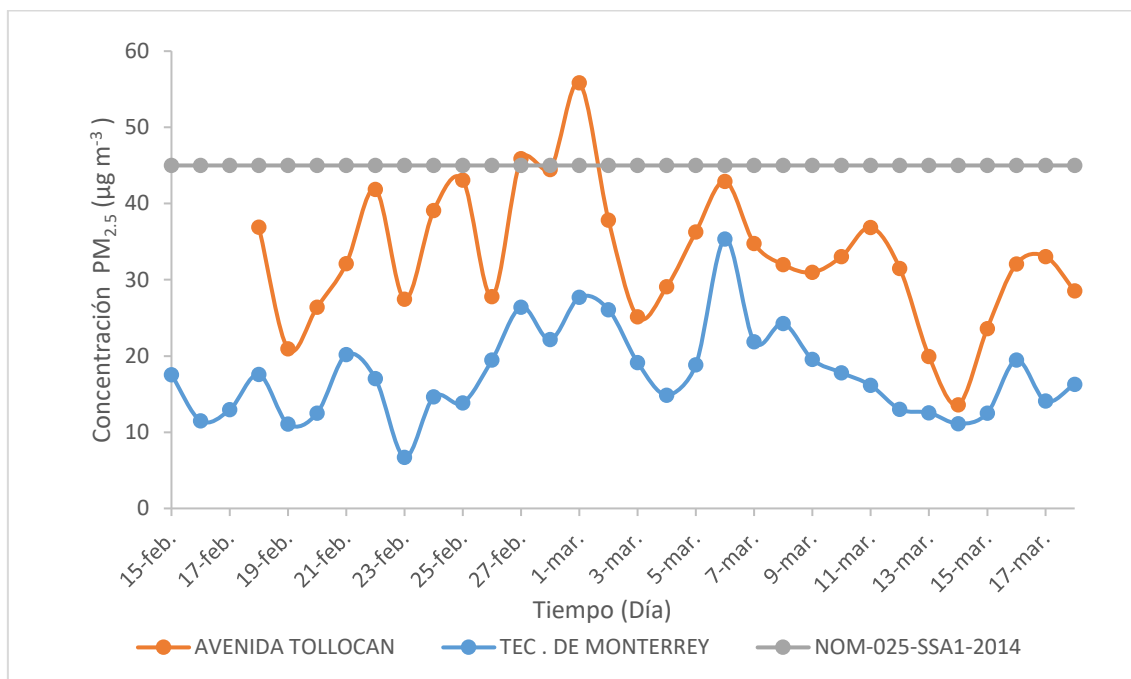
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante los meses de febrero y marzo del 2017, se realizó una campaña de medición en la Ciudad de Toluca en dos diferentes sitios de muestreo (Avenida Tollocan y Tecnológico de Monterrey), con el fin de evaluar la calidad del aire a través de la determinación de los niveles de concentración de las partículas $PM_{2.5}$ y de los iones inorgánicos solubles en agua.

5.1 ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

En la gráfica 1 se ilustran las concentraciones máxicas totales de las partículas $PM_{2.5}$ obtenidas del análisis gravimétrico en cada sitio de muestreo durante toda la campaña de medición, teniendo un máximo de $55.84 \mu\text{g m}^{-3}$ y un mínimo de $13.60 \mu\text{g m}^{-3}$ para el sitio de Tollocan y un máximo de $35.34 \mu\text{g m}^{-3}$ y un mínimo de $6.73 \mu\text{g m}^{-3}$ para el Tecnológico de Monterrey. Los dos sitios de muestreo presentan un comportamiento muy similar, sin embargo, la diferencia principal radica en que existe una mayor concentración (casi el doble) de partículas suspendidas $PM_{2.5}$ en Tollocan que en el Tecnológico de Monterrey, incluso se llega a rebasar la Norma-025-SSA1-2014 los días 27 de febrero y 1 de marzo, siendo este último día la concentración máxima de todo el periodo de muestreo, lo que coincide con el reporte mensual de ZMVT, como el día con más riesgo a la salud (ZMVT, 2017), aunque las concentraciones presentes durante todo el período no rebasan la norma, persiste un riesgo considerable en la salud pública según la literatura científica y los reportes técnicos (WHO, 2013; Kim *et al.*, 2015; ZMVT, 2017).

La diferencia en la concentración de las partículas $PM_{2.5}$ entre la Avenida Tollocan y el Tecnológico de Monterrey se asocia principalmente al flujo vehicular que transita en los dos sitios, dado que el flujo puede contribuir mayormente en el aumento de la concentración de la partículas $PM_{2.5}$, debido a que en la combustión de los motores de los vehículos (automóviles, autobuses, motocicletas, etc.) se originan gases y partículas primarias como SO_2 , NO_x , hollín y compuestos aromáticos policíclicos (HAP), que forman parte de las partículas $PM_{2.5}$.



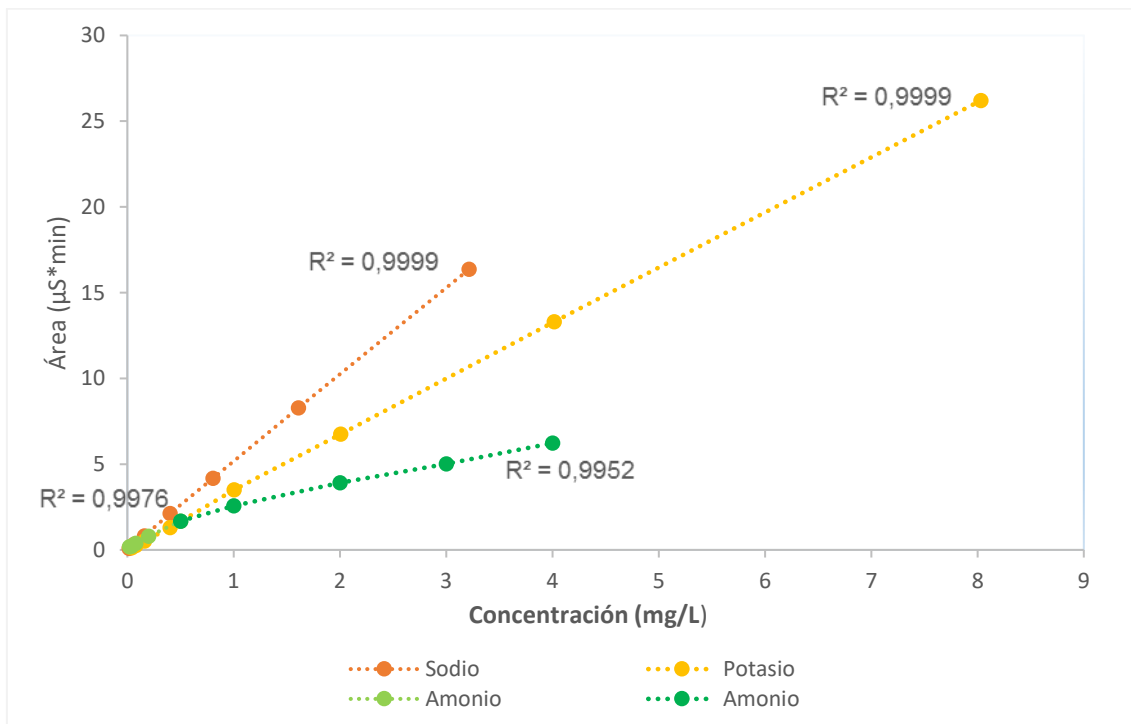
Gráfica 1. Partículas suspendidas PM_{2.5} durante la campaña.

5.2 VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO

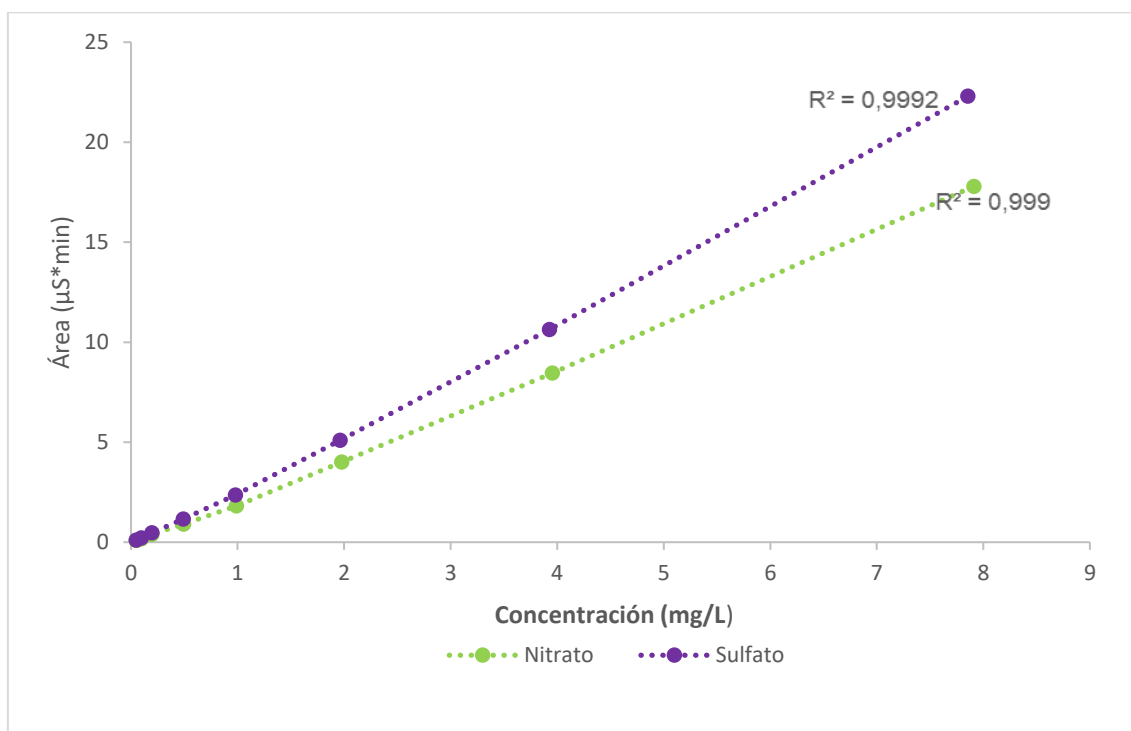
La validación de un método analítico es el proceso por el cual se establece, mediante estudios de laboratorio, que las características de desempeño del método cumplen con los requisitos para las aplicaciones analíticas previstas (ICHQ2 (R1), 2005). En este trabajo se evaluaron diferentes parámetros, como linealidad del sistema, la precisión y los límites de detección y cuantificación.

5.2.1 LINEALIDAD DEL SISTEMA

Con la finalidad de comprobar que la señal es lineal dentro del intervalo de trabajo para la cuantificación de los iones, se evaluó la linealidad del sistema, considerando algunos parámetros estadísticos acorde al Manual de Validación de la International Committee of Harmonization (ICHQ2 (R1), 2005). Los resultados y las curvas de calibración se presentan en las tablas 5 – 6 y gráficas 2 – 3, respectivamente.



Gráfica 2. Curvas de calibración de cationes.



Gráfica 3. Curvas de calibración de aniones.

En nuestro caso, el intervalo lineal se ajusta al modelo matemático $y = mx + b$, en donde la pendiente (m) es mayor a cero, lo cual nos indica que nuestro detector es sensible a los cambios de concentración; con el coeficiente de determinación (r^2) mayor a 0.98 se demostró que existe una relación lineal entre la señal y las concentraciones establecidas afirmándolo con el coeficiente de correlación (r) mayor a 0.98 y el intervalo de confianza (β) diferente de cero (ICHQ2 (R1) 2005). De acuerdo con ello, el intervalo de trabajo para cada uno de los iones se encuentra conforme a los criterios de aceptación, lo que asegura la confiabilidad del sistema.

Tabla 5. Resumen del análisis de regresión lineal simple para la evaluación de la linealidad del sistema para aniones.

Estadística	NO₃⁻	SO₄²⁻
Intervalo de trabajo (mg L⁻¹)	7.980 – 0.0998	7.856 – 0.0491
Pendiente (m)	2.250	2.839
Ordenada al origen (b₀)	-0.021	-0.233
Coefficiente de cuantificación (r)	0.999	0.999
Coefficiente de determinación (r²)	0.999	0.999
IC(β)	2.179 – 2.320	2.763 – 2.915

Tabla 6. Resumen del análisis de regresión lineal simple para la evaluación de la linealidad del sistema para cationes.

Estadística	Na⁺	NH₄⁺	K⁺
Intervalo de trabajo (mg L⁻¹)	0.016 – 3.216	0.020 – 0.500 1.000 – 4.000	0.0402 – 8.032
Pendiente (m)	5.094	3.133 1.272	3.268
Ordenada al origen (b)	0.029	0.120 1.20	0.067
Coefficiente de cuantificación (r)	0.999	0.998 0.995	0.999
Coefficiente de determinación (r²)	0.999	0.998 0.995	0.999
IC(β)	5.057 – 5.132	4.0 – 4.1 1.4 – 1.7	3.230 – 3.305

5.2.2 PRECISIÓN

Tanto la precisión del sistema como del método cromatográfico se expresaron mediante los coeficientes de variación calculados usando la ecuación 46. Los parámetros que se evaluaron fueron la repetibilidad y reproducibilidad por medio de dos experimentos diferentes.

La repetibilidad se evaluó mediante el cálculo del CV de la medición por triplicado de la solución 4 (Tabla 3) para cationes y para aniones de la solución 1 (Tabla 4), los resultados se muestran en las tablas 7 y 8, en donde podemos observar que nuestros valores de CV son menores al 4 % lo que indica que nuestros datos tienen concordancia entre sí en condiciones similares un mismo día, por lo que nuestro sistema es preciso.

Tabla 7. Evaluación de la precisión del sistema y del método cromatográfico para aniones.

Parámetro	NO₃⁻	SO₄²⁻
Repetibilidad	0.28	0.27
Reproducibilidad	2.54	0.21

Tabla 8. Evaluación de la precisión del sistema y del método cromatográfico para cationes.

Parámetro	Na⁺	NH₄⁺	K⁺
Repetibilidad	1.15	0.95	0.96
Reproducibilidad	1.67	1.91	1.77

La reproducibilidad se evaluó mediante el CV del resultado de los datos obtenidos durante dos días, a través de la medición de 6 réplicas de la solución 4 para cationes y de la solución 1 para aniones. Los resultados se muestran en las tablas 7 y 8, donde podemos observar que nuestros datos indican que el CV es menor al 4 %, por lo tanto, nuestros datos tienen una concordancia aceptable en días diferentes con condiciones similares, es decir, nuestro método es preciso.

5.2.3 LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

Para obtener los valores mínimos de detección y cuantificación para el análisis de los iones inorgánicos solubles en agua presentes en las muestras, se calcularon los LD y LC con las ecuaciones 44 y 45 de la sección de metodología y se reportan en las tablas 9 y 10.

Con base en los valores obtenidos, podemos observar que nuestro sistema cromatográfico puede detectar concentraciones alrededor de 0.001 mg L⁻¹, lo que refleja la capacidad del sistema en detectar concentraciones muy pequeñas. Por otro lado, los valores de LC muestran que nuestro método es capaz de cuantificar concentraciones del orden de 0.01 mg L⁻¹ de forma confiable.

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

Parámetro	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Límite de detección (mg L ⁻¹)	0.0111	0.0088
Límite de cuantificación (mg L ⁻¹)	0.0336	0.0266

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

Parámetro	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺
Límite de detección (mg L ⁻¹)	0.0049	0.0196 0.0080	0.0076
Límite de cuantificación (mg L ⁻¹)	0.0148	0.0594 0.0241	0.0231

5.3 CUANTIFICACIÓN DE IONES INORGÁNICOS.

La cuantificación de los iones inorgánicos solubles en agua se realizó por medio de la técnica de cromatografía de intercambio iónico, usando una curva de calibración para cada ion cuantificable.

5.3.1 IDENTIFICACIÓN DE INTERFERENTES EN LA MUESTRA

Basados en esta metodología se analizaron los blancos para identificar posibles interferencias en el análisis. Al comparar los cromatogramas de los blancos y los cromatogramas de las muestras se aprecia que no existen

interferencias significativas en el análisis químico de aniones (Figuras 17 y 18) y cationes (Figuras 19 y 20).

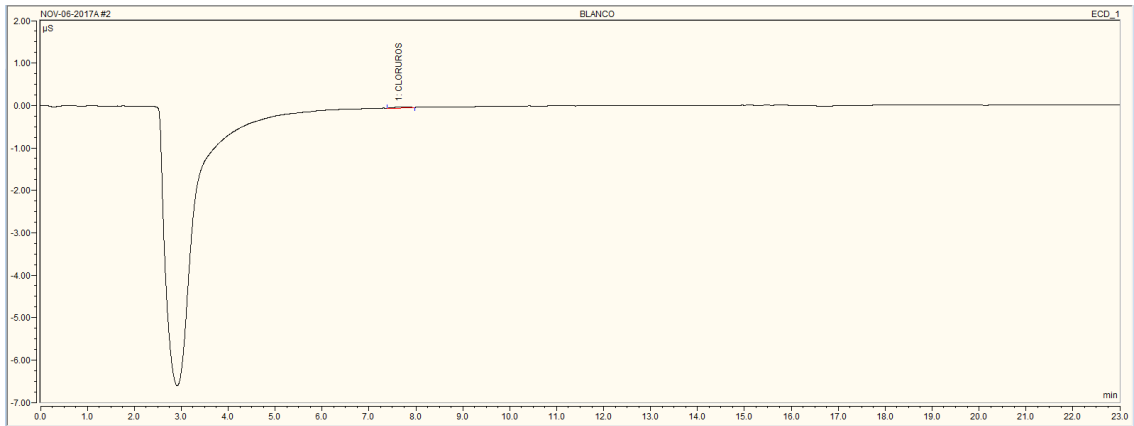


Figura 17. Cromatograma del Blanco en el análisis químico de aniones.

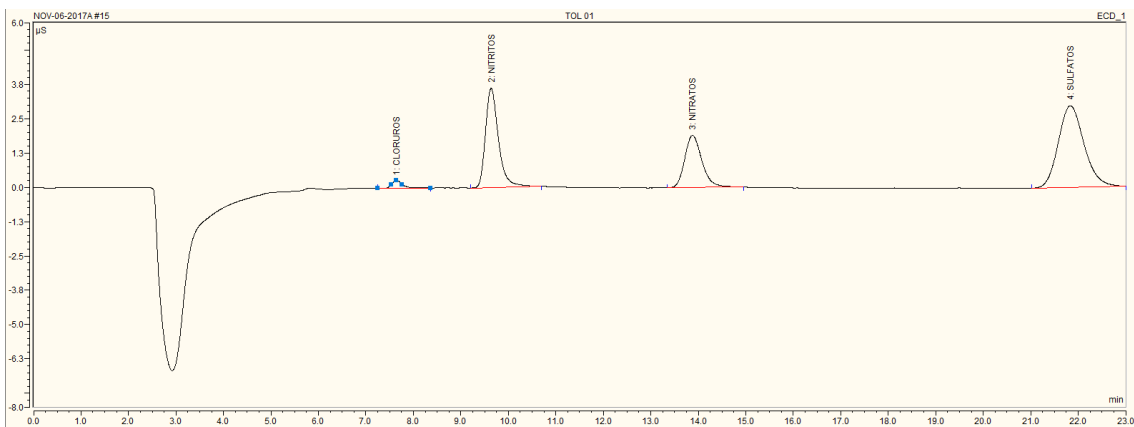


Figura 18. Cromatograma de una muestra en el análisis químico de aniones.

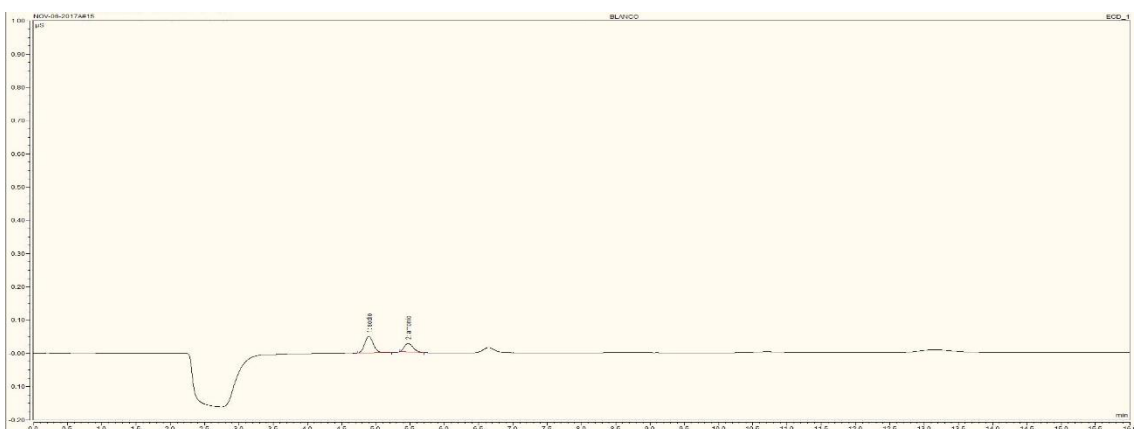


Figura 19. Cromatograma del Blanco en el análisis químico de cationes.

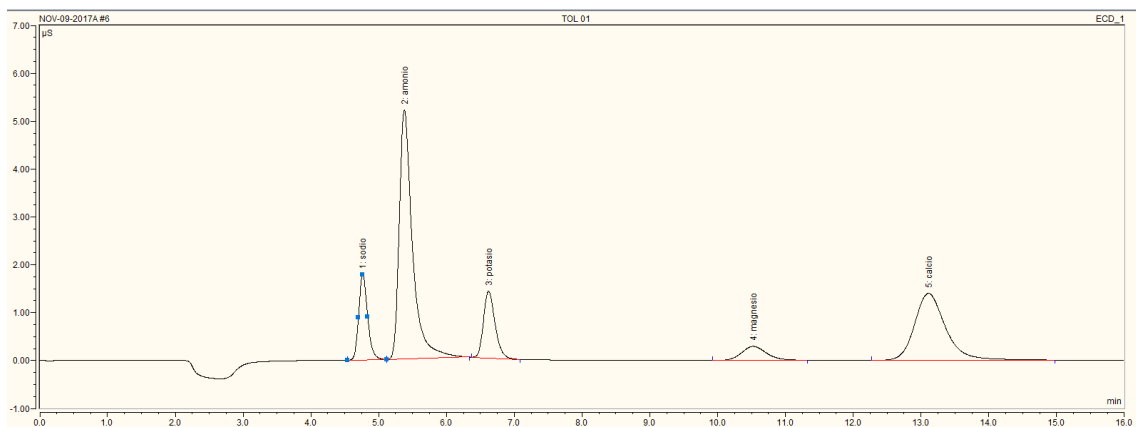


Figura 20. Cromatograma de una muestra en el análisis químico de cationes.

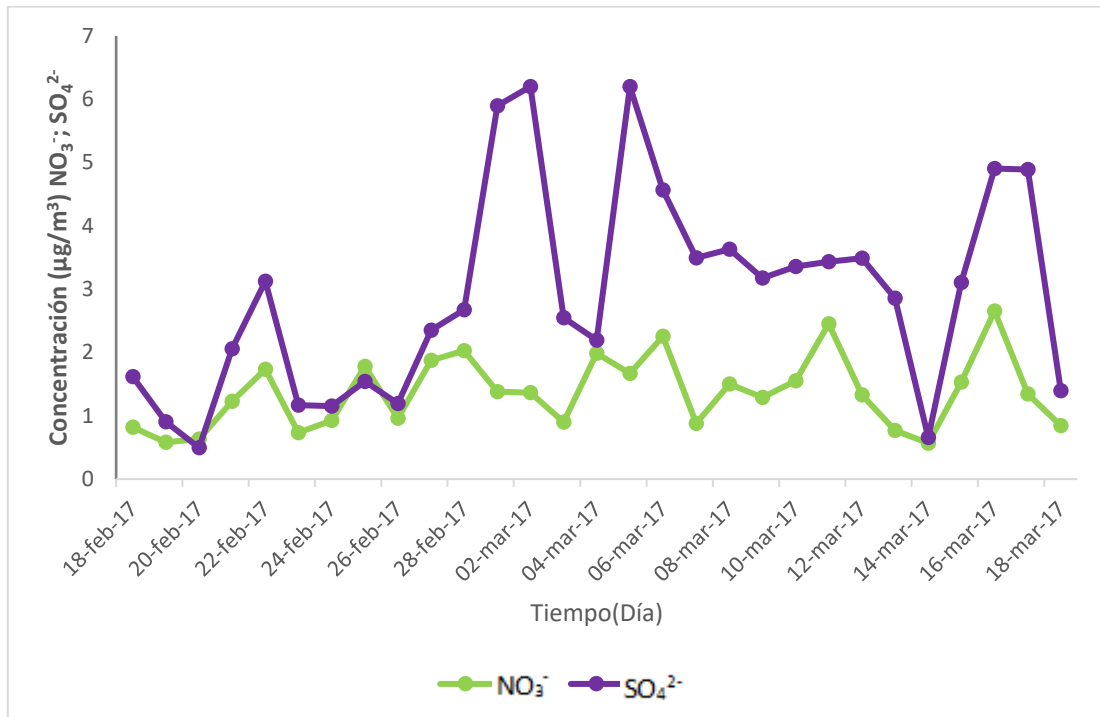
5.3.2 CONCENTRACIÓN DE LOS IONES INORGÁNICOS SOLUBLES EN AGUA EN LAS PM_{2.5}

Con las concentraciones obtenidas (mg L^{-1}) de los iones cuantificados (SO_4^{2-} , NO_3^- , K^+ , NH_4^+ , Na^+) se obtuvieron los niveles de concentración en las partículas PM_{2.5} ($\mu\text{g m}^{-3}$). A partir de estas concentraciones se realizó una serie de tiempo de los días de la campaña de muestreo con la finalidad de observar el comportamiento de los iones.

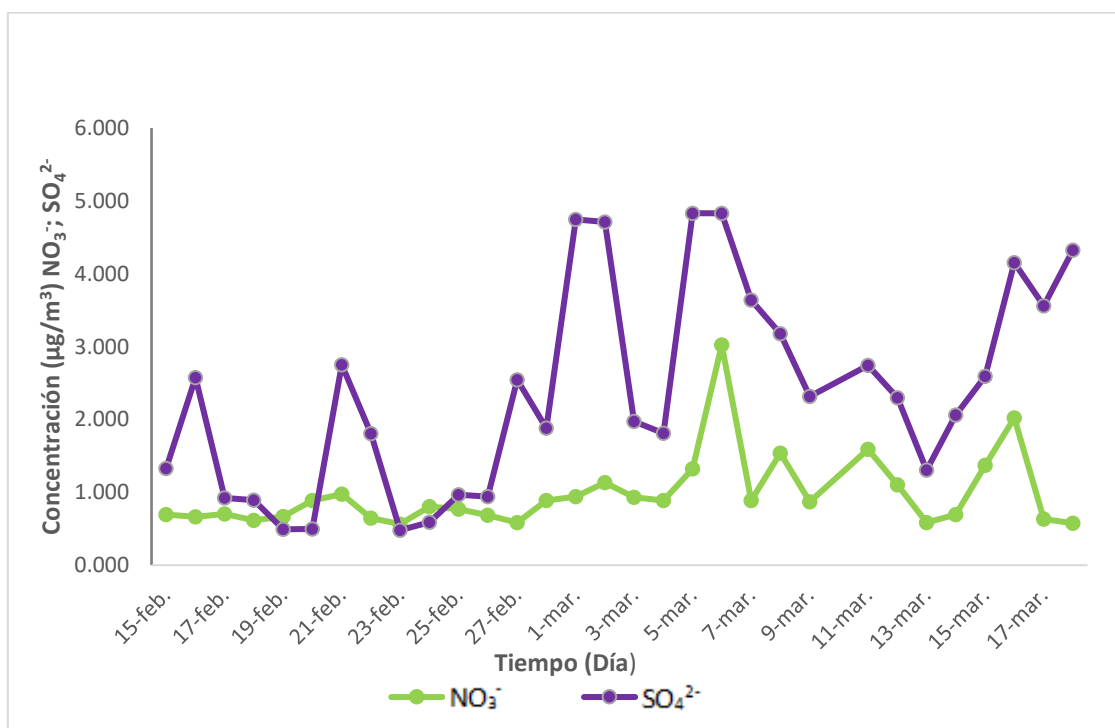
En las gráficas 4 y 5 se presentan las concentraciones promedio de los aniones (NO_3^- y SO_4^{2-}) presentes en las PM_{2.5} durante todos los días de la campaña en Tollocan y en el Tecnológico de Monterrey, teniendo como anión mayoritario el SO_4^{2-} , los máximos de concentración se alcanzan los días 1, 2 y 5 de marzo en Tollocan con una concentración de 5.90, 6.20 y 6.20 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente; en comparación con los máximos alcanzados en el Tecnológico de Monterrey los días 1, 2, 5, 6, 16 y 18 de marzo con 4.75, 4.71, 4.83, 4.83 y 4.15 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Por otro lado, el ion minoritario fue el ion NO_3^- el cual tuvo una concentración máxima de 3.02 $\mu\text{g m}^{-3}$ el día 6 de marzo en el sitio del Tecnológico de Monterrey y un máximo de 2.66 $\mu\text{g m}^{-3}$ en Avenida Tollocan.

La presencia de SO_4^{2-} y NO_3^- en la atmósfera pueden provenir de diversas fuentes antropogénicas ya sean de fuentes de área, móviles o fijas (INE-SEMARNAT, 2011). Estos compuestos se forman principalmente a partir de la

oxidación del SO_2 y NO_x que se emite por la quema de combustibles fósiles, sin embargo, éstos en presencia de agentes oxidantes como el agua o el ozono pueden generar especies como H_2SO_4 o HNO_3 , los cuales a su vez pueden sufrir procesos de nucleación y generar partículas como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NH_4NO_3 entre otros (Seinfeld y Pandis, 2006).



Gráfica 4. Concentración de aniones durante el mes de la campaña en la Avenida Tollocan.

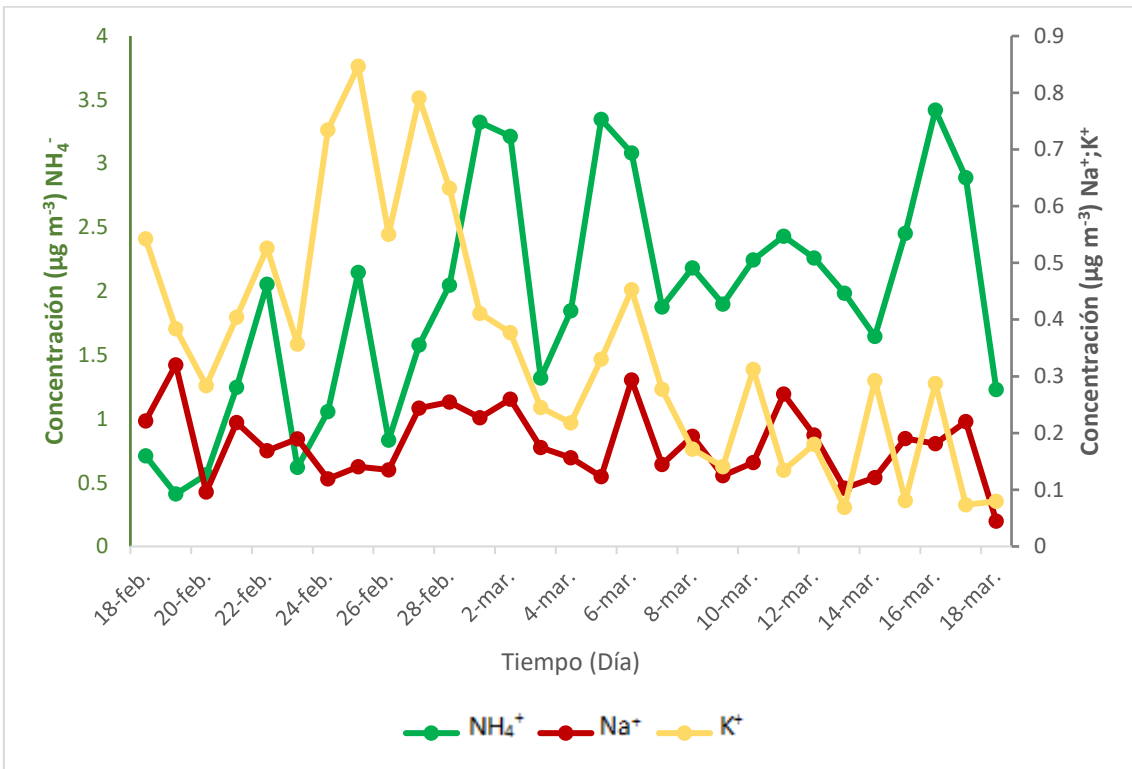


Gráfica 5. Concentración de aniones durante la campaña en el Campus Tecnológico de Monterrey.

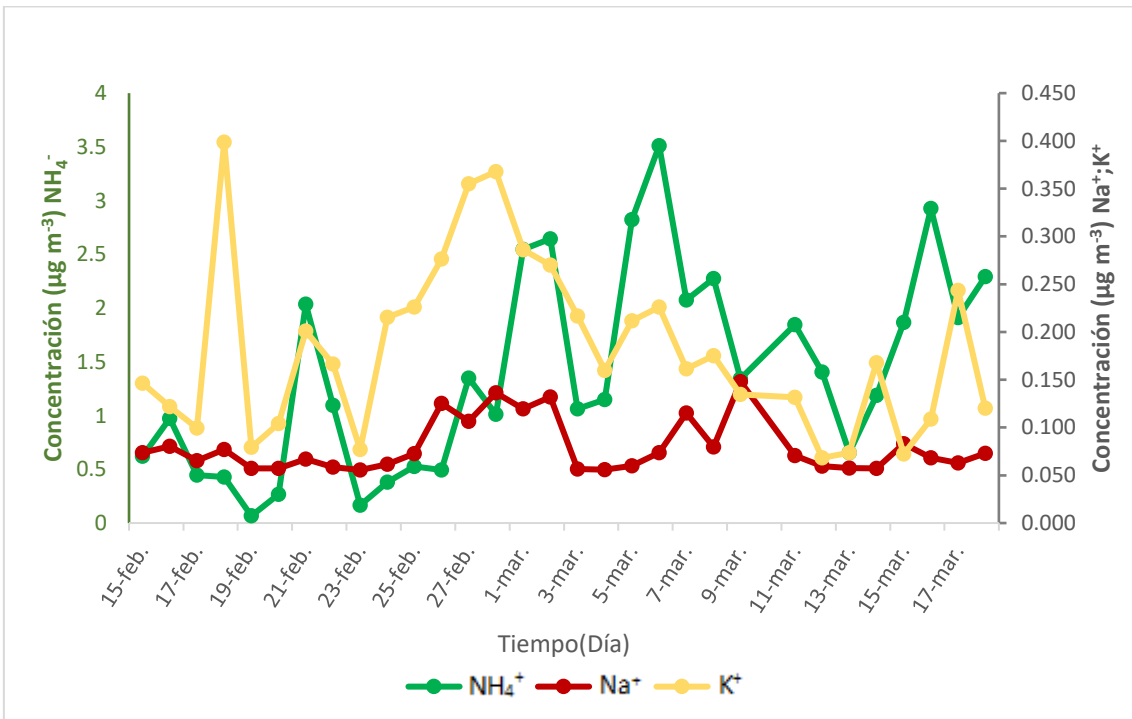
En las gráficas 6 y 7 se muestran las concentraciones promedio de los cationes (NH_4^+ , Na^+ y K^+) presentes en las $\text{PM}_{2.5}$ recolectadas durante todos los días de la campaña en Tollocan y en el Tecnológico de Monterrey, encontrándose como catión mayoritario al NH_4^+ , alcanzando un máximo los días 1, 2, 5, 6 y 16 de marzo con concentraciones de 3.31, 3.21, 3.36, 3.08 y 3.42 $\mu\text{g m}^{-3}$ en Avenida Tollocan, respectivamente. Así como una concentración máxima el día 21 de febrero y el 1, 2, 5, 6, 16 y 18 de marzo para el Tecnológico de Monterrey con concentraciones de 2.03, 2.54, 2.65, 2.82, 3.51 y 2.93 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Por otra parte, el catión minoritario en Tollocan y en el Tec de Monterrey fue el Na^+ con una concentración máxima de 0.32 y 0.15 $\mu\text{g m}^{-3}$ durante el 19 de febrero y 9 de marzo, respectivamente.

El NH_4^+ presente en la atmósfera se encuentra principalmente en forma de $((\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2)$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 y NH_4NO_3 , sales que están incluidas dentro de la fracción $\text{PM}_{2.5}$ y se forman por procesos de nucleación a medida que el NH_4^+ que se acumula en la atmósfera reacciona con diferentes especies como el H_2O , SO_2 y NO_x . Estas especies son de mucha importancia ya que con el tiempo pueden afectar y/o modificar la neutralidad (pH) de la atmósfera (Seinfeld y Pandis, 2006). El NH_4^+ puede provenir de diferentes fuentes naturales y/o antropogénicas como de la volatilización de desechos de materia animal, vegetal, quema de biomasa, así como de fertilizantes usados en la agricultura y tubos de escape de fuentes móviles (Behera *et al.*, 2013).

La presencia de Na^+ y K^+ , se asocia principalmente a procesos de resuspensión de polvos de suelos erosionados, que provocan que las partículas como Na_2O y K_2O se incorporen a la atmósfera. Las especies de Na^+ y K^+ son muy comunes encontrarlas en partículas atmosféricas que provienen de lagos secos, como el de Texcoco en la Ciudad de México (Vega *et al.*, 2001, Moya *et al.*, 2003).



Gráfica 6. Concentración de cationes durante el mes de la campaña en la Avenida Tollocan.

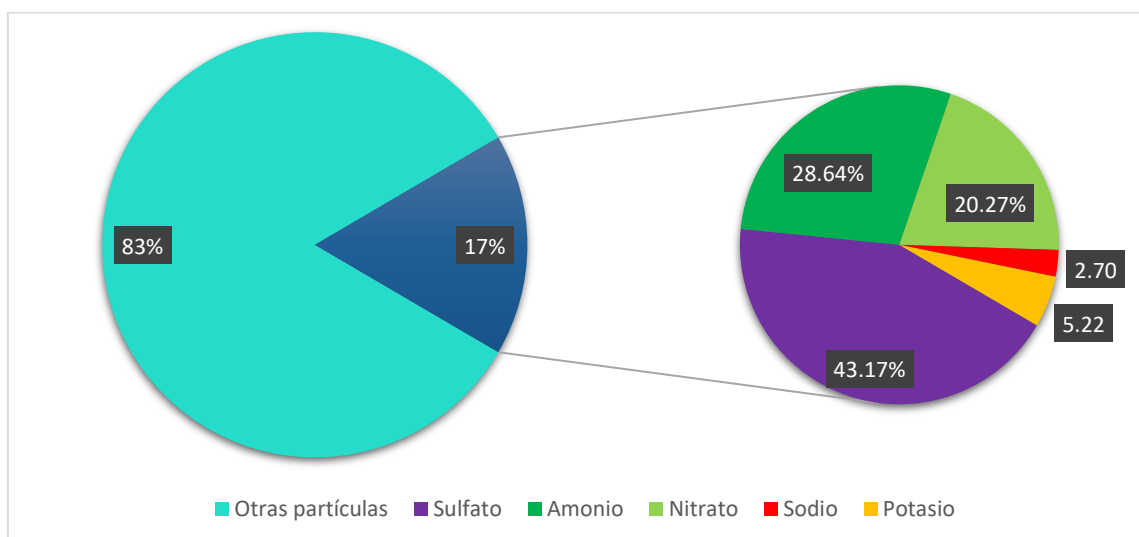


Gráfica 7. Concentración de cationes durante el mes de la campaña en el Campus Tecnológico de Monterrey.

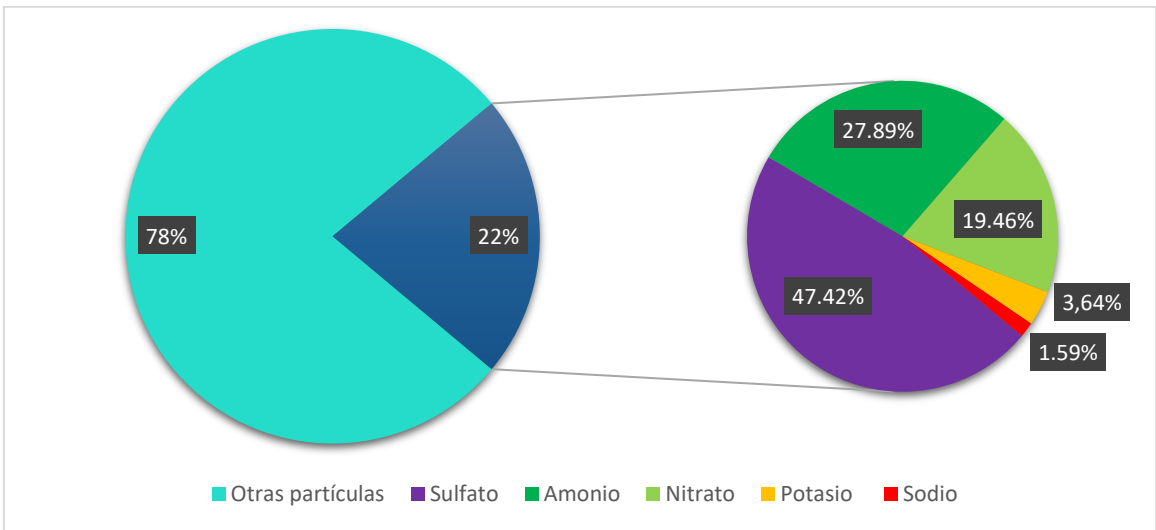
5.4 DISTRIBUCIÓN QUÍMICA DE IONES INORGÁNICOS

En las gráficas 8 y 9 se pueden observar los porcentajes de distribución de los iones inorgánicos solubles en agua con respecto a la concentración de partículas recolectadas ($PM_{2.5}$) durante toda la campaña en el sitio de Tollocan y del Tecnológico de Monterrey, en donde se puede observar que el porcentaje de distribución de los iones en el sitio de Tollocan es menor (Gráfica 8), que en el sitio del Tecnológico de Monterrey (Gráfica 9), asociado a otras partículas $PM_{2.5}$ que pueden estar presentes en el sitio de Tollocan como material orgánico y/o partículas de Carbono elemental (Seinfeld y Pandis, 2006).

En cuanto a la distribución de los iones en avenida Tollocan se observó que existe una mayor presencia de iones SO_4^{2-} , con un total de 43.17 %, seguido por los iones NH_4^+ y NO_3^- con porcentajes del 28.64 y 20.27 %. Por último, los iones minoritarios K^+ y Na^+ con un 5.22 y 2.70 %, respectivamente. En el segundo sitio (Tecnológico de Monterrey) la mayor contribución corresponde a los iones SO_4^{2-} , NH_4^+ y NO_3^- con un porcentaje del 47.42, 27.89 y 19.46 % respectivamente. En cuanto a la contribución de iones minoritarios, K^+ y Na^+ representan el 3.64 y 1.59 %. Los resultados de composición química (iones inorgánicos solubles en agua) obtenidos en el presente trabajo están en concordancia con lo reportado en la literatura científica para las partículas $PM_{2.5}$, la cual generalmente está compuesta por NH_4^+ , SO_4^{2-} y NO_3^- , que son partículas secundarias formadas por procesos de conversión gas-partícula (nucleación) y por procesos de coagulación y condensación de los vapores de las especies que se forman en las reacciones químicas (Seinfeld y Pandis, 2006).



Gráfica 8. Porcentaie de iones presentes durante la campaña en la Avenida Tollocan




Gráfica 9. Porcentaje de iones presentes durante la campaña en el Campus del Tecnológico de Monterrey.

Al observar los porcentajes de iones presentes durante la campaña (Gráficas 8 y 9), se observa que la mayor contribución al total de los iones inorgánicos cuantificados en ambos sitios es el SO_4^{2-} , el cual es un indicador de la oxidación del SO_2 de fuentes móviles tales como la quema de combustibles fósiles por parte de vehículos así como de fuentes fijas y el uso de gas LP o gas natural, estas fuentes son características de zonas residenciales y de avenidas con un flujo considerable de vehículos como sucede en nuestro sitios de muestreo.

El segundo ion dentro de la distribución en los dos sitios NH_4^+ , el cual posiblemente provenga de las fuentes aéreas que se encuentran alrededor (campos agrícolas), en donde se utilizan fertilizantes, los cuales están compuestos en su mayoría por $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NH_4NO_3 , así como de urea y de residuos animales (Behera *et al.*, 2013).

El NO_3^- , ion que contribuye en tercer lugar en los dos sitios de muestreo, puede provenir de procesos de combustión que a temperaturas altas forman óxidos de nitrógeno que tienen un olor desagradable y que a su vez por procesos de oxidación forman nitratos (Manahan, 2010), aunque también el nitrato puede provenir de lugares donde se usan fertilizantes. Estas dos fuentes de emisión mencionadas contribuyen continuamente en nuestros sitios de muestreo.



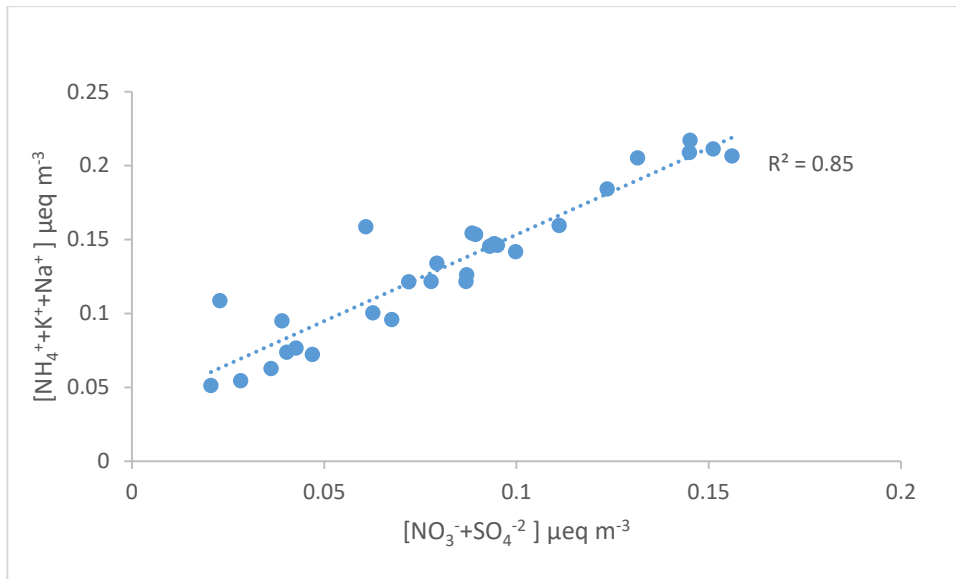
De manera general podemos decir que la distribución de los iones mayoritarios se atribuye principalmente a las fuentes de emisión que se encuentran cerca de la zona tales como las fuentes móviles, de área y/o las actividades domésticas que persisten diariamente, así como la erosión de los terrenos descampados. Sin embargo, uno de los principales factores que determina la composición química de los aerosoles son los vientos, ya que el movimiento (velocidad y dirección) de éstos puede ocasionar cambios (limpiar o traer consigo material particulado de otros sitios).

5.5 BALANCE IÓNICO

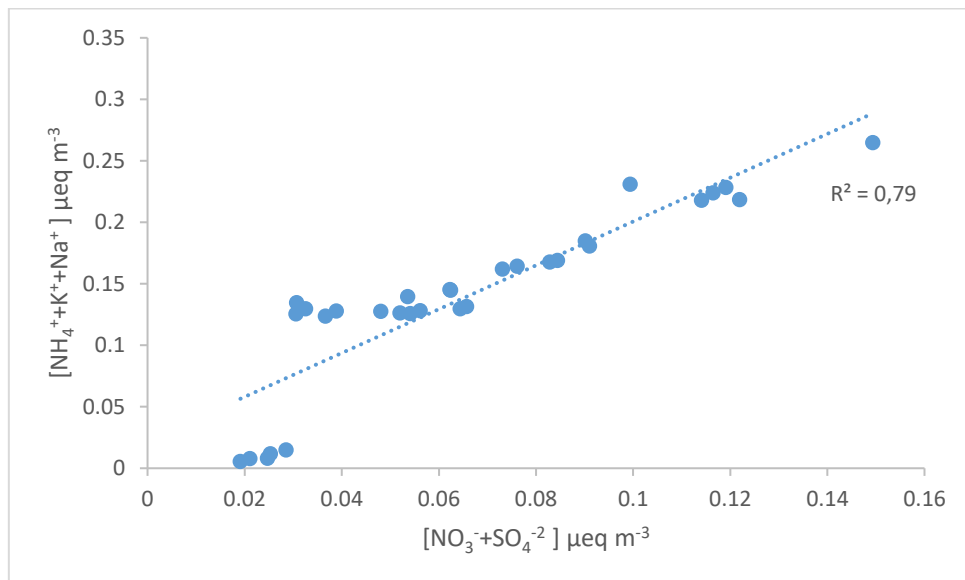
El balance iónico para cada uno de los sitios de la campaña de medición se obtuvo al graficar los equivalentes molares de la suma de los aniones (SO_4^{2-} y NO_3^-) vs los equivalentes molares de la suma de los cationes (Na^+ , NH_4^+ y K^+). Este balance nos permite estimar si nuestra atmósfera cumple con la ecuación 49, que expresa la neutralidad del sistema atmosférico. Los resultados se muestran en las gráficas 10 y 11.

En la gráfica 10 se observa el balance iónico de los equivalente molares de los iones inorgánicos solubles en agua del sitio Tollocan, en donde se obtuvo un valor de R^2 de 0.85, indicando que los equivalentes molares de las especies solubles cuantificadas en la Avenida Tollocan están neutralizados un 85 % y existe una mayor contribución de especies aniónicas (SO_4^{2-} y NO_3^-), como se puede observar en la distribución de los iones (Gráfica 8) que afectan a la neutralidad de la atmósfera del sitio, por lo que no cumple la ecuación 49.

En la gráfica 11 se observa el balance iónico de los equivalentes molares de los iones inorgánicos solubles en agua del Tecnológico de Monterrey, en donde se obtuvo un R^2 de 0.79, lo que nos indica que el sistema atmosférico está neutralizado solo un 79 %, debido a que existen especies aniónicas que predominan (SO_4^{2-} y NO_3^-), como se observa en la distribución de los iones (gráfica 9), que no se encuentran neutralizados debido a la deficiencia de especies catiónicas, como se observó en el caso de avenida Tollocan y por lo tanto no se cumple con la ecuación 49 de neutralidad.



Gráfica 10. Balance iónico entre la suma de cationes (Na^+ , NH_4^+ y K^+) vs la suma de aniones (SO_4^{2-} y NO_3^-) de toda la campaña en Avenida de Tollocan.

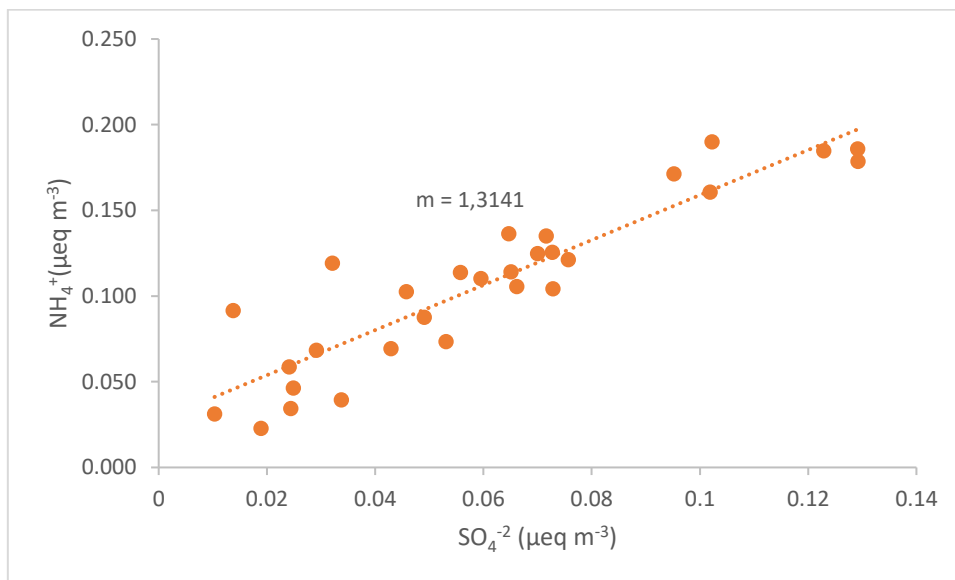


Gráfica 11. Balance iónico entre la suma de cationes (Na^+ , NH_4^+ y K^+) vs la suma de aniones (SO_4^{2-} y NO_3^-) de toda la campaña en el sitio del Campus del Tec de Monterrey.

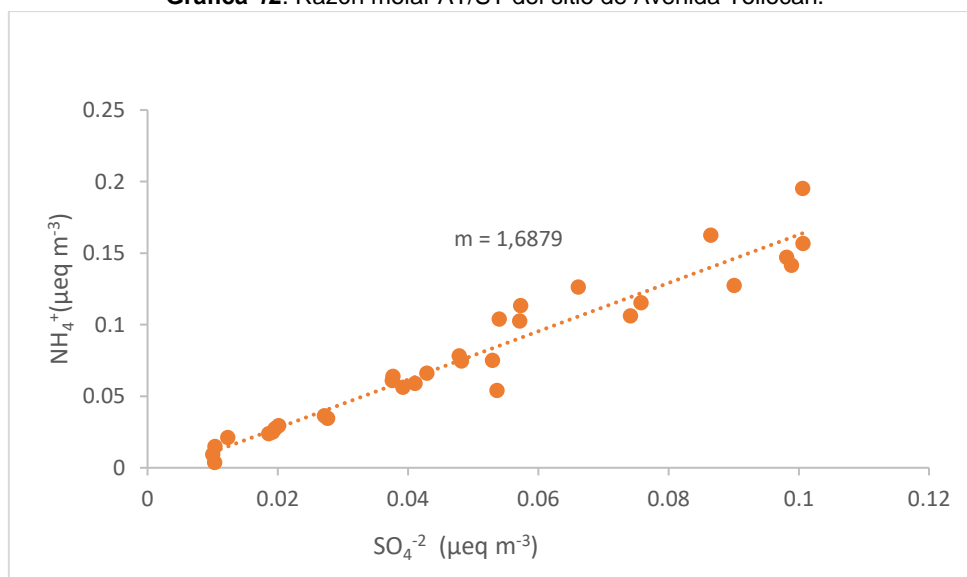
Las gráficas 13 y 12 representan la razón molar entre el amonio total/sulfato total (AT/ST), este tipo de gráficas nos permite identificar las posibles especies que predominan en la atmósfera. Si la relación molar $\text{AT/ST} < 2$, se estima una atmósfera pobre en amonio. Por otro lado, si la relación molar $\text{AT/ST} > 2$ se estima como un medio rico en amonio (Seinfeld y Pandis, 2006). En casos particulares, si la relación molar AT/ST es:

1. Menor o igual a 0.5, las partículas de aerosol existen primordialmente como soluciones de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

2. Entre 0.5–1.25, el componente dominante en el sistema es bisulfato de amonio ($\text{NH}_4\text{HSO}_{4(s)}$) o una solución de NH_4^+ y HSO_4^- .
3. Entre 1.25–1.5, predominan los compuestos $\text{NH}_4\text{HSO}_{4(s)}$ y letocivita ($(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$), o una solución de los iones correspondientes coexistiendo en el sistema.
4. Si el valor es igual a 1.5, el sistema consiste exclusivamente de $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ o una solución con los iones correspondientes.
5. Igual a 2, todo el amonio es completamente neutralizado con el sulfato presente y por tanto, el componente predominante en el sistema es $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(s)}$ o una solución de sus iones correspondientes.



Gráfica 12. Razón molar AT/ST del sitio de Avenida Tollocan.



Gráfica 13. Razón molar AT/ST del sitio del Tec de Monterrey.

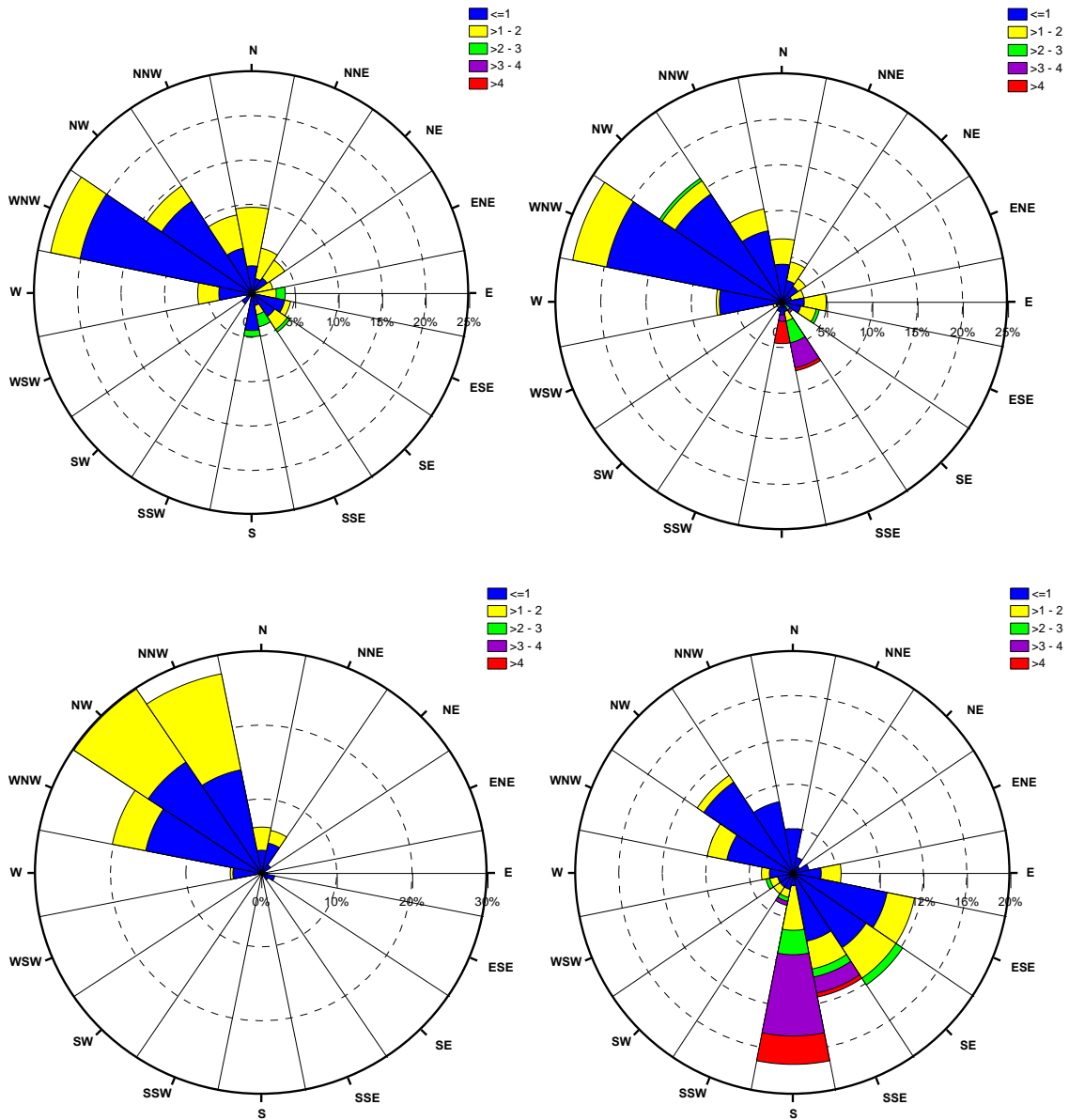
Se observa que la pendiente de la razón molar se encuentra entre los valores 1.25–1.50, por lo que las especies que predominan en el sistema son $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{s})$ y letocivita $((\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2)$, o una solución de los iones correspondientes coexistiendo en el sistema, por tanto la atmósfera es pobre en amonio, lo que se observa también en las gráficas 11 y 12 en las cuales se observa una mayor proporción de iones inorgánicos negativos. La abundancia de NH_4^+ en la atmósfera según la teoría determina qué especie de sal se encuentre en la atmósfera, y contribuye a la acidez del sistema, es importante recalcar que se toman en cuenta estas dos especies y no NO_3^- debido a que termodinámicamente es menos estable y menos abundante (Seinfeld y Pandis, 2006).

5.3 CASO ESPECIAL

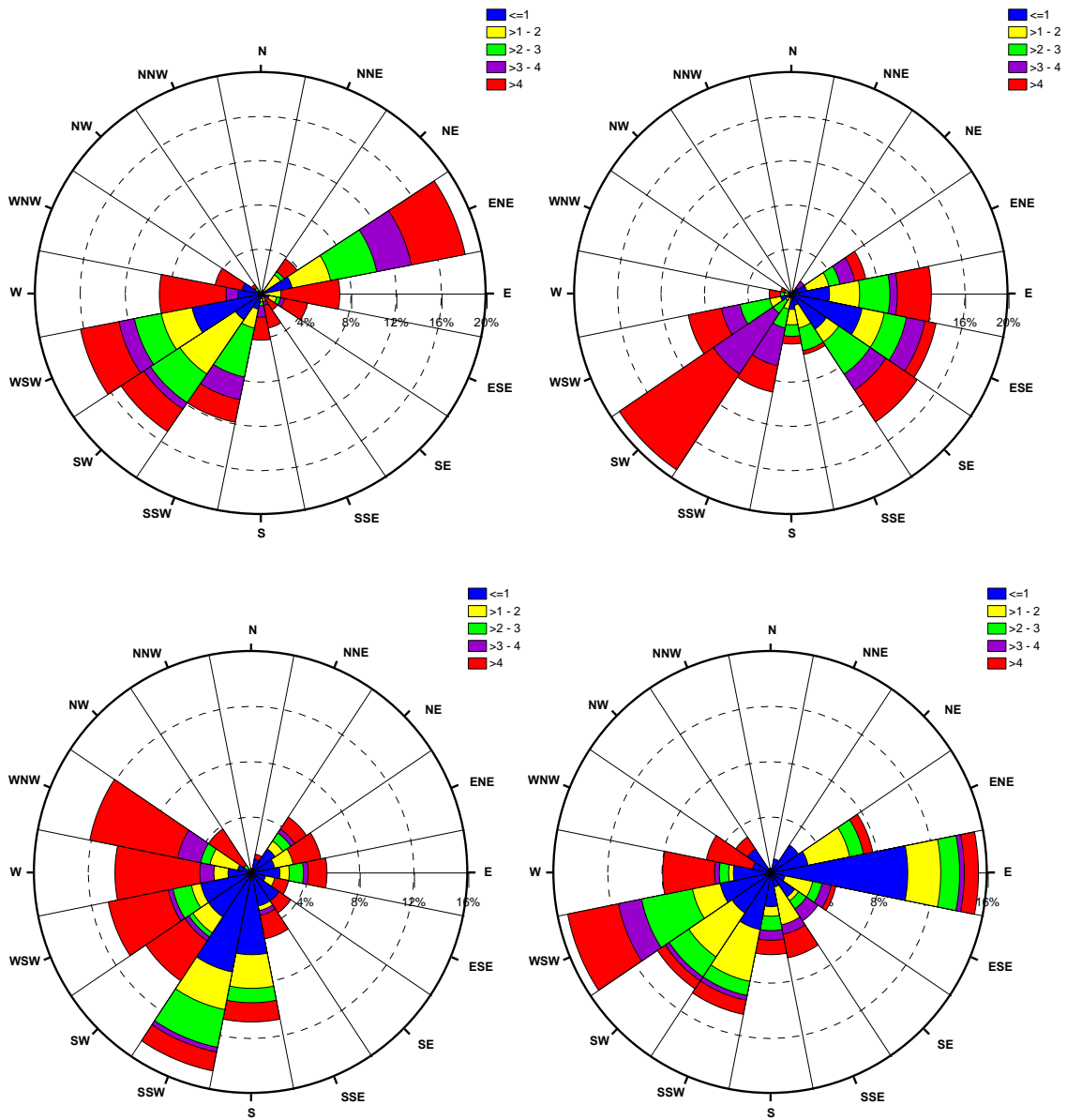
Según los resultados de las concentraciones por día de las partículas $\text{PM}_{2.5}$ y las concentraciones máximas de NH_4^+ y SO_4^{2-} tanto en el sitio de Avenida Tollocan como en el Tec de Monterrey se observó que los días 1, 2, 5 y 6 existía una concordancia en los máximos de concentración, por lo que se decidió realizar rosas de vientos con los datos de velocidad y dirección durante estos días para observar la posible fuente de emisión tanto de las $\text{PM}_{2.5}$ como de las especies químicas.

A partir de las gráficas 14 y 15, se determinó que durante los días objeto de estudio el viento provenía en dirección noroeste hacia la avenida Tollocan, mientras que los vientos en el Tecnológico de Monterrey provenían del sur y suroeste. Por lo tanto, al observar la ubicación de los sitios y la trayectoria de dónde llegaban los vientos durante estos días, se identificó que las especies químicas y las $\text{PM}_{2.5}$ podrían venir inicialmente de la zona suroeste del Tec de Monterrey donde hay tanto campos agrícolas como una zona ecológica y dirigirse hacia el noreste para posteriormente redirigirse hacia Avenida Tollocan. Por lo que suponemos que la composición química y la concentración de partículas en los dos sitios durante estos días en particular provienen principalmente de la misma fuente de emisión. Sin embargo, hace falta realizar un estudio más detallado de las retrotrayectorias, que permitiría saber con

certeza si la trayectoria de los vientos durante estos días influye directamente en la concentración másica y la composición química.



Gráfica 14. Rosas de los vientos de los días 1, 2,5 y 6 de marzo en Avenida Tollocan.



Gráfica 15. Rosas de los vientos de los días 1, 2, 5 y 6 de marzo en Tecnológico de Monterrey.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó el análisis gravimétrico de las partículas PM_{2.5} en dos sitios de muestreo en la Ciudad de Toluca (Avenida Tollocan y el Tecnológico de Monterrey). En el caso de avenida Tollocan se encontraron concentraciones máximas de 45.88 y 55.84 $\mu\text{g m}^{-3}$, las cuales rebasaron la Norma-025-SSA1-2014 de la calidad del aire durante los días 27 y 1 marzo, respectivamente. A pesar de que la mayoría de las concentraciones obtenidas a lo largo de la campaña en este sitio no sobrepasaron la norma, hay un riesgo a la calidad del aire según las fuentes consultadas (WHO, 2013; Kim *et al.*, 2015; ZMVT, 2017). Por otro lado, en el Tecnológico de Monterrey se encontró que a lo largo de la campaña las concentraciones de las partículas PM_{2.5} fueron más bajas que en la avenida Tollocan teniendo un máximo de concentración de 35.34 $\mu\text{g m}^{-3}$ durante el día 6 de marzo, sin embargo, en ninguno de los días se sobrepasó la concentración máxima permisible a lo largo de la campaña.


Las concentraciones máxicas totales de las partículas PM_{2.5} en Tollocan fueron mayores que las calculadas en el Tecnológico de Monterrey, esto se debe principalmente a la carga vehicular, debido a que en avenida Tollocan hay más posibilidades que exista mayor número de reacciones de combustión por parte de los motores que originan gases y partículas primarias como SO₂, NO_x, hollín y HAP's, que forman parte de las partículas PM_{2.5}.

A partir de los análisis de validación se encontró que el intervalo de trabajo para cada uno de los iones se encuentra conforme a los criterios de aceptación del Manual de Validación del Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos, así como la guía de la International Committee of Harmonization (CNQFB, 2002; ICHQ2 (R1) 2005). Los parámetros de repetibilidad y reproducibilidad sugieren que existe una concordancia tal que, nuestro sistema y método es preciso y confiable y nuestros valores mínimos de LD y LC muestran que el sistema es capaz de detectar magnitudes del orden de 0.001 mg L^{-1} y el método es capaz de cuantificar concentraciones del orden de 0.01 mg L^{-1} . Dado lo anterior se concluyó que el análisis de los iones inorgánicos solubles fue confiable y preciso.

Se logró la cuantificación de los iones inorgánicos solubles en agua por la técnica de cromatografía de intercambio iónico, encontrándose que el anión mayoritario en ambos sitios de muestreo fue el SO_4^{2-} , alcanzando máximos de concentración los días 1, 2 y 5 de marzo, con valores de 5.90, 6.20 y 6.20 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente en avenida Tollocan, mientras que en el Tecnológico de Monterrey los días con concentraciones máximas fueron el 1, 2, 5, 6 y 18 de marzo con 4.75, 4.71, 4.83, 4.83 y 4.15 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. El ion minoritario fue el ion NO_3^- el cual tuvo una concentración máxima de 3.02 $\mu\text{g m}^{-3}$ el día 6 de marzo en el sitio del Tecnológico de Monterrey y un máximo de 2.66 $\mu\text{g m}^{-3}$ en Avenida Tollocan. La presencia de SO_4^{2-} y NO_3^- se puede explicar por las diversas fuentes antropogénicas que se encuentran en los sitios ya sean de fuentes de área, móviles o fijas (INE-SEMARNAT, 2011).

Por otra parte, el catión mayoritario en los dos sitios fue el NH_4^+ , alcanzando máximos de concentración los días 1, 2, 5, 6 y 16 de marzo con concentraciones de 3.31, 3.21, 3.36, 3.08 y 3.42 $\mu\text{g m}^{-3}$ en avenida Tollocan y los días 1, 2, 5, 6, 16 y 18 de marzo para el Tecnológico de Monterrey con concentraciones de 2.03, 2.54, 2.65, 2.82, 3.51 y 2.93 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. El catión minoritario en Tollocan y en el Tec de Monterrey fue el Na^+ con una concentración máxima de 0.32 y 0.15 $\mu\text{g m}^{-3}$ durante el 19 de febrero y 9 de marzo, respectivamente.

La presencia de NH_4^+ , se explica por las distintas sales formadas en la atmósfera por procesos de nucleación como $((\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2)$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 y NH_4NO_3 , incluidas dentro de la fracción $\text{PM}_{2.5}$. El NH_4^+ puede provenir de diferentes fuentes naturales y/o antropogénicas como de la volatilización de desechos de materia animal, vegetal, quema de biomasa, así como de fertilizantes usados en la agricultura y tubos de escape de fuentes móviles (Behera *et al.*, 2013). La presencia de Na^+ , se asocia principalmente a procesos de resuspensión de polvos de suelos erosionados, que provocan que las partículas como Na_2O se incorporen a la atmósfera. Las especies como Na^+ y K^+ son muy comunes encontrarlas en partículas atmosféricas que provienen de lagos secos, como el de Texcoco en la Ciudad de México (Vega *et al.*, 2001, Moya *et al.*, 2003).



Se logró determinar la contribución de los iones inorgánicos solubles en agua en el total de partículas recolectadas ($PM_{2.5}$), la cual fue de 17% en Avenida Tollocan y un 22% en el Tecnológico de Monterrey. En el primer sitio se observó que existe una mayor presencia de iones SO_4^{2-} , con un total de 43.17 %, seguido por los iones NH_4^+ y NO_3^- con porcentajes del 28.64 y 20.27 %. Por último, los iones minoritarios fueron el K^+ y Na^+ con un 5.22 y 2.70 %, respectivamente. En el Tec de Monterrey la mayor contribución corresponde a los iones SO_4^{2-} , NH_4^+ y NO_3^- con un porcentaje del 47.42, 27.89 y 19.46 %, respectivamente. En cuanto a los iones minoritarios tenemos el K^+ y Na^+ con 3.64 y 1.59 %.

Se encontró que los equivalentes molares de los iones inorgánicos solubles en agua cuantificados en la Avenida Tollocan están neutralizados en un 85 %. Mientras, que para el Tecnológico de Monterrey se encontró un sistema atmosférico neutralizado al 79 %, por lo que junto con los datos de la cuantificación química podemos decir que existen mayores especies ácidas en el sistema que podrían afectar la neutralidad del sistema atmosférico de los dos sitios de la Ciudad de Toluca y según la gráfica de la razón molar de ambos sitios (AT/ST), la pendiente se encuentra entre 1.25 - 1.50, por lo que las especies que predominan en el sistema son $NH_4HSO_4(s)$ y letocivita $((NH_4)_3H(SO_4)_2)$, o una solución de los iones correspondientes coexistiendo en el sistema.

6. BIBLOGRAFÍA

1. Ardrey, R. E. (2003). Liquid chromatography-mass spectrometry: an introduction. John Wiley & Sons.
2. Behera, S. N., Sharma, M., Aneja, V. P., Balasubramanian, R. (2013). Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies. *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (11), 8092 – 8131.
3. Chow, J. C., Watson, J. G., Edgerton, S. A., y Vega, E. (2002). Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997. *Science of the Total Environment*, 287 (3), 177–201.
4. Colbeck, I. (Ed.). (2014). *Aerosol Science: Technology and Applications*. John Wiley & Sons.
5. Edgerton, S. A., Bian, X., Doran, J. C., Fast, J. D., Hubbe, J. M., Malone, E. L. y Ortiz, E. (1999). Particulate air pollution in Mexico City: A collaborative research project. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 49 (10), 1221–1229.
6. Environmental Protection Agency (1996). "Sampling of Ambient Air for Total Suspended Particular Matter (SPM)". *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air*". EPA/625/R-96/010A.
7. Gebhart, K. A., Malm, W. C., Day, D. (1994). Examination of the effects of sulfate acidity and relative humidity on light scattering at Shenandoah National Park. *Atmospheric Environment*, 28 (5), 841 – 849.
8. Graskow, B.R., Kittelson, D.B., Abdul-Khaleek, I.S., Ahmadi, M.R., Morris, J.E. (1998). *Characterization of Exhaust Particulate Emissions from a Spark Ignition Engine*. Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 980528.
9. Harrison, R. M., Pio, C. A. (1983). Major ion composition and chemical associations of inorganic atmospheric aerosols. *Environmental science & technology*, 17 (3), 169 – 174.
10. Harrison, R. M. y M. I. Kito, A. M. N. (1990). Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants. *Atmospheric Environment* 24 (10), 2633 – 2640.
11. Hinds, W.C. (1999). *Aerosols Technology*. Wiley - Inter Science, New York.

12. Hoyos Castillo, G., y Camacho Ramírez, M. D. (2010). Vialidad Paseo Tollocan en la ciudad de Toluca. Quivera, 12 (2). <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/39101/40115676011.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (enero 2018)
13. ICH. 2005. Text on Validation of Analytical Procedures. Harmonized Tripartite Guideline [Q2(R1)]. International Conference on Harmonization: Geneva;1–13. <https://www.fda.gov/downloads/Drugs/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/Guidances/UCM073381.pdf> (acceso enero 2018).
14. INE-SEMARNAT. (2011) “Guía Metodológica para la Estimación de Emisiones de PM_{2.5}”. <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/libros2009/225459.pdf> (acceso enero 2018).
15. Lazaridis, M. (2011). First Principles of Meteorology. In First Principles of Meteorology and Air Pollution. Springer, Dordrecht.
16. Manahan, S. (2010). Environmental chemistry. CRC press.
17. Moldoveanu, S. C., y David, V. (2012). Essentials in modern HPLC separations. Elsevier.
18. Moya, M., Castro, T., Zepeda, M., & Baez, A. (2003). Characterization of size-differentiated inorganic composition of aerosols in Mexico City. Atmospheric Environment, 37(25), 3581-3591.
19. Moya, M., Grutter, M., Báez, A. (2004). Diurnal variability of size-differentiated inorganic aerosols and their gas-phase precursors during January and February of 2003 near downtown Mexico City. Atmospheric Environment 38 (33), 5651 – 5661.
20. Seinfeld, J. H., y Pandis, S. N. (2006). Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. John Wiley & Sons.
21. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). Principios de análisis instrumental. McGraw-Hill Interamericana de España.
22. Tomasi, C., Fuzzi, S., Kokhanovsky, A. (Eds.). (2017). Atmospheric Aerosols: Life Cycles and Effects on Air Quality and Climate (Vol. 1). John Wiley & Sons.

23. Pöschl, U. (2005). Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (46), 7520 – 7540.
24. Querol, X., Mantilla, E., Ruiz, C. R., Lopez-Soler, A., Juan, R. (1998). Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: chemical characterization. *Atmospheric Environment* 32 (4), 719 – 731.
25. Red Automática de Monitoreo Atmosférico de la Zona Metropolitana del Valle de Toluca (ZMVT). (2017). Contaminantes en la Zona Metropolitana del Valle de Toluca Máximo diario, marzo 2017. http://rama.edomex.gob.mx/sites/rama.edomex.gob.mx/files/files/Calidad_Aire_ZMVT_MAR_2017.pdf (acceso enero 2018).
26. Rendón Rojas, L., y Godínez Enciso, J. A. (2016). Evolución y cambio industrial en las Zonas Metropolitanas del Valle de México y de Toluca, 1993 – 2008. *Análisis Económico* 31 (77).
27. Vega, E., Mugica, V., Reyes, E., Sanchez, G., Chow, J. C., Watson, J. G. (2001). Chemical composition of fugitive dust emitters in Mexico City. *Atmospheric Environment* 35 (23), 4033 – 4039.
28. Wehner, B., Birmili, W., Gnauk, T., Wiedensohler, A. (2002). Particle number size distributions in a street canyon and their transformation into the urban airbackground: measurements and a simple model study. *Atmospheric Environment* 36 (13), 2215 – 2223.
29. World Health Organization. (2013). Health Effects of Particulate Matter: Policy implications for countries in eastern Europe, Caucasus and central Asia.