



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
INSTITUTO DE METALURGIA

**“ Caracterización individual de PM_{2.5} en la ciudad de
Salamanca, Gto., determinación de los hidrocarburos
aromáticos policíclicos asociados, y tipos de fuentes emisoras
relacionadas”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
Maestría en Ingeniería de Minerales

PRESENTA:

I.Q. Aurora Acosta Rangel

DIRECTOR:

Dr. Antonio Aragón Piña

CO-DIRECTOR:

Dr. Arturo Alberto Campos Ramos



Proyecto financiado por:
Beca CONACyT 69802
Proyecto FOMIX Gto-2010-C02-1453339 CONCYTEG.

San Luis Potosí, S.L.P, 2014

20 de marzo de 2014

I.Q. AURORA ACOSTA RANGEL
P R E S E N T E.

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. Antonio Aragón Piña y Arturo Alberto Campos Ramos**, Asesor y Coasesor de la Tesis que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de **Maestría en Ingeniería de Minerales**, me es grato comunicarle que en la Sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 20 de marzo del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"Caracterización individual de $PM_{2.5}$ en la ciudad de Salamanca Gto., determinación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos asociados, y tipos de fuentes emisoras relacionadas"

Resumen.

- I. Introducción y generalidades del material particulado.
- II. Información descriptiva y antecedentes de la contaminación atmosférica en la ciudad de Salamanca, Gto.
- III. Justificación, objetivos y metas específicas.
- IV. Metodología experimental: Muestreo, preparación de muestras y su análisis por MEB, MET Y CG-EM.
- V. Resultados y discusión: Análisis meteorológico, caracterización microscópica, determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y fuentes potenciales de $PM_{2.5}$ en Salamanca, Gto.

Conclusiones y recomendaciones.

Referencias.

Apéndices.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

A T E N T A M E N T E

M. I. JORGE ALBERTO PÉREZ GONZÁLEZ
DIRECTOR.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN

RESUMEN

En la actualidad, la presencia de material particulado (p.s.i. PM), o como comúnmente se conoce, partículas suspendidas (PS) presentes en la atmósfera (solo difieren de los aerosoles por no incluir al gas en el que se suspenden), están contribuyendo al cambio climático, característico por ser de naturaleza global con impactos a largo plazo al involucrar interacciones complejas entre procesos naturales, sociales, económicos y políticos a nivel mundial. Estos aerosoles de origen antropogénico, se presentan como cambiadores significativos en el balance radiativo de la Tierra. Se conoce que existe una gran diversidad de fuentes que emiten estos contaminantes al aire, dentro de las cuales la combustión de combustibles fósiles o biomasa es una fuente potencial y común de hidrocarburos, así como partículas (principalmente PM_{2.5}). La cantidad de estos contaminantes dependerá de diferentes factores, tales como el tipo de combustión que se lleve a cabo, la composición de los combustibles, así como la presencia de metales pesados en su composición; lo cual determina el nivel de impacto a la salud humana.

Estos y muchos aspectos más han acaparado la atención por constituir una amenaza directa tanto a la salud como al medio ambiente, motivo por el cual actualmente en México existe la necesidad de evaluar la calidad del aire de aquellos lugares caracterizados como focos de contaminación por anteceder a problemas respiratorios en su población, ocasionados por el crecimiento industrial y falta de medidas de prevención. Debido a la incertidumbre y falta de conocimiento, por la escasez de estudios que evalúen la concentración de contaminantes atmosféricos criterio (se han identificado como perjudiciales para la salud y el bienestar de los seres humanos), y aún menos sobre composición química de material particulado y determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP); es necesario abordar esta problemática con estudios más dirigidos y especializados.

La ciudad de Salamanca, ubicada en el estado de Guanajuato, presenta una alta actividad industrial como la petroquímica, central termoeléctrica, plantas de fertilizantes y otras medianas y pequeñas empresas (textil, procesamiento de metales y alimentos).

El presente estudio analizó el material particulado (PM_{2.5}) en dos sitios de muestreo Cruz Roja y DIF, con un total de 116 muestras por un periodo de un año, iniciando el 8 de diciembre del 2011 al 8 de diciembre del 2012 empleando técnicas avanzadas de caracterización, como microscopia electrónica de barrido (MEB) y transmisión (TEM), tomando como complemento el análisis por componentes principales (ACP) para la determinación de posibles fuentes de emisión.

Los resultados determinaron partículas ricas en Si, C, Fe, Zn, Ca, Cu, Ba, Ti, Al, Pb, entre otros, las cuales en su mayoría presentaron fases antropogénicas aunadas a morfologías irregulares, esferoidales y aglomerados ultrafinos. La concentración de PM_{2.5} promedio de 24 h fue de 20.7 y 22.8 $\mu\text{g m}^{-3}$ para las Cruz Roja y DIF, respectivamente, manteniéndose por debajo de la Norma Oficial Mexicana (65 $\mu\text{g m}^{-3}$). Seis fuentes fueron identificadas tras rotación varimax por ACP: Procesos de combustión, industria ladrillera, industria del hierro y el acero, desgaste mecánico, pigmentos y colorantes e industria química. Las medidas de mitigación que se han tomado en los últimos 6 años se reflejaron en la disminución de

concentraciones de material particulado así como la baja identificación de azufre en los EDS de partículas rica en carbono y sulfatos.

De los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) analizados, el benzo[*a*]pireno sobrepasa el límite permisible con una concentración de 7.32 ng m^{-3} . Los HAP con mayores concentraciones fueron el fluoranteno, pireno, benzo[*a*]pireno, benzo[*b+k*]fluoranteno, ideno[1,2,3-*cd*]pireno y dibenzo[*a,h*]antraceno, los cuales son altos en comparación con otras ciudades como Guadalajara y México e identificados como trazadores de la contaminación de Salamanca. Se observó mayor concentración de los HAP durante la época seca-fría (febrero) y se establecieron como posibles fuentes de emisión al tránsito vehicular por motor a gasolina y diesel, seguido de procesos industriales como la refinación de petróleo y generación de energía eléctrica.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	i
ÍNDICE GENERAL	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABLAS	ix
1. INTRODUCCIÓN Y GENERALIDADES DEL MATERIAL PARTICULADO	1
1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes generales	2
1.3 Generalidades de la atmósfera	4
1.3.1 Influencia de los factores meteorológicos y topográficos en los contaminantes	5
1.4 Generalidades del material particulado (PM)	7
1.5 Clasificación del material particulado	7
1.5.1 Distribución de tamaño del material particulado	7
1.5.2 Origen del material particulado	9
1.5.3 Composición química del material particulado	10
1.6 Permanencia del material particulado en la atmósfera	12
1.7 Efectos perjudiciales del material particulado	13
1.7.1 Efectos en la salud humana	13
1.7.2 Efectos en la visibilidad	15
1.7.3 Efectos en clima y ecosistemas	16
1.8 Normatividad del material particulado	18
1.8.1 Normatividad del material particulado en otras regiones o países	20
1.9 Descripción de partículas minerales, biológicas y antropogénicas	21
1.10 Técnicas empleadas en caracterización individual de material particulado	23
1.10.1 Microscopio electrónico de barrido (MEB-EDS)	24
1.10.2 Microscopio electrónico de transmisión (MET)	24
1.11 Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)	26
1.11.1 Definición, estructura, propiedades y distribución	26
1.11.2 Origen y fuentes de emisión de los HAP	28
1.11.3 Toxicidad de los HAP	30
1.12 Análisis de componentes orgánicos en el material particulado	31
1.12.1 Técnicas de extracción de los HAP del material particulado	32
2. INFORMACIÓN DESCRIPTIVA Y ANTECEDENTES DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA EN LA CIUDAD DE SALAMANCA, GTO.	33
2.1 Descripción y características de la Ciudad de Salamanca	33
2.2 Desarrollo industrial de la ciudad de Salamanca	34
2.3 Calidad del aire en la Ciudad de Salamanca	35
2.4 2.3.1 Material particulado fracción PM ₁₀ (fuentes de emisión)	38
2.4 2.3.2 Material particulado fracción PM _{2.5} (Antecedentes)	40
2.4 Estudios ambientales de HAP realizados en Salamanca	43

2.5	Medidas de mitigación tomadas en la Ciudad de Salamanca	44
3.	JUSTIFICACIÓN, OBJETIVO Y METAS ESPECÍFICAS	45
3.1	Justificación	45
3.2	Objetivo general y metas específicas	46
4.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL: MUESTREO, PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y SU ANÁLISIS POR MEB, MET Y CG-EM	47
4.1	Muestreo del material particulado	47
4.1.1	Ubicación geográfica y descripción de los puntos de muestreo	47
4.1.2	Equipo, técnica de muestreo y acondicionamiento de filtros	50
4.2	Análisis individual de PM _{2.5} por MEB y TEM	53
4.2.1	Preparación de muestras para MEB y características del equipo	53
4.2.2	Preparación de muestras para MET y características del equipo	55
4.3	Tratamiento de datos obtenidos por MEB-EDS: tamaño, composición química, morfología y origen	57
4.4	Tratamiento de datos obtenidos por MET	58
4.5	Determinación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en PM _{2.5}	59
4.5.1	Preparación del material	59
4.5.2	Procedimiento de extracción mediante ultrasonido	59
4.5.3	Procedimiento de purificación o fraccionamiento selectivo	60
4.5.4	Cromatografía de gases (CG-EM) (Condiciones)	62
4.5.5	Identificación y cuantificación de los HAP	63
4.6	Tratamiento de datos obtenidos por CG-EM	65
4.7	Técnica estadística: Análisis estadístico por componentes principales y otras herramientas	66
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN: ANÁLISIS METEOROLÓGICO, CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA, DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS Y FUENTES POTENCIALES DE PM_{2.5} EN SALAMANCA, GTO.	68
5.1	Análisis Meteorológico	68
5.1.1	Dirección de masas de aire en el periodo de muestreo	68
5.1.2	Concentración de PM _{2.5} por estaciones de muestreo	71
5.2	CARÁCTERIZACIÓN MICROSCÓPICA: Un Estudio morfo-químico de partículas (PM _{2.5}) representativas en el aire ambiente de Salamanca, Gto.	73
5.2.1	Grupos y clasificación de partículas	73
5.2.2	Descripción de los grupos mayoritarios de partículas	76
5.2.2.1	Partículas ricas en Silicio	76
5.2.2.2	Partículas ricas en Carbono	80
5.2.2.3	Partículas ricas en Hierro	82
5.2.2.4	Partículas ricas en Calcio	85
5.2.2.5	Partículas ricas en Cobre	87
5.2.2.6	Partículas ricas en Bario	89
5.2.2.7	Partículas ricas en Titanio	90
5.2.2.8	Partículas ricas en Aluminio	91
5.2.2.9	Partículas ricas en Plomo	92

5.2.2.10 Partículas minoritarias (Ni, Zn, Cl, V, Au, Bi, Mn, W y Mg)	94
5.2.2.11 Partículas biológicas (material orgánico)	99
5.2.3 Caracterización mediante microscopia electrónica de transmisión	101
5.2.3.1 Partículas analizadas	101
5.2.3.2 Identificación de fases empleando el patrón de difracción de electrones	104
5.3 Análisis estadístico (ACP): identificación de posibles fuentes de emisión	107
5.4 DETERMINACIÓN DE LOS HAP: Un estudio químico que identifica los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), absorbidos en partículas provenientes de la ciudad de Salamanca, Gto.	111
5.4.1 Concentraciones atmosféricas	111
5.4.2 Variación por temporada	112
5.4.3 Evaluación de posibles fuentes	116
5.5 Influencia de las medidas de mitigación en los resultados de la caracterización por MEB	120
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	122
REFERENCIAS	126
APÉNDICES	147
Apéndice A. Validación del programa de muestreo	147
Apéndice B. Algunas fichas palinológicas	148
Apéndice C. HAP-DEUTERADOS: A) perileno d-12 $C_{20}H_{24}$, B) acenafteno d-10 $C_{12}H_8$, C) naftaleno d-8 $C_{10}H_{16}$, D) fenantreno d-10 $C_{14}H_{20}$, E) criseno d-12 $C_{18}H_{24}$	151
Apéndice D. Curvas de calibración instrumental de los HAP	151
Apéndice E. Fundamento del análisis estadístico por componentes principales (ACP)	154
Apéndice F. Clasificación general de grupos y subgrupos de partículas encontradas en el polvo atmosférico de Salamanca tomando en cuenta tamaño, morfología, elementos asociados y fases.	155
Apéndice G. Fotomicrografías de partículas ricas en silicio	163
Apéndice H. Fotomicrografías de partículas ricas en carbono	174
Apéndice I. Fotomicrografías de partículas ricas en hierro	186
Apéndice J. Fotomicrografías de partículas ricas en calcio	202
Apéndice K. Fotomicrografías de partículas ricas en cobre	209
Apéndice L. Fotomicrografías de partículas ricas en bario	217
Apéndice M. Fotomicrografías de partículas ricas en titanio	219
Apéndice N. Fotomicrografías de partículas ricas en aluminio	222
Apéndice O. Fotomicrografías de partículas ricas en plomo	224
Apéndice P. Fotomicrografías de partículas de grupos minoritarios (Ni, Zn, Cl, V, Au, Bi, Mn, W y Mg)	228
Apéndice Q. Fotomicrografías de partículas biológicas	239

INDICE DE FIGURAS		
Núm.	Nombre	Pág.
1	Capas de la atmósfera (Tomado de www.astronomia.com).	5
1.1	Distribución del número de partículas en función del diámetro (Modificado de EPA, 2003).	9
1.2	Composición química dominante en cada intervalo de tamaño del material particulado atmosférico (la concentración relativa es meramente ilustrativo). (Tomado de Galvis y Rojas, 2011).	12
1.3	A) Representación del tracto respiratorio, B) Comparación del tamaño del material particulado contra un cabello humano (Tomado y modificado de Lippmann, 2010).	14
1.4	Forzamiento radiativo global. (Tomado de PNUMA, 2010).	17
1.5	A) Fluorita (CaF_2) en Barcelona (Duarte, 2010), B) Galena (PbS) en Qro (Gasca, 2007), C) óxido de plomo (PbO) en Torreón Coahuila (Zavala, 2012), D) <i>Cupressaceae</i> (familia), E) <i>Fraxinus</i> (género), <i>oleaceae</i> (familia), F) <i>Pinus</i> (género) <i>pinaceae</i> (familia) G) CE con morfología esférica porosa (ZMVM) (Labrada, 2006), H) Aglomerado de partículas ultrafinas en USA (Coz et al., 2010), I) Fe-O esférica en Rumania (Olaru et al., 2012).	23
1.6	Estructura molecular de los 16 HAP de mayor interés en el aire ambiente.	27
1.7	Posibles vías de formación de los HAP, como el benzo[a]pireno (tomado de Camean-Fernández et al., 2012).	28
2.	Ubicación de la ciudad de Salamanca, Gto.	33
2.1	Elevaciones territoriales de la ciudad de Salamanca (Tomado de IIEG, 2009).	34
2.2	Estaciones de la red de monitoreo de la calidad del Aire en la Ciudad de Salamanca, Gto. (Tomado de GEG, 2007).	36
2.3	Límite anual (promedio anual de los promedios de 24 h) (derecha) y Límite de 24 horas (percentil 98 de los promedios de 24 h) (izquierda) (Tomado de INECC, 2011).	38
2.4	Representación espacial de las concentraciones PM_{10} , promedio de los promedios de 24h (Tomado de INECC, 2011).	39
2.5	Micrografías de las partículas con mayor abundancia en Salamanca, de acuerdo al estudio realizado por el INE en 2006-2007. (1) Partículas ultrafinas ricas en Si-Al de origen mineral, (2) partículas esféricas porosas ricas en carbono y vanadio; (3) aglomerados de carbono ultrafinas y (4) partículas ricas en vanadio-níquel con morfología esférica (Tomado de Herrera Murillo et al., 2012).	42
2.6	(A) Emisiones por quema de biomasa, (B) periferia de la termoeléctrica y refinería. Abril y mayo 2007 (Tomado de INECC, 2007b).	43
4	Ubicación de los sitios de muestreo en la ciudad de Salamanca y principales industrias (Tomado de www.Wikimapia.com).	48
4.1	Imágenes de los sitios de muestreo: CR (A), DIF (B) y TEKCHEM (C).	49
4.2	Esquema de un muestreador de alto volumen para recolección de material particulado (Tomado de Redaire, 2013).	50
4.3	Actividades realizadas durante la toma de muestra.	51
4.4	Equipo utilizado en el acondicionamiento de filtros; Propiedad de DGCENICA-INE. A) Humidificador, B) balanza digital para filtros de alto volumen, C) Deshumidificador.	52
4.5	A) Transporte y almacenamiento de las muestras, B) muestra envuelta en papel aluminio.	53
4.6	Imágenes que muestran el seccionado del filtro, técnica de adherencia y equipo utilizado para el recubrimiento con carbón, respectivamente.	54
4.7	Regiones establecidas para la identificación de partículas en MEB.	54
4.8	MEB: Phillips, XL30 (izquierda) y MEB: JEOL, JSM-6610LV (derecha).	55
4.9	Preparación de muestras para MET.	56
4.10	Imagen del MET.	57

4.11	Proceso de extracción.	59
4.12	Preparación del extracto orgánico para CG-EM: A) Reducción y concentración. B,C) Filtrado y ajuste de volumen.	60
4.13	Elución selectiva por extracción en fase sólida (EFS) (Modificado de Thurman y Mills, 1998).	61
4.14	A) Limpieza y acondicionamiento, B) Secado y adición de muestra sobre cartucho, C) Fraccionamiento y purificación.	62
4.15	Cromatógrafo de gases (CG) acoplado a un espectrómetro de masas (EM).	62
4.16	Cromatograma que muestra la separación de los 16 HAP y 5 deuterados.	63
5	Rosas de vientos dominantes durante las estaciones del año para la estación de monitoreo CR. Correspondientes al periodo de muestreo de diciembre 2011 a diciembre 2012.	68
5.1	Rosas de vientos dominantes en las estaciones del año para la estación de monitoreo DIF. Correspondientes al periodo de muestreo de diciembre 2011 a diciembre 2012.	69
5.2	Rosas de vientos correspondientes al periodo de muestreo de diciembre 2011 a diciembre 2012.	69
5.3	Frecuencia en velocidad del viento en el periodo de muestreo de diciembre 2011 a diciembre 2012.	70
5.4	Temperatura promedio registrada en las estaciones CR y DIF en las distintas épocas del año. Correspondientes al periodo de muestreo diciembre 2011 a diciembre 2012.	70
5.5	Distribución espacial (media de 24 h) de PM _{2.5} en las dos estaciones de muestreo CR y DIF.	71
5.6	Variación temporal de PM _{2.5} en Salamanca para las dos estaciones de monitoreo durante el periodo de muestreo.	72
5.7	Porcentajes de los grupos encontrados en la caracterización de las partículas.	73
5.8	Distribución granulométrica del total de partículas analizadas.	74
5.9	A) Partículas de Si-Al-Ca-Na-O: fase mineral anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈), albita (NaAlSi ₃ O ₈), morfología irregular, B) Partículas de Si-Al-K-O: fase mineral ortoclasa (KAlSi ₃ O ₈), microclina (KAlSi ₃ O ₈), morfología irregular, C) Partículas de Si-Al-K-Na-O: fase mineral Trikalsilita (K,Na)AlSiO ₄ , morfología irregular, D) Partículas de Si-Al-K-Fe-Mg-O: 1-fase mineral posible: moscovita KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ , morfología irregular, E) Partículas de Si-Al-Fe-Ca-O: fase mineral posible: epidota (Ca ₂ FeAl ₂ (Si ₂ O ₇)(SiO ₄)O(OH), morfología irregular, F) Partículas de Si-Al-O: fase mineral posible: caolinita Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , morfología irregular, G) Partícula de Si-Fe-Mg-O: fase mineral posible Olivino (Fe,Mg) ₂ SiO ₄ , morfología regular, H) Partículas de Si-Fe-Mg-O: fase mineral posible illita (K,H ₃ O)(Al, Mg, Fe) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ (H ₂ O)], morfología regular.	78
5.10	Distribución de tamaños de partículas ricas en Silicio.	79
5.11	Fotomicrografías de partículas ricas en Si-Al: A) Partícula con morfología esferoidal, B) Partícula con morfología irregular, D) Agregado de partículas irregulares ultrafinas.	79
5.12	Fotomicrografías de partículas ricas en Si-O: (A) partícula de cuarzo (SiO ₂), (B) partícula con morfología esferoidal, (C) partícula irregular de Salamanca.	80
5.13	Fotomicrografías de partículas ricas en carbono elemental: A, B, C) morfología esferoidal porosa.	80
5.14	Fotomicrografías de partículas ricas en CE: A,B) partícula esferoidal, C,D,E) aglomerados de partículas finas de carbón, F) aglomerados de partículas esferoidales de carbón, G,H,I) aglomerados de partículas ultrafinas de carbón.	81
5.15	Fotomicrografías de partículas ricas en Fe: A) Fe-O (ferritas) esferoidal, B) Fe-O irregular, C) Fe metálico (laminillas), D) Fe metálico (corrosión), E) Fe-Cr (formas con torsión), F) Fe-Cr (laminillas), G) Fe-Cr-Ni irregular, H) Fe-Cr-Ni esferoidal, I) Fe-Zn aglomerado esferoidal.	83
5.16	Fotomicrografías de partículas ricas en Fe: (A) ilmenita (FeTiO ₃), (B) Fe-Ti-O irregular, (C) piritita (FeS ₂), (D) Pirrotita (Fe _{1-x} S), (E) Fe-S irregular, (F) fase posible: Magnetita (Fe ₃ O ₄).	84

5.17	Distribución de tamaños de partículas ricas en Hierro.	84
5.18	Fotomicrografías de partículas ricas en Ca: A) yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), B) sulfatos de calcio (CaSO_4) irregular, C) calcita (CaCO_3), D) carbonatos de calcio esferoidal, E) posible apatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, F) fosfatos de calcio irregular, G) fluorita (CaF_2).	86
5.19	Distribución de tamaños de partículas ricas en Calcio.	87
5.20	Partículas ricas en Cu: A) Calcopirita (CuFeS_2), B) Cu-S irregular, C) Cu metálico irregular, D) Cu metálico esferoidal, E) Cu metálico en forma de arborescencias, F) Cu-Zn en aglomerado de partículas semiredondas, G) Cu-Zn irregular con textura porosa, H) Cu-O irregular.	88
5.21	Distribución de tamaño de partículas ricas en Cobre.	88
5.22	Fotomicrografías de partículas ricas en Bario: A) barita (BaSO_4), B) partícula de B-S-O irregular.	89
5.23	Distribución de tamaño de partículas ricas en Bario.	90
5.24	Fotomicrografías de partículas ricas en Titanio: A) Rutilo (TiO_2), B) partícula de Ti-O irregular.	91
5.25	Distribución de tamaño de partículas ricas en Titanio.	91
5.26	Fotomicrografías de partículas ricas en Aluminio: A) Al metálico, B) partícula de Al-O (óxidos de aluminio) esferoidal, C) partícula de Al-O (óxidos de aluminio) irregular, D) partícula de Al-Si-O aglomerado de partículas ultrafinas irregulares.	92
5.27	Distribución de tamaño de partículas ricas en Aluminio.	92
5.28	Fotomicrografías de partículas ricas en Plomo: A) partícula de la fase mineral galena (PbS), B) partícula de Pb-S con morfología irregular, C) óxido de plomo (Pb-O) esferoidal, D) óxido de plomo (Pb-O) irregular, E) aglomerado de partículas esferoidales e irregulares (Pb-O), F) plomo metálico.	94
5.29	Distribución de tamaño de partículas ricas en Aluminio.	94
5.30	Fotomicrografías de partículas minoritarias: A) partícula de Ni irregular, B) esfalerita (Zn,Fe), C) Zn-O agregado de partículas irregulares, D) Zn metálico irregular, E) Halita (NaCl), F) Silvina (KCl), G) agregado de partícula rica en V-Ni, H) partículas ricas en Au morfología regular e irregular, I) Bi metálico irregular, J) Mn con morfología irregular y superficie lisa, K) W metálico, L) Mg-sulfato irregular.	98
5.31	Fotomicrografías de partículas biológicas (polen): A) <i>malvaceae</i> (familia), B) <i>sphaeraleca</i> (género) <i>malvaceae</i> (familia), C) <i>helianthus annuus</i> (especie) <i>asteraceae</i> (familia), D) <i>olea europea</i> (especie) <i>oleaceae</i> (familia), E) <i>fraxinus</i> (género) <i>oleaceae</i> (familia), F) <i>cupressaceae</i> (familia), G) <i>pinus</i> (género) <i>pinaceae</i> (familia) y (H) <i>quercus</i> (género) <i>fagaceae</i> (familia), I) Brochosoma.	100
5.32	Fotomicrografías y espectros de partículas analizadas mediante MET: A) Partícula rica en Si-Ca-Al-Fe-O asociada a K-Mg-S, fase posible: epidota ($\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$). B) Partícula rica en Si-Al-O-Ca-Na asociada a Fe-P-Ti-K-S, fase posible: anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). C) Partículas ricas en hierro metálico con morfología irregular. D) Partícula de carbono como aglomerado de partículas ultra-finas esferoidales e irregulares. E) Partículas ricas en Pb-O con morfología esferoidal e irregular.	103
5.33	Patrón de difracción de electrones y fotomicrografía correspondiente a una fase de moscovita: $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.	105
5.34	Patrón de difracción de electrones y fotomicrografía (recuadro en línea blanca) seleccionada para obtener el patrón de electrones correspondiente a una fase de cuarzo (SiO_2) analizada por TEM.	106
5.35	Algunos planos factoriales con rotación ortogonal de $\text{PM}_{2.5}$.	110
5.36	Relación de la concentración de la ΣHAP (ng m^{-3}) con respecto a la concentración de $\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$) para cada época.	113
5.37	Rosa de vientos para el periodo de muestreo de los HAP (31 de Enero 2014-29 de Marzo de 2014).	114
5.38	Medianas de las concentraciones individuales de $\text{HAP} \leq 202 \text{ g mol}^{-1}$ en las dos	115

	temporadas del 2013 en Salamanca. SF: secas frías (febrero), SC: secas calientes (marzo). El número de muestras (<i>n</i>) corresponde al reportado en la Tabla 4.7 . Mediana (símbolo interno), intercuartiles 25-75 % (rectángulo), percentiles 10-90 (barras).	
5.39	Medianas de las concentraciones individuales de HAP ≥ 228 en las dos temporadas del 2013 en Salamanca. SF: secas frías (febrero) y SC: secas calientes (Marzo). El número de muestras (<i>n</i>) corresponde al reportado en la Tabla 4.19 . Mediana (símbolo interno), intercuartiles 25-75 % (rectángulo), percentiles 10-90 (barras).	116

INDICE DE TABLAS		
Núm.	Nombre	Pág.
1	Composición química de la atmósfera (Modificado de Ackerman y Knox, 2012)	4
1.1	Contaminantes atmosféricos y especificaciones de normas de calidad del aire.	19
1.2	Valores guía de concentraciones permisibles de material particulado.	20
1.3	Límites de concentración recomendados por la OMS para PM ₁₀ y PM _{2.5} , y comparación con la normatividad de México, Estados Unidos (NAAQS-USEPA), California (CARB-US) y la Unión Europea (UE).	21
1.4	Propiedades fisicoquímicas de los HAP que se consideran más nocivos y que cuentan con mayor información (Tomado de Finlayson-Pitts y Pitts 1999).	27
1.5	HAP presentes en material particulado de diferentes partes del mundo.	30
2.	Emisión porcentual de PM ₁₀ por fuentes, año 2006 (Tomado de IEEG, 2006).	39
2.1	Inventario de emisiones en Salamanca por subsector referente a PM ₁₀ (t/a) (Tomado de IEEG, 2006).	40
2.2	Concentraciones promedio y máximas de HAP (ng m ⁻³) con episodios relacionados con la quema de biomasa durante la campaña MILAGRO 2007 (Tomado de INECC, 2007b).	44
4.	Ubicación de los sitios de muestreo.	47
4.1	Iones principales y secundarios (m/z) utilizados para identificar y cuantificar los HAP y sus respectivos estándares internos. El orden en que aparecen los HAP es el mismo en que eluyeron de la columna cromatográfica.	64
5.	Clasificación de grupos de partículas encontradas en el polvo atmosférico de Salamanca.	74
5.1	Identificación de planos a partir de los radios medidos en el patrón de anillos de una red recíproca por comparación con la fase moscovita.	105
5.2	Identificación de posibles ejes zonales relacionados a la red recíproca de Cuarzo (SiO ₂). El porcentaje de error muestra la diferencia entre las distancias interplanares y ángulos medidos contra los calculados por el programa CaRIne crystallography.	106
5.3	Porcentaje de contribución de las variables del PM _{2.5} en ACP tras rotación Varimax.	107
5.4	Contribución de las variables (%) a cada factor principal tras rotación varimax.	108
5.5	HAP identificados durante el periodo de muestreo en Salamanca.	111
5.6	Concentraciones atmosféricas (ng m ⁻³) promedio de HAP determinadas en PM _{2.5} en Salamanca y otras ciudades.	112
5.7	Medianas de las concentraciones (ng m ⁻³) individuales de HAP por dos temporadas en las PM _{2.5} de Salamanca.	114
5.8	Proporciones promedio de las concentraciones de HAP para evaluar la contribución de fuentes.	118
5.9	A) Valores propios, porcentaje de varianza absoluta y acumulada de los componentes principales. B) Proporciones de contribución de las variables de HAP en ACP.	119
5.10	Acciones tomadas en fuentes de emisión potenciales de PM (IEEG, 2007).	120

1. INTRODUCCIÓN Y GENERALIDADES DEL MATERIAL PARTICULADO

1.1. Introducción

En los últimos años, sociedad y comunidad científica han puesto un especial interés a la problemática ambiental en términos de contaminación, por los trastornos al desequilibrio en la naturaleza y en la vida misma. El progreso tecnológico e industrial y el acelerado crecimiento demográfico producen una alteración del medio llegando en algunos casos a atentar contra el equilibrio ecológico de la Tierra, no es que exista una incompatibilidad en el desarrollo tecnológico, el avance de la civilización y el mantenimiento del equilibrio ecológico, pero es importante que el ser humano sepa armonizarlos.

Se entiende por contaminación atmosférica a la alteración de la composición natural de la atmósfera a consecuencia de elementos extraños que se pueden presentar como partículas sólidas, líquidas, gases o mezclas de estas formas, ya sea por causas naturales o antropogénicas (Watkins et al., 2001).

La principal fuente de contaminación atmosférica son los procesos que implican combustión al producirse la oxidación de los distintos elementos que componen los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas). La combustión de estas materias primas se produce en los procesos o en el funcionamiento del sector industrial y de transporte por carretera, principalmente. Las impurezas del combustible, una proporción inadecuada entre el combustible y el oxígeno del aire, bajas o altas temperaturas causan la formación de productos secundarios como monóxido de carbono, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, emisiones de partículas, compuestos orgánicos volátiles (COV), dioxinas y furanos, entre otros (Wark y Warner, 2002; Aránguez et al., 1999).

Estos y muchos más contaminantes del aire representan un problema persistente e importante con implicaciones principalmente en la salud de la población, razón por la cual, existe una clasificación adoptada en muchos países incluyendo México que hace la diferencia entre contaminantes criterio y no criterio, los primeros (SO_2 , NO_2 , PM, Pb, CO y O_3) fueron objeto de evaluaciones publicadas en documentos criterio de la calidad del aire en los Estados Unidos con el objetivo de establecer para los contaminantes niveles permisibles que protegieran a la salud, el medio ambiente y el bienestar de la población. Por otro lado los no criterio han comenzado a ser estudiados más recientemente y no cuentan con información tan amplia a comparación de los criterio (INECC, 2013).

De los contaminantes criterio, el material particulado (p.s.i PM) es uno de los principales contaminantes en zonas urbanas del mundo y, por ello de los más estudiados. La importancia de sus investigaciones radica en la variedad de impactos negativos a la salud humana, principalmente, entre ellos disminución visual e incremento de riesgo de muerte por causas cardiopulmonares (Pope y Dockery, 2006), como consecuencia de la gran variedad de fuentes naturales o antropogénicas y por poseer un amplio rango de propiedades morfológicas, físicas, químicas y termodinámicas que hacen posible su interacción con otros contaminantes que en última instancia agravan su efecto (Aránguez et al., 1999).

Tal es el caso de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), que como contaminantes han despertado la preocupación debido a que algunos compuestos han sido identificados como carcinógenos, mutágenos y teratógenos (p. ej. Benzo[a]pireno), en el aire están presentes como vapores o están adheridos a las superficies de pequeñas partículas sólidas (ATSDR, 1995).

México se caracteriza por ser un país en desarrollo con crecimiento urbano e industrial pero con un proceso lento en programas de gestión y mitigación de contaminantes atmosféricos, por lo cual, además de realizar mediciones de la concentración de este contaminante, es necesario evaluar su comportamiento en el espacio y tiempo, asociándolo a fenómenos meteorológicos, composición química y origen permitirán orientar estrategias de control y realizar seguimiento por parte de las autoridades ambientales interesadas.

Además en la actualidad surge la necesidad de realizar estudios en lugares del país no sobrepoblados, pero si definidos como focos de contaminación (mala calidad de aire, reportes clínicos de problemas en sistemas respiratorio, presencia de alergias, etc.) e identificados por una alta actividad industrial, los cuales presentan características diferentes a ciudades ya estudiadas.

1.2. Antecedentes generales

La historia de la contaminación antropogénica del aire ambiente, inicia desde la utilización del fuego hasta los procesos industriales altamente sofisticados de la actualidad. Una vez que el hombre se volvió sedentario al formar comunidades agrarias, terminó por agotar el combustible (madera) en zonas específicas, emitiendo a la atmósfera gases y partículas, principalmente (Europa, siglo XII y XIII). Sin embargo, este suceso no se comparó con lo que generó el uso del carbón (gases sulfurosos, humos negros y cenizas, pero fue hasta la revolución industrial (Europa a mediados de siglo XVIII) que al expandirse rápidamente por todo el mundo, tomó como fuente de energía la combustión de carbón. Industrias ya incluían procesos químicos con generación de sustancias tóxicas, y la industria metalúrgica se tornó como la fuente principal de SO₂ a la atmósfera. Durante el siglo XIX y a principios del XX, el carbón era la fuente principal de calor, energía y contaminación en el mundo. Sin embargo, empezó a tener competencia cuando en 1859 se inició, en Pensilvania, la perforación del pozo petrolero, de rápidos beneficios comerciales. La refinación de petróleo y la industria automovilística experimentaron un extraordinario crecimiento en el siglo XX, junto con sus diversas industrias derivadas, como el acero y la fabricación de caucho. No obstante la Segunda Guerra Mundial y sus consecuencias aceleraron el aumento en las concentraciones de sustancias nocivas en la atmósfera, tomando como industria principal la petroquímica, y dando camino a la industria nuclear (Wark y Warner, 2002).

A través de los años se han presentado episodios importantes en cuestiones de salud pública ocasionados por la contaminación del aire, los más famosos son; Meuse Valley (1930), Donora (1948), Londres (1952) y New York (1966), provocados durante una inversión térmica y acumulación de contaminantes como SO₂, fluoruros, PM y H₂SO₄, principalmente. Dentro de los accidentes de contaminación del aire debidos a un mal funcionamiento mecánico ya documentados se encuentran; Poza Rica, México (1950); Bhopal, India (1984); Chernobyl (1986), caracterizados por descarga inadvertida de H₂S al aire, descarga de 30 toneladas de

isocianato de metilo (C_2H_3NO) y explosión de una central nuclear, respectivamente (Yassi et al., 2002). El más actual llamado accidente nuclear y ocasionado por el terremoto de Japón oriental (2011) donde las estructuras, funcionamiento y dispositivos de emergencia de los reactores colapsaron (Montenegro, 2011). Episodios y accidentes potencian numerosas crisis como muerte de individuos por intoxicación y proliferación de enfermedades, destrucción masiva, redes viales deterioradas, interrupción en el suministro de combustible, electricidad y alimentos, entre muchas otras.

Los estudios realizados durante los últimos 15 años han presentado pruebas sustanciales de que la exposición prolongada a la contaminación del aire es un factor de riesgo de enfermedad cardiopulmonar y muerte (Miller et al., 2007). Revisiones recientes en la literatura sugieren que el material particulado fino ($PM_{2.5}$), tiene un papel principal en efectos adversos para la salud (Pope y Dockery, 2006; Castro et al., 2010).

La Organización Mundial de la Salud (WHO, 2011) en su reporte “Urban outdoor air pollution database” indica en el caso de partículas menores a 2.5 micras, las ciudades de Mexicali, Monterrey y la Zona Metropolitana del Valle de México se ubican entre las primeras 20 ciudades de un total de 565 ciudades que miden este contaminante en el mundo, ocupando las posiciones 4, 18 y 20 respectivamente, seguidas por Guadalajara en la posición 28. En el caso de partículas PM_{10} , el reporte reúne información de 1082 ciudades del mundo, donde las ciudades mexicanas están en el 16 % más alto, como Mexicali (34), Tecate (88), Monterrey (115), Ciudad Juárez (122), Toluca (134), Tijuana (156), Salamanca (175), León (178) y el Valle de México, el número entre paréntesis indica la posición.

Debido a los impactos generados, se ha tomado interés por legislaciones, organismos e investigaciones con el fin de erradicar o mitigar los problemas ya existentes, y dar soluciones para prevenir.

En Estados Unidos se crea la Agencia de Protección Ambiental (p.s.i. EPA) cuyo fin es impulsar acciones en bien de la salud humana y el medio ambiente. Europa cuenta con la Comisión Europea encargada del decreto en normas para valores permisibles a favor del medio ambiente. Por su parte, México actualmente cuenta con el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) quien genera investigación científica para actualizar las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) que establecen límites permisibles de los contaminantes así como procedimientos a emplearse. También ha tomado medidas como la prohibición del uso de combustible con más del 2 % de azufre (1991) y la eliminación gradual de Pb, así como la incorporación progresiva de convertidores catalíticos y de mejores sistemas de combustión en la industria y servicios. Actualmente cuenta con redes de monitoreo que permiten cuantificar principalmente, contaminantes criterio, con la finalidad de reducir contingencias ambientales y proveer de información al público para la protección de su salud. Además, existen programas para mejorar la calidad del aire (Proaires) que buscan revertir las tendencias del deterioro, ya que incorporan medidas para el control y abatimiento de las emisiones de contaminantes. A la fecha las zonas con Proaires son: Valle de México, Guadalajara, Monterrey, Valle de Toluca, Ciudad Juárez, Tijuana-Rosarito, Mexicali, Salamanca, Valle de Puebla y Michoacán (INECC, 2013). También se ha promovido la investigación en el uso de energías renovables como la energía eólica, donde México tiene

potencial para el aprovechamiento de esta energía con estados como Oaxaca, Baja California Norte y Sur, Quintana Roo, Sinaloa, Veracruz, Hidalgo y Zacatecas (Henestroza, 2009).

1.3. Generalidades de la atmósfera

La atmósfera tiene una estructura y dinámica compleja que hace que las variaciones de la concentración de los contaminantes se genere como consecuencia de varios procesos, entre los que se incluyen; el transporte por el viento (movimiento advectivo), la difusión turbulenta (movimiento convectivo), las emisiones, los procesos de deposición seca y húmeda, los procesos de formación y destrucción química y los cambios de estado físico. El alcance de la contaminación se extiende a diferentes escalas; local, cerca de 5 km; urbana, de 5 a 50 km; regional, de 50 a 500 km; continental, de 500 a miles de km; y global, nivel mundial (Gyr y Rys, 1995).

Por definición, la atmósfera es la capa gaseosa que rodea a la Tierra, cuyo espesor aproximado es de 1000 km y mantenida por acción de la gravedad (Casas et al., 2007). Cuenta una composición química, principalmente de nitrógeno (78 %), oxígeno (21 %), argón (1 %), con trazas de bióxido de carbono, ozono y vapor de agua, entre otros. Algunos de estos gases experimentan cambios en su composición en espacio y tiempo. La **Tabla 1** indica la variabilidad en composición de los gases presentes en la atmósfera. En especial, la cantidad de vapor de agua varía diariamente y de lugar en lugar, esta variabilidad es ocasionada por los cambios físicos de estado en relación al clima (Ackerman y Knox, 2012).

Tabla 1. Composición química de la atmósfera (Modificado de Ackerman y Knox, 2012).

	Símbolo	Porcentaje por volumen (%)
Mayor permanencia		
Nitrógeno	N ₂	78.08
Oxígeno	O ₂	20.95
Argón	Ar	0.93
Gas variable		
Vapor de agua	H ₂ O	0 a 4
Dióxido de carbono	CO ₂	0.039
Metano	CH ₄	0.00018
Óxido nitroso	N ₂ O	0.00003
Ozono	O ₃	0 a 7x10 ⁻⁶
CFCs	CFCs	2x10 ⁻⁹ a 5x10 ⁻⁶

La atmósfera se divide verticalmente en cuatro capas; tropósfera, estratósfera, mesosfera y termosfera (**Figura 1**), donde la temperatura del aire varía con respecto a la altura, lo cual permite atemperar las variaciones térmicas entre el día y la noche. Las dos primeras y en menor medida la tercera son de vital importancia para el estudio del transporte de contaminantes ya que en estas hay una mayor transferencia de masa y calor (Ahrens, 2012). Las cuales se describen a continuación.

Tropósfera. Cuyo espesor se encuentra entre los 8 y 15 km aproximadamente, contiene el 75 % de la masa total de los gases que constituyen la atmósfera, es la capa más activa, pues el aire ubicado ahí, se encuentra en constante movimiento y casi todo el vapor de agua está concentrado en este punto. Su característica física más importante es que la temperatura va descendiendo con la altura, a razón de 0.6 °C cada 100 m, hasta 12 km donde se estabiliza,

marcando el lugar de la tropósfera y alcanzando el inicio de la tropopausa. La parte más baja de la tropósfera se conoce como capa límite y su altura depende de la temperatura, velocidad de viento, posición geográfica y de la rugosidad de la superficie terrestre. Por lo general, durante el día es de 2 km, y por la noche es menor a 100 m (Ledesma, 2011).

Tropopausa. Dependiendo del lugar en el planeta donde nos encontremos alcanza una altura diferente, 15 km en el ecuador y 6 km en los polos. En su espesor se han identificado las nubes cirrus debido a su influencia dinámica en el balance radiativo global y su efecto sobre el clima en la tierra (Lavorato et al., 2010).

Estratósfera. Es una región muy estable por encima de los 15 y 50 km de la corteza terrestre, casi no contiene vapor de agua por eso se forman muy pocas nubes, a 28 km de altitud se encuentra la capa de ozono cuya función es absorber la radiación UV y contiene el 19 % de los gases de la atmósfera (Spedding, 1981).

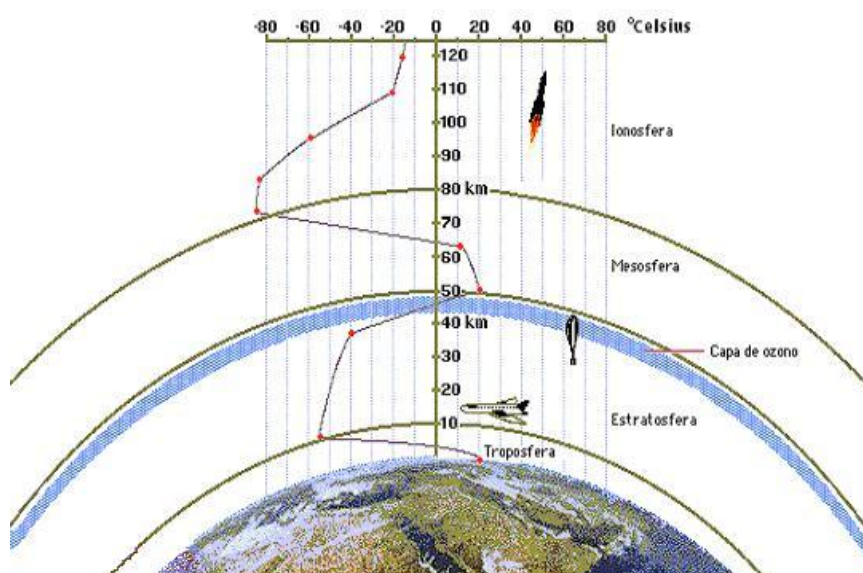


Figura 1. Capas de la atmósfera (Tomado de www.astronomia.com)

1.3.1. Influencia de los factores meteorológicos y topográficos en los contaminantes

La contaminación atmosférica se inicia con la emisión de contaminantes seguida por su transporte, difusión e interrelación de contaminantes en la atmósfera. El ciclo se completa cuando los contaminantes se depositan sobre alguna superficie; sin embargo, algunos pueden regresar a la atmósfera debido a la resuspensión por acción del viento (Wark y Warner, 2002)

La dinámica meteorológica es el estudio del movimiento del aire en la atmósfera terrestre asociado con el tiempo y clima, estos movimientos se organizan en características de circulación coherentes que afectan la actividad humana, principalmente (Holton y Hakim, 2013).

Los factores meteorológicos que interactúan con los contaminantes atmosféricos son; viento, precipitaciones, humedad del ambiente, temperatura, presión atmosférica y radiación solar, mientras que los factores topográficos se refieren a la altitud, relieve y morfología del sitio (Viana et al., 2002).

La descripción de estos factores se presenta a continuación.

Velocidad y dirección del viento. La velocidad del viento es el movimiento de las masas de aire con respecto a la superficie terrestre. La velocidad del viento aumenta con la altura e influye en la dilución de contaminantes, interviene en el tiempo de transporte y limita la ascensión de los contaminantes a la atmósfera (EPA, 1995).

Temperatura. La temperatura disminuye con la altitud y es utilizada como criterio para definir la estabilidad atmosférica. Si la decrece fuertemente con la altitud, la atmósfera es inestable y la mezcla de contaminantes es favorecida, produciéndose una buena dispersión. Cuando la temperatura disminuye con la altura entre 1 °C y 0.6 °C la atmósfera es neutra y la difusión de contaminantes será homogénea en los planos vertical y horizontal. Por otro lado, la inversión térmica se produce cuando la temperatura del aire aumenta con la altitud; en este caso la ausencia de una mezcla vertical provoca que los contaminantes no se dispersen hacia las capas superiores de la atmósfera (Ezcurra, 1991).

Radiación solar. Proporcionará estabilidad o inestabilidad atmosférica, una radiación solar fuerte corresponde a una altura solar superior a 60 °C con un cielo despejado. Una radiación solar ligera corresponde a una altura solar superior a 15 °C y hasta 35 °C, con un cielo despejado. Una cubierta de nubes superior o igual a 5/8 provocará una reducción de la radiación solar de fuerte a moderado. Según la intensidad de la radiación se ven favorecidas o no las reacciones fotoquímicas de los aerosoles (Ezcurra, 1991).

Presión atmosférica. Factor meteorológico de gran importancia, con la cual una inversión térmica puede ser duradera bajo un sistema estacionario de altas presiones unidas a una baja velocidad de viento contribuyendo a altas concentraciones de contaminantes (Martínez y Díaz de Mera, 2004).

Precipitaciones. Las lluvias pueden acelerar la sedimentación de las partículas por efecto del lavado troposférico, que se refiere al arrastre de partículas por las gotas de agua (Grantz et al., 2003).

Relieve. Todo obstáculo o elemento de relieve natural puede influir en la dispersión de un contaminante en la atmósfera, de esta forma, la velocidad y dirección del flujo de aire pueden ser modificadas alrededor y por encima de un obstáculo; produciendo condiciones que contribuyen a la dispersión de los contaminantes. La forma del obstáculo, sus dimensiones y su posición respecto a la dirección del viento son parámetros que determinan la influencia del relieve sobre el transporte y difusión de contaminantes (Velázquez, 2003).

1.4. Generalidades del material particulado (PM)

Se define como partículas o material particulado (p.s.i. PM) a la mezcla compleja de partículas sólidas y/o líquidas suspendidas en el aire, las cuales varían de tamaño, naturaleza y composición química, dependiendo de sus fuentes de emisión (Gieré y Querol, 2010).

El término mezcla compleja hace referencia a la presencia de productos químicos y/o elementos biológicos, como metales, sales, compuestos orgánicos volátiles (COV), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y endotoxinas que pueden interactuar entre sí formando otros compuestos (Arciniégas, 2012).

Se ha observado que el comportamiento químico del material particulado está determinado por su composición química y por los tipos de gases que puede adsorber sobre su superficie, en algunos casos la interacción del PM y sus gases producen un efecto sinérgico más poderoso que los componentes individuales (Parra et al., 2014).

Un aerosol especifica al material particulado y al gas en el que se suspende (Gieré y Querol, 2010). En la mayoría de los casos el gas es aire que contiene el material particulado producido por distintos mecanismos de formación como la condensación de vapor, combustión o desintegración mecánica (WHO, 2011b). Existen aerosoles inorgánicos (dominados como sulfatos y nitratos) y los aerosoles orgánicos formados a partir del humo de los incendios forestales, sal marina, partículas volcánicas, compuestos orgánicos volátiles (COV) y otros (Millan et al., 1997).

1.5. Clasificación del material particulado

El material particulado se puede clasificar de acuerdo a diferentes criterios: distribución de tamaño, origen y composición química (EPA, 2009).

1.5.1. Distribución de tamaño del material particulado

El parámetro empleado para describir el comportamiento y las propiedades del material particulado, es el tamaño. Generalmente se ha utilizado el término “diámetro” en suposición a una partícula esférica. No obstante, las partículas atmosféricas pueden ser cúbicas, cilíndricas o amorfas, por tal razón se establecieron los términos de “diámetro aerodinámico equivalente” y “diámetro de Stokes”. El diámetro aerodinámico equivalente se define como el diámetro de una partícula esférica que posee una velocidad de sedimentación similar a la partícula en cuestión, pero con una densidad igual a 1 g cm^{-3} ; mientras que el diámetro de Stokes, describe el tamaño de la partícula basado en la fuerza de arrastre aerodinámica impartida sobre una partícula cuando su velocidad difiere de la del fluido en donde se encuentra contenida. Para una partícula esférica, es igual al diámetro físico de la partícula mientras que para partículas de forma irregular, es el diámetro de una esfera equivalente que tendría la misma resistencia aerodinámica que la partícula en cuestión (Aragón, 2011).

El intervalo de tamaños del material particulado en la atmósfera es de 0,001 y 50 μm . Hace 15 años su estudio y regulación estaba orientado en partículas suspendidas totales (PST), las cuales son menores a 100 μm de diámetro aerodinámico, posteriormente la atención se enfocó

en partículas menores de $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) y actualmente en las menores a 2.5 y $1\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$ y PM_1), clasificadas como extra-gruesas, gruesas, finas y ultrafinas, respectivamente. Estas últimas son de especial interés por tiempos de permanencia mayor en el ambiente y características fisicoquímicas más complejas. Además, el comportamiento de las partículas en la atmósfera está determinado por su tamaño, siendo las de menor tamaño afectadas por movimientos de tipo browniano y las de mayor tamaño por fuerzas gravitacionales e inerciales. En estudios de calidad de aire para clasificar las fracciones granulométricas destaca la nomenclatura de; PST, PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 (USEPA, 2006).

Se identifican diferentes intervalos de tamaños de partículas denominadas “modas” que están relacionadas en su mayoría con el mecanismo de formación del material particulado en la atmósfera; nucleación, Aitken, acumulación y moda gruesa, descritas a continuación y mostradas en la Figura 1.1 en función del diámetro (EPA, 2003).

Nucleación. Las partículas presentan un diámetro aerodinámico inferior a $20\ \text{nm}$, los gases con capacidad de formar dichas partículas son H_2SO_4 , NH_3 y H_2O . El proceso de nucleación depende de la concentración del gas precursor, la humedad relativa y temperatura, en específico, se ve favorecida por descensos en la temperatura y/o incrementos en humedad relativa. Durante episodios de contaminación por la actividad del tráfico se detecta con frecuencia la presencia de partículas de esta moda, aunque se desconoce la proporción de aquellas emitidas directamente como material particulado primario (p. ej. Carbono elemental en motores a diesel) por los vehículos o si se forman al entrar en contacto los gases de combustión con el aire ambiente (a menor temperatura) (Zanón y Triola, 2008).

Aitken. Las partículas presentes en esta moda tienen un intervalo de diámetro de 0.02 - $0.1\ \mu\text{m}$. Estas partículas pueden tener un origen primario (natural o antropogénico) o secundario (a partir de partículas de la moda de nucleación). Es muy probable que las de origen secundario se formen por procesos de coagulación a partir de la moda de nucleación, por condensación y/o por reacciones en fase líquida (con compuestos inorgánicos) (Zanón y Triola, 2008; EPA, 2003).

Acumulación. Las partículas presentes en esta moda tienen un diámetro de entre 0.1 - $1\ \mu\text{m}$. En la atmósfera las partículas de la moda Aitken crecen hasta formar parte de la moda de acumulación por medio de reacciones en fase líquida que tienen lugar en gotas de agua en las nubes. Aproximadamente el 90 % del sulfato que se forma en la atmósfera es originado por la oxidación en fase líquida del dióxido de azufre en las nubes (Zanón y Triola, 2008).

Gruesa. Se engloban las partículas de diámetro superior a $1\ \mu\text{m}$. la mayor parte de partículas en esta moda se forman por procesos mecánicos tales como la erosión de la superficie terrestre. Aunque las partículas de origen primario dominan esta moda, también es posible encontrar partículas de origen secundario, estas partículas ocurren por ejemplo, en la reacción del $\text{HNO}_{3(g)}$ con CaCO_3 formando $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, es decir, reacciones primarias de origen cristal o marino y gases presentes en la atmósfera (EPA, 2003).

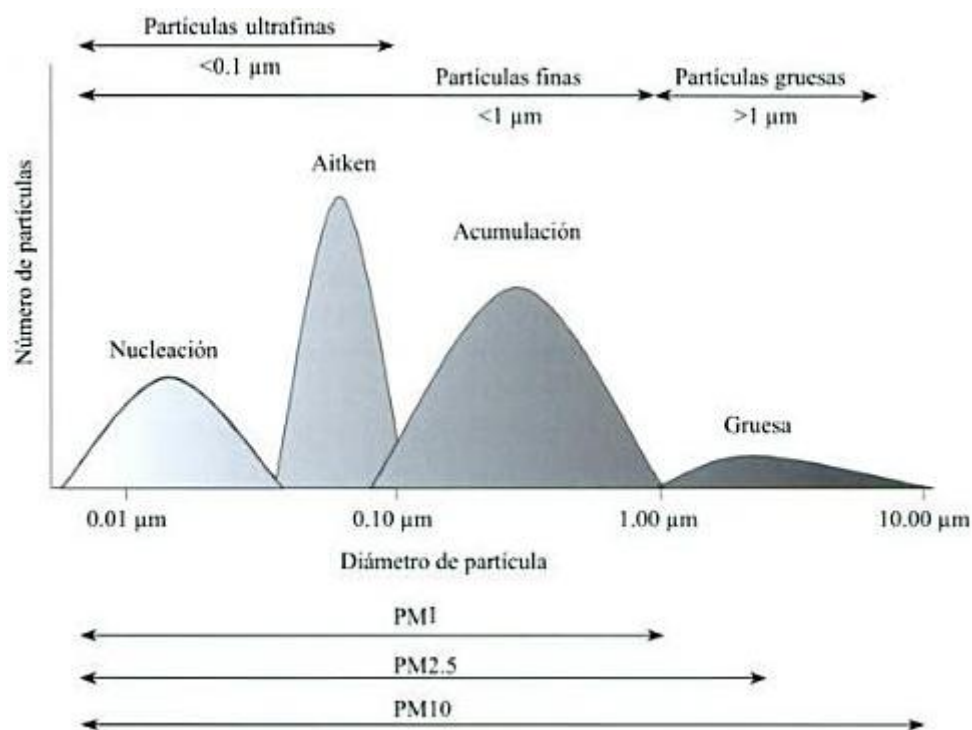


Figura 1.1. Distribución del número de partículas en función del diámetro (Modificado de EPA, 2003).

1.5.2. Origen del material particulado

El material particulado puede ser emitido por una gran variedad de fuentes de origen natural (p.ej. provenientes de polvo mineral, incendios forestales, aerosol marino y material biológico) (De Miranda et al., 2012) u origen antropogénico (combustión incompleta de derivados de petróleo, generación de energía eléctrica, tránsito vehicular, actividades industriales, etc.) (Karnae y Jhon 2011; Pey, 2009).

Las fuentes antropogénicas son la principal fuente de producción de la fracción fina del material particulado ($PM_{2.5}$) y se originan principalmente en los procesos de combustión de materiales de origen biológico (madera, carbón, aceites), de vehículos de motor, actividad industrial y generación de energía eléctrica (Tabazadeth, 2005).

Para identificar claramente una fuente de emisión, en el 2006, la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA), realizó una clasificación que permite distinguir fuentes fijas y móviles, donde, las fuentes fijas se caracterizan por una zona específica y pueden subdividirse en puntuales (un solo sitio; industria, comercio, etc.), de área (amplia distribución; caminos, quema agrícola, etc.) y naturales (volcanes, incendios forestales, entre otros) por su parte las fuentes móviles se caracterizan por desplazarse de un lugar a otro (p. ej. vehículos) (Aragón, 2011).

1.5.3. Composición química del material particulado

La composición química del material particulado es muy diversa y depende principalmente de la fuente emisora y del mecanismo de formación (EC, 2004). Se pueden encontrar tanto compuestos mayoritarios como minoritarios, descritos a continuación.

- Compuestos mayoritarios

Material mineral. Representa la fracción mayoritaria de partículas atmosféricas terrestres, su formación se debe a la acción de vientos en forma de emisiones fugitivas, ya que se producen en regiones desérticas, áridas o semiáridas y se caracterizan por su granulometría gruesa, por lo cual la abundancia depende en gran medida de la superficie del suelo, humedad y cobertura vegetal. Generalmente están constituidas por: calcita (CaCO_3), cuarzo (SiO_2), dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], arcillas [sobre todo caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e illita $\text{K}(\text{Al,Mg})_3\text{SiAl}_{10}(\text{OH})$], feldspatos [KAlSi_3O_8 y $(\text{Na,Ca})(\text{AlSi})_4\text{O}_8$] y cantidades inferiores de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y óxidos de hierro (Fe_2O_3), entre otros. Actividades como la construcción, la minería o la fabricación de cerámicas o cementos generan partículas minerales, ya sea a través de la propia actividad o durante los procesos de manipulación y transporte de materias primas (emisiones fugitivas). El tráfico rodado puede constituir también una fuente de partículas minerales, a través de la erosión del suelo (Querol et al., 2008).

Aerosol marino. El aerosol marino es el segundo tipo de partículas de mayor importancia en cuanto a volumen total en la atmósfera se refiere (38 % de las emisiones globales a nivel terrestre) (IPCC, 1996), y son partículas primarias de origen natural en su mayoría. Existen dos mecanismos principales de formación de este tipo de partícula: a) la ruptura de burbujas de aire que alcanzan la superficie de los océanos, y b) la agitación de la superficie de los mares y océanos por acción del viento. Entonces el número de partículas de origen marino en la capa límite oceánica es directamente proporcional a la velocidad del viento. La composición general de un aerosol marino es principalmente cloruro de sodio (NaCl) aunque otras formas de cloruros y sulfatos presentes (p. ej. MgSO_4 o K_2SO_4) también se encuentran presentes (EPA, 2009).

Sulfatos. Los sulfatos presentes en la atmósfera son partículas secundarias formadas generalmente por la oxidación de precursores gaseosos (principalmente SO_2), son solubles en agua y residen en su mayoría en la fracción $\text{PM}_{2.5}$. El diámetro de este tipo de partículas suele ser $<1 \mu\text{m}$ (EPA, 1996). Los sulfatos representan aproximadamente el 7-10 % de las emisiones globales a nivel terrestre (IPCC, 1996).

Las principales formas de azufre (S) encontradas en partículas en la atmósfera corresponden a sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), bisulfato de amonio (NH_4HSO_4) y ácido sulfúrico (H_2SO_4), resultado de la conversión de gas a partícula. El sulfato de sodio (Na_2SO_4) puede encontrarse en zonas costeras donde el ácido sulfúrico reacciona con el cloruro de sodio (NaCl) de la sal marina (EPA, 2009).

Nitratos. La forma más común de los nitratos en el material particulado en la atmósfera es como NH_4NO_3 , compuesto que se deriva de la neutralización de vapores de HNO_3 por NH_3 . Estos compuestos representan aproximadamente del 2 al 5 % de las emisiones globales. En

ambientes con elevadas concentraciones de Na^+ y Ca^{2+} es posible registrar también la presencia de NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ particulado de origen secundario (EPA, 2009).

Carbón elemental (CE). Está constituido principalmente por carbono negro (hollín) formado durante la combustión incompleta de combustibles fósiles y biomasa. Presenta una estructura similar al grafito, y por lo tanto su origen es primario (Mahmound et al., 2008). Está compuesto por moléculas de alto peso molecular, es de color negro y consiste en material orgánico no volátil.

Carbón orgánico (CO). Comprende a las partículas con una gran diversidad de compuestos orgánicos de tamaño de 20 a 40 átomos de carbono, pueden ser de origen primario derivadas de fuentes móviles o industriales, o secundario resultado de la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV) (Mugica et al., 2010).

- Compuestos minoritarios

Estos compuestos pueden estar presentes adicionalmente a los compuestos mayoritarios en las partículas o formar parte de ellos.

Elementos traza. Ejemplos son los metales Pb, Cd, Hg, Ni, Cr, Zn y Mn, los cuales pueden ser emitidos por procesos metalúrgicos, sistemas de combustión, etc. Las concentraciones de los elementos traza son muy pequeñas (< 100 ppm), tanto que su detección es a menudo una función de la sensibilidad del procedimiento analítico (INECC, 2012).

Compuestos orgánicos traza. 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 muy bajas concentraciones, ejemplos de ellos son los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y alifáticos, los aldehídos, los ácidos carboxílicos y cetonas, entre otros (INECC, 2012).

Se ha demostrado que la distribución de elementos que componen las partículas varía por zona de estudio y tamaño de partícula; así, el calcio es el elemento mayoritario en las PM_{10} , mientras que el sodio, azufre y calcio son los elementos mayoritarios de las $\text{PM}_{2.5}$. De diversas caracterizaciones de partículas llevadas a cabo en varias partes del mundo se ha establecido que una muestra típica de la fracción $\text{PM}_{2.5}$ contiene principalmente sulfatos, nitratos, amonio, plomo, cadmio, carbón orgánico (CO) y carbón elemental (CE) entre otros y con respecto a la fracción del material particulado PM_{10} su composición principal es de hierro, aluminio, calcio, sodio, sílice, cloruro y polvo mineral (INE, 2008; Negral et al., 2008).

La **Figura 1.2** representa la composición química de las principales fracciones del material particulado sobre una distribución de tamaño esquemática, donde se muestra que la mayoría de las partículas antropogénicas tienen diámetros aerodinámicos menores a $2.5 \mu\text{m}$, mientras que las partículas de material geológico y polen tienen diámetros aerodinámicos superiores a $2.5 \mu\text{m}$ (Galvis y Rojas, 2011).

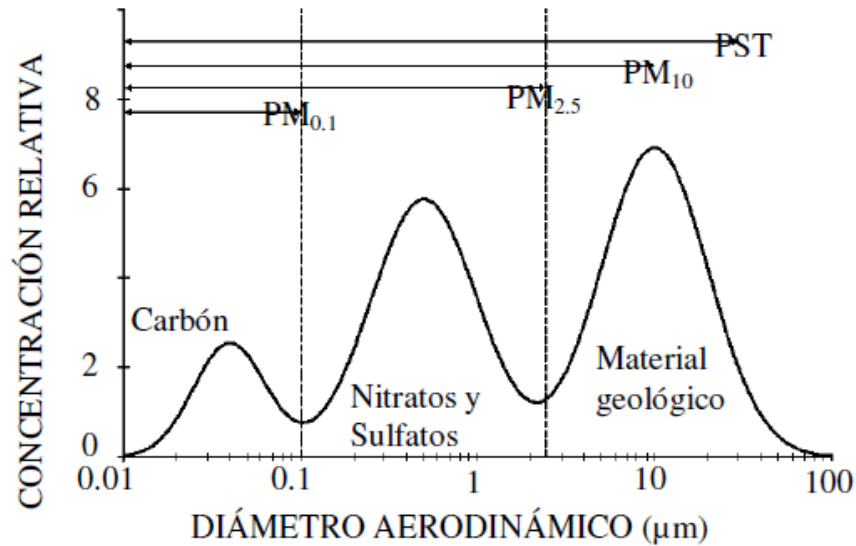


Figura 1.2. Composición química dominante en cada intervalo de tamaño del material particulado atmosférico (la concentración relativa es meramente ilustrativa). (Tomado de Galvis y Rojas, 2011).

1.6. Permanencia del material particulado en la atmósfera

La permanencia del material particulado en el aire ambiente tras su emisión o formación, siempre está en función de parámetros como el diámetro, composición química y propiedades termodinámicas. Se ha identificado que las partículas con tamaño inferior a $0.02\ \mu\text{m}$ permanecen en la atmósfera por un tiempo de horas debido a la rápida transformación a la moda Aitken, partículas de diámetro superior a $20\ \mu\text{m}$ son eliminadas de la atmósfera por gravedad en un tiempo del orden de horas, mientras que las partículas de diámetro $2\text{--}3\ \mu\text{m}$ presentan un tiempo de residencia de 2 y 4 días, siendo las partículas pertenecientes a la moda de acumulación y al límite superior de la moda Aitken ($0.1\text{--}1\ \mu\text{m}$) las que presentan el mayor tiempo de residencia en la atmósfera (Viana et al., 2002).

Se entiende por deposición seca al proceso mediante el cual, el material particulado en la atmósfera pasa de nuevo al suelo o superficie vegetal por acción de corrientes de aire o gravedad en función de las propiedades físicas de la partícula (tamaño de partícula, forma, densidad, etc.), en contraste, la deposición húmeda describe la remoción de partículas desde la atmósfera por hidrometeoros (gotas, niebla, lluvia, granizo, etc.) característico de regiones polares, montañosas y de latitud media. La deposición húmeda tiene lugar a través de dos mecanismos: el “rainout”, que se produce en el interior de las nubes, donde las partículas atmosféricas actúan como núcleos de condensación de las mismas y son eliminadas al formarse las gotas de agua y el “washout”, que ocurre por debajo de las nubes, cuando los meteoros (lluvia y nieve) caen y capturan las partículas por impactación (Hussein et al., 2012; Paramonov et al., 2011).

En cuanto a composición química, las partículas carbonáceas y orgánicas son difíciles de mojar, por lo que antes de ser removidas por deposición húmeda deben pasar por un periodo de oxidación superficial, lo que resulta en tiempos de residencia mayores cuando se comparan con las partículas inorgánicas, como sulfatos (Hussein et al., 2012).

Otros factores que afectan el tiempo de residencia del material particulado en la atmósfera son sus propiedades termodinámicas, que se refieren a la distribución de la masa entre la fase gaseosa y el material particulado, lo cual depende de la temperatura y la humedad. Así, se espera que si hay cambios en la temperatura y la humedad en la atmósfera, también haya cambios en las concentraciones de las partículas como sulfato de amonio y algunos aerosoles orgánicos. Por ejemplo las concentraciones de partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ asociadas con sulfatos de amonio son bajas en verano y altas en invierno (EC, 2004).

1.7. Efectos perjudiciales del material particulado

Debido a que el material particulado está constituido por un conjunto heterogéneo de componentes emitidos por diversas fuentes, sus efectos sobre el entorno son también muy variados, y en su mayoría el tamaño de partícula está directamente relacionado con su potencial a causar problemas de salud de la población, vegetales, materiales y clima, seguido de la composición química (USEPA, 2006).

Se entiende por salud ambiental a la teoría y práctica de evaluar, corregir, controlar y prevenir aquellos factores en el medio ambiente que puedan afectar adversamente a la salud de presentes y futuras generaciones (WHO, 2011b). La conciencia de un medio ambiente deteriorado produce efectos adversos supone un nuevo escenario para su estudio.

El estudio del material particulado presenta un reto científico por conocer a fondo las propiedades físico-químicas desde el origen hasta interpretar los cambios de transición que presentan durante su estancia en la atmósfera para determinar los diferentes mecanismos en los cuales intervienen las partículas en los impactos a los ecosistemas.

A continuación se describe los efectos que tiene el material particulado en la salud, clima, visibilidad y ecosistemas.

1.7.1. Efectos en la salud humana

El aparato respiratorio es la principal vía de entrada del material particulado al organismo. La deposición de las partículas en el tracto respiratorio y su efecto están en función de la granulometría, morfología y composición química, así como del tiempo de exposición y susceptibilidad de cada persona. Recientemente se ha utilizado la toxicología y la epidemiología ambiental, con el objeto de encontrar los mecanismos biológicos y fisiológicos que presenta el material particulado en el organismo por el daño que ocasionan en la salud, además de las propiedades responsables de los mismos (Lippmann, 2010).

Dentro de los efectos más frecuentes destacan los siguientes (Zavala, 2012).

- Muerte prematura (personas con enfermedades cardíacas o pulmonares)
- Ataques al corazón (no fatales)
- Latido irregular del corazón
- Asma agravada
- Función pulmonar menor

- Síntomas respiratorios (irritación, tos, dificultad para respirar)
- Efecto tóxico: absorción de material tóxico en la sangre (p.ej. plomo, cadmio y zinc)
- Efectos alérgicos o de hipersensibilidad (p.ej. productos químicos, granos de arena,)
- Fibrosis: p.ej. asbesto y cuarzo.
- Cáncer: p.ej. asbestos, cromatos
- Irritación de las mucosas: p.ej. ácidos y álcalis

Como se observa en la **Figura 1.3A** las partículas $< 10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) pueden penetrar en la región traqueobronquial, pero las $\text{PM}_{2.5}$ pueden alcanzar la cavidad alveolar provocando mayores afecciones, sin embargo no se descarta que las partículas $> \text{PM}_{10}$ depositadas en la región extratorácica sean transportadas a la región traqueobronquial con ayuda de las mucosas nasales. Como se puede observar en la **Figura 1.3B** Las partículas $\text{PM}_{0.1}$ son demasiado pequeñas para sedimentar durante la respiración, no obstante también se depositan en paredes alveolares por difusión o bien se expulsan con la misma respiración, se eliminan rápidamente y no son retenidas en cantidad en el parénquima pulmonar (Lippmann, 2010; Oyarzún, 2010).

La contaminación atmosférica constituye un riesgo medioambiental para la salud de la población y se estima que causa alrededor de 7 millones de muertes prematuras por año en todo el mundo, debido a los efectos de contaminación del aire tanto en espacios abiertos como en espacios cerrados (quema de combustibles sólidos). Es importante mencionar que la contaminación por material particulado es un problema de salud ambiental que afecta a las personas en todo el mundo, donde los más afectados son los países en desarrollo (WHO, 2011b).

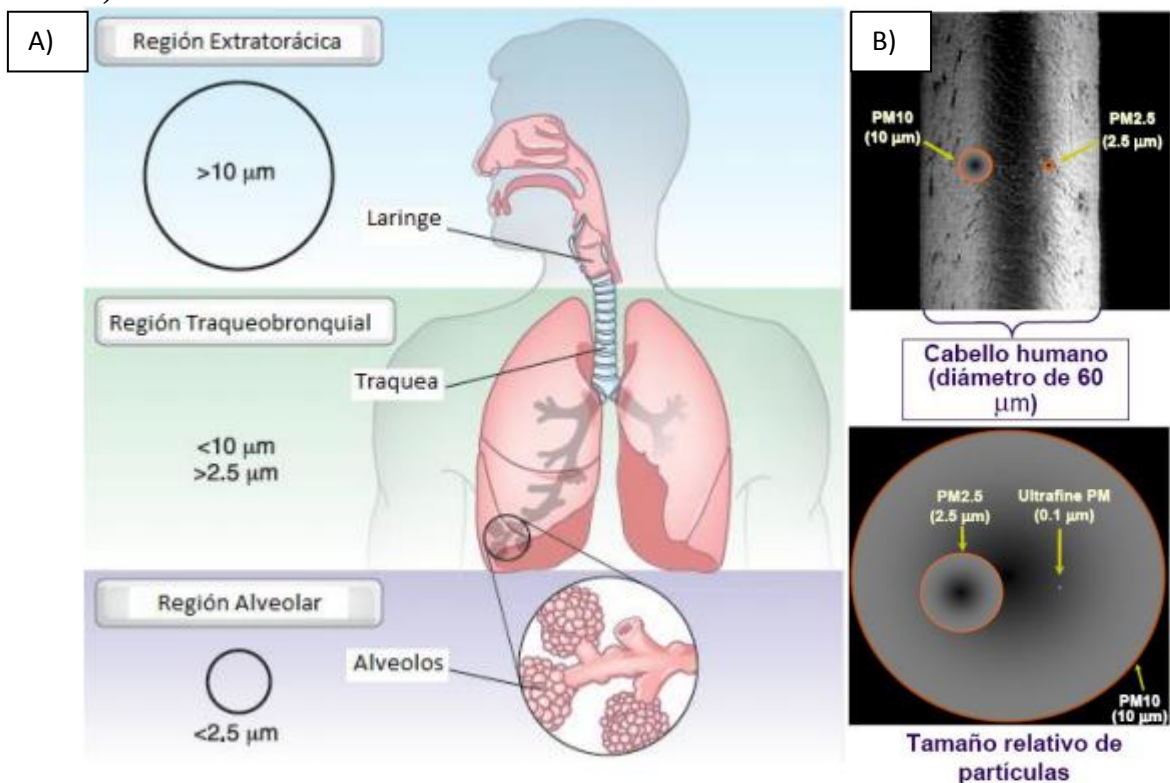


Figura 1.3. A) Representación del tracto respiratorio, B) Comparación del tamaño del material particulado contra un cabello humano (Tomado y modificado de Lippmann, 2010).

Las partículas finas se asocian con un amplio espectro de enfermedades agudas y crónicas, tales como cáncer de pulmón, enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC) y enfermedades cardiovasculares. A nivel mundial se estima que las partículas finas causan alrededor del 16 % de muertes por cáncer de pulmón, el 11 % de las muertes por EPOC y más de 20 % por cardiopatía isquémica y derrame cerebral (WHO, 2011b; Dergham et al., 2012).

En la actualidad existe incertidumbre acerca de los efectos provocados por la composición química del material particulado la mayoría de los estudios indican que el mayor impacto en la salud es causada por partículas de carbón elemental, compuestos orgánicos, sulfatos, nitratos y elementos como el As, Cd, Fe, Zn y Ni, entre otros (Oyarzún, 2010). Se ha sugerido que los efectos en muertes diarias son debido a partículas menores a $0.1\ \mu\text{m}$ originados de procesos de combustión (motor a diesel, principalmente) (Barraza-Villarreal et al., 2011; Araujo y Nel, 2009), y partículas $\geq 2.5\ \mu\text{m}$ de origen industrial con presencia de elementos tóxicos como el S, V, Ni y Pb (Kwon et al., 2002).

El gobierno de Australia mediante su Inventario Nacional de Contaminantes, sugiere que no existe un límite en el cual los efectos a la salud sean evadidos (NPI, 2012), por su parte la Organización Mundial de la Salud, recomendó el desarrollo de la Directiva Europea de Calidad del Aire en lo referente a la fracción del material particulado $\text{PM}_{2.5}$ asimismo, debido a la evidencia existente que demuestran los efectos adversos de la fracción PM_{10} sobre la salud sugirió garantizar la vigencia de la norma con respecto a PM_{10} (WHO, 2003).

Los efectos de exposición del material particulado se observan tanto en episodios crónicos como agudos, los cuales conllevan a aumentos de problemas de salud por enfermedades respiratorias, ingresos hospitalarios y muerte prematura (EPA, 2013). Por ello las investigaciones en cuanto al material particulado afirman la necesidad de normas de calidad del aire para reducir sus concentraciones en el aire y proteger la salud humana.

1.7.2. Efectos en la visibilidad

Una de las manifestaciones más evidentes de la contaminación por material particulado, es la reducción de la visibilidad que surge con la pérdida de contraste entre el objeto y el fondo, es decir, disminución en la atenuación de la señal luminosa del objeto debido a la dispersión y absorción de la luz por partículas finas y gases contaminantes (Vega et al., 2010; Chen et al., 2009).

El término de reducción de la visibilidad se refiere a la distancia máxima a la cual puede ser identificado un objeto a simple vista durante el día (SMA, 2012). Las propiedades ópticas del material particulado son las que influyen en dicho proceso, las cuales se expresan en términos de los coeficientes de absorción y dispersión de la luz y de la distribución de tamaño y composición química.

Algunas de las partículas que más influencia tienen sobre la visibilidad son las de sulfatos de amonio y nitratos, los cuales con presencia de humedad en el aire incrementan el efecto de dispersión de la luz, generando de esta manera la reducción de la visibilidad. En días claros en áreas remotas del mundo la visibilidad es de 3000 km en climas secos, y más de 100 km en

climas húmedo (Chen et al., 2009). En una zona urbana la visibilidad puede abarcar desde 10 hasta 100 km, dicha zona está relacionada con partículas de origen antropogénico (IPCC, 2001).

En regiones donde la concentración de partículas fluctúa alrededor de $20 \mu\text{g m}^{-3}$, la visibilidad media es de 50 a 60 km. Por el contrario, en las áreas urbanas donde la concentración de partículas excede los $100 \mu\text{g m}^{-3}$, la visibilidad promedio se reduce a 8 o 10 km. La reducción de la visibilidad es una de las pruebas más evidentes del aumento de contaminación por partículas. En la ciudad de México la visibilidad promedio en enero de 1937 era de 10 a 15 km, y al principio de la década de los años 70 disminuyó entre los 2 y 4 km (INECC, 2012).

Respecto a los efectos indirectos, se ha observado que las partículas actúan como núcleos de condensación, en los que el vapor de agua puede acumularse durante la formación de las nubes (Chin et al., 2008). Cualquiera en la concentración o en las propiedades higroscópicas de tales partículas puede modificar las propiedades radiativas y físicas de las nubes en dos formas principalmente: en la luminosidad de la nube y en la probabilidad e intensidad con la cual una nube se precipita. Por otro lado, se cree que la absorción de la radiación solar por las partículas contribuye a la reducción del nublado, proceso referido como un efecto semidirecto derivado de la presencia de las partículas en la atmósfera. Esta radiación ocurre porque la radiación que absorben las partículas calienta la atmósfera, lo cual cambia la estabilidad atmosférica y reduce el flujo solar en la superficie. En general, las partículas llegan a dispersar más del 90 % de la luz visible que les llega, lo cual produce que la atmósfera brille, efecto que se podría observar desde el espacio, ya que contrasta con la superficie de la Tierra, que es generalmente negra debido a que una buena parte está ocupada por océanos. En conclusión, las partículas aumentan la reflectancia del planeta, lo que reduce la cantidad de luz solar que llega a la superficie de la Tierra, produciendo un efecto de enfriamiento, así como una redistribución de la energía que está en la atmósfera. Estos efectos pueden alterar la circulación atmosférica y el ciclo de agua, así como los patrones de precipitación a todas las escalas (INECC, 2012; Pineda et al., 2011).

1.7.3. Efectos en clima y ecosistemas

Como ya se mencionó anteriormente, el material particulado tiene la capacidad de dispersar y/o absorber la radiación solar dependiendo de sus características fisicoquímicas, lo cual tiene efectos sobre las variaciones del clima ya que ejerce un cierto grado de influencia sobre el balance radiativo global (IPCC, 2013).

La variabilidad en el forzamiento radiativo se ha demostrado que depende principalmente del tamaño, composición química y de la masa total del material particulado presente en la atmósfera (Arimoto, 2001). Los efectos del material particulado en el clima pueden generar un forzamiento positivo (efecto de calentamiento) al absorber la radiación solar y un forzamiento negativo (efecto de enfriamiento) al dispersar la radiación solar. Se ha demostrado que las partículas de sulfato y carbón orgánico favorecen el efecto de enfriamiento al presentar un carácter hidrófobo que impide la formación de núcleos de condensación (compuestos secundarios) presentando un reducido diámetro ($\leq 1 \mu\text{m}$), por otro lado, partículas de carbón elemental son de carácter hidrófilo, lo que facilita la formación de compuestos secundarios, absorbiendo la radiación solar y favoreciendo un efecto de enfriamiento (Satsangi et al., 2012).

La influencia de las partículas minerales en el forzamiento radiativo es variable debido al amplio intervalo de tamaños que presenta. Una masa de aire con una elevada concentración de minerales que son transportados sobre la superficie del océano, tienden a enfriar dicha superficie, debido a que disminuye la radiación incidente al generar un incremento en masa a escala local en la tropósfera. En cambio en regiones áridas en las que la radiación se produce en forma de calor, la absorción de la misma por parte del aerosol mineral supera a la dispersión, resultado en efecto de calentamiento (Arimoto, 2001).

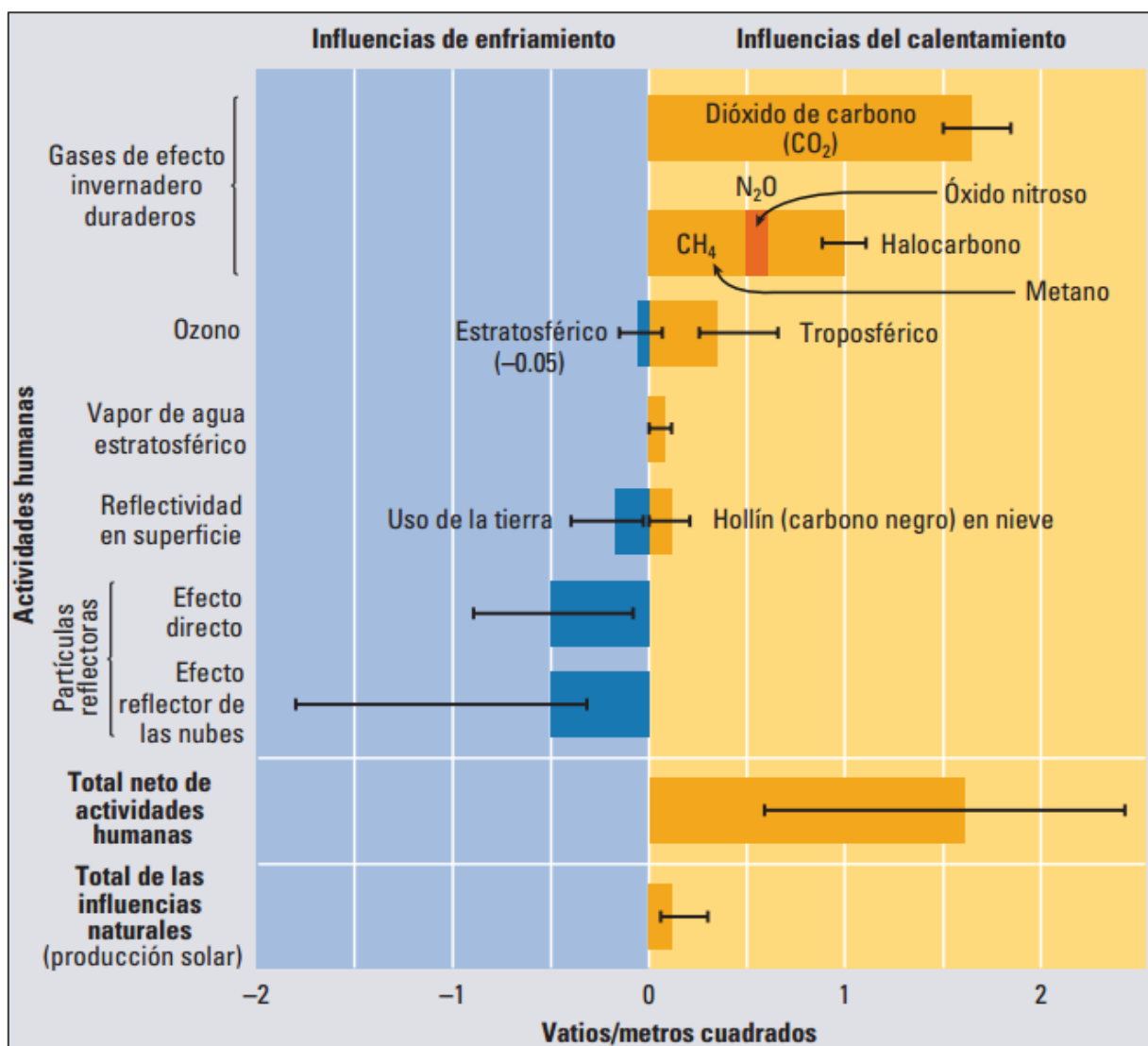


Figura 1.4. Forzamiento radiativo global. (Tomado de PNUMA, 2010).

Con respecto a la capacidad de dispersar o absorber la radiación solar, aun existen un grado de incertidumbre acerca del tema, por el desconocimiento en los procesos fisicoquímicos de los contaminantes en la atmosfera y su interacción entre ellos (gases de efecto invernadero, ozono, material particulado, COV). La **Figura 1.4** muestra la influencia de calentamiento (barras naranjas) o de enfriamiento (barras azules) de varios factores que ha afectado el clima de la Tierra desde los inicios de la era industrial hasta la actualidad. Las cifras están expresadas en

váticos por metro cuadrado, la delgada línea negra en cada barra representa una estimación del rango de incertidumbre, se incluyen los principales factores inducidos por los seres humanos y al sol (un factor natural importante con un efecto a largo plazo en el clima). Existe un efecto de calentamiento neto total de las actividades humanas y un efecto de calentamiento total relativamente menor por parte de fuentes naturales (PNUMA, 2010).

Por otro lado, los ecosistemas se ven afectados por material particulado, cuando éste es depositando en la superficie terrestre ya sea por deposición seca o húmeda. Por ejemplo, las partículas de naturaleza mineral al depositarse en las hojas, disminuyen el intercambio gaseoso y afectan el proceso de fotosíntesis o alteran las características edáficas e inhiben funciones como toma de nutrientes al ser depositadas en suelo. Esto es resultado de nitratos, sulfatos y metales pesados, entre otros compuestos. También se ven afectados los microorganismos del suelo con la presencia de los metales; por ejemplo, se ha reportado que altas concentraciones de Pb, Zn y Cu reducen la presencia de microorganismos y la actividad enzimática es mucho más baja que la de un suelo no contaminado. Además, la deposición de material particulado ácido provoca acidificación de suelos y eutrofización de aguas superficiales, lo cual puede repercutir directamente sobre la vida de animales acuáticos. La precipitación de las partículas suele ser una importante fuente de metales en los cuerpos de agua. Entre estos metales se incluyen elementos comunes de la tierra, como Al, Ca, K, Fe, Mg, Si y Ti, y elementos de origen antropogénico como Cu, Zn, Cd, Cr, Mn, Pb, V y Hg (CCA, 2013).

Finalmente, en términos de materiales y recubrimientos, la reacción de partículas depositadas con el sustrato puede dar lugar a graves problemas de corrosión de los materiales, especialmente en el caso de estructuras metálicas (EC, 2012).

1.8. Normatividad del material particulado

Las normas o estándares para los contaminantes se emiten con el objetivo de establecer los límites para sus emisiones provenientes de diversas fuentes, o bien, las concentraciones ambientales bajo las cuales se puede considerar que hay una buena calidad del aire.

Dentro de las sustancias que se liberan en grandes cantidades a la atmósfera y con una diversidad de fuentes son los ya mencionados anteriormente como contaminantes criterio, los cuales son regulados por guías y normas que establecen las concentraciones máximas permitidas durante un periodo definido (USEPA, 2011).

En México, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) y la Secretaría de Salud son las dependencias encargadas de establecer normas que señalen los límites de emisión de los contaminantes para cuidar la calidad del aire de nuestro país. La **Tabla 1.1**, menciona algunas características de los contaminantes criterio, así como las normas establecidas y métodos de medición utilizados para evaluar la calidad del aire.

Tabla 1.1. Contaminantes atmosféricos y especificaciones de normas de calidad del aire.

Contaminante	Características	Monitoreo atmosférico	Límites máximos permisibles
Monóxido de carbono (CO)	- Generado principalmente por el sector transporte. - Es el contaminante que más se emite a la atmosfera.	NOM-034-SEMARNAT-1993	NOM-021-SSA1-1993
Dióxido de nitrógeno (NO₂)	Su fuente común son motores a combustión y plantas generadoras de energía eléctrica.	NOM-037-SEMARNAT-1993	NOM-023-SSA1-1993
Plomo (Pb)	La fuente principal ha sido el uso de combustibles con plomo.	----	NOM-026-SSA1-1993
Dióxido de azufre (SO₂)	- La fuente principal es quema de combustibles fósiles, en particular carbón mineral. - Al transformarse en SO₃ y al diluirse en vapor de agua genera H₂SO₄ componente de la lluvia ácida.	NOM-038-SEMARNAT-1993	NOM-022-SSA1-1993
Ozono (O₃)	Se forma mediante la reacción fotoquímica de NO₂ y COV.	NOM-036-SEMARNAT-1993	NOM-020-SSA1-1993
Partículas (PST, PM₁₀ Y PM_{2.5})	Es el contaminante más complejo por la diversidad de fuentes de emisión así como productos de reacciones químicas con otros contaminantes.	NOM-035-SEMARNAT-1993	NOM-025-SSA1-1993

Con respecto al material particulado, que es el contaminante criterio de interés para esta investigación, la Secretaria de Salud emitió en 1994 la Norma Oficial Mexicana NOM-024-SSA1-1993, en la que estableció el valor permisible para la concentración de partículas suspendidas totales (PST) en el aire ambiente. En ese mismo año se publicó la NOM-025-SSA1-1993 para las partículas PM₁₀, y posteriormente se combinaron las dos normas anteriores y se incluyó el límite máximo permisible para las PM_{2.5} en la NOM-025-SSA1-1993, que se publicó en el Diario de la Federación en 2005. Los valores límites de concentración establecidos por dicha norma se muestran en la **Tabla 1.2**, para una exposición aguda (promedio de 24 h) y exposición crónica (promedio anual).

Tabla 1.2. Valores guía de concentraciones permisibles de material particulado.

Contaminante	Límites			Normas Oficiales Mexicanas
	Exposición aguda		Exposición crónica	
	Concentración y tiempo para el promedio	Frecuencia máxima aceptable	Concentración y tiempo para el promedio	
Partículas suspendidas totales PST	210 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (24 horas)	-	-	Modificación a la NOM-025- SSA1-1993 ^d
Partículas menores de 10 micrómetros (PM_{10})	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (24 horas) ^a	2% de datos diarios ^b en un año	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (promedio anual) ^c	
Partículas menores de 2.5 micrómetros ($\text{PM}_{2.5}$)	65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (24 horas) ^a	2% de datos diarios ^b en un año	15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (promedio anual) ^f	

^a Un sitio cumple con la norma para el promedio de 24 horas cuando el valor del percentil 98 calculado como se indica en la NOM es menor o igual al valor indicado.

^b Muestreos de 24 horas o promedios de 24 horas.

^c Un sitio cumple con la norma anual, cuando el promedio anual de los valores diarios calculado como se indica en la NOM es menor o igual al valor indicado.

^d Diario Oficial de la Federación del 26 de septiembre de 2005, entró en vigor a partir del 26 de noviembre de 2005.

1.8.1. Normatividad del material particulado en otras regiones o países

La Organización Mundial de la Salud en referencia al material particulado en la fracción $\text{PM}_{2.5}$ ha publicado guías de la calidad del aire, donde establece un valor de $25 \mu\text{g m}^{-3}$ como límite para la concentración promedio de 24 h, y $10 \mu\text{g m}^{-3}$ como límite para la concentración promedio anual (WHO, 2006). Otros estándares que se presentan en esta sección son los dados por la EPA, la cual ha establecido para el estándar de 24 h un valor de $35 \mu\text{g m}^{-3}$, y $15 \mu\text{g m}^{-3}$ como límite para la concentración promedio anual (EPA, 2013). Por otro lado la Comunidad Europea también ha desarrollado su normatividad para regular la concentración de $\text{PM}_{2.5}$, y ha establecido el valor máximo permisible de $25 \mu\text{g m}^{-3}$ para la concentración promedio anual, y de $20 \mu\text{g m}^{-3}$ para el promedio anual de tres años como un indicador de exposición para la población (EC, 2011).

De acuerdo con la **Tabla 1.3**, se observa que el límite para la concentración promedio de 24 h en México es casi el doble del establecido por la EPA, y ese valor se agranda más si se compara con los límites establecidos por la OMS y la Unión Europea. Para el caso de la concentración anual, las diferencias son mucho menores, y el valor más alto es el establecido por la Unión Europea.

Tabla 1.3. Límites de concentración recomendados por la OMS para PM₁₀ y PM_{2.5}, y comparación con la normatividad de México, Estados Unidos (NAAQS-USEPA), California (CARB-US) y la Unión Europea (UE).

Normatividad	PM ₁₀ (µg m ⁻³)		PM _{2.5} (µg m ⁻³)	
	24 h	Promedio anual	24 h	Promedio anual
OMS	50	20	25	10
México	120	50	65	15
Estados Unidos (NAAQS-USEPA)	150	-	35	15
California (CARB-US)	50	20	-	12
Unión Europea (UE)	50	40	20	25

1.9. Descripción de partículas minerales, biológicas y antropogénicas

Para distinguir entre partículas atmosféricas de origen geológico-natural, biológico, orgánico o antropogénico, por lo general, todas estas partículas presentan diferencias entre sí, que son de tipo morfológico, de tamaño y de composición química y en conjunto pueden revelar cuál es su naturaleza, o por lo menos dar indicios de ésta (Aragón, 2011; Rodríguez et al., 2009).

Las diferencias más notables que se presentan entre los diversos tipos de partículas minerales, biológicas y antropogénicas son las siguientes.

Las partículas minerales están constituidas por la composición del suelo, el cual está determinado por la geología y el clima local. Los principales elementos que constituyen al suelo son Si, Al y Fe; los cuales se encuentran como diversas formas minerales. La presencia de partículas naturales en el aire se debe a emisiones fugitivas de caminos pavimentados y sin pavimentar, o bien ha actividades como la construcción, demolición, operaciones mineras, zonas de almacenamiento, actividades agrícolas, o bien a la erosión eólica, actividad volcánica y aerosol marino. Las partículas presentan morfología y composición química definida, además que presentan estructura cristalina que da lugar a cierto grado de desarrollo geométrico; es decir, pueden presentar simetría, ángulos característicos y clivajes; los cuales se asocian con fases minerales específicas como sulfuros, óxidos, elementos nativos, haluros, sulfosales, sulfatos, carbonatos y silicatos (Aragón, 2011).

La **Figura 1.5A, B y C** muestra fotomicrografías de partículas minerales como la fluorita (CaF₂) (Duarte, 2010), Galena (PbS) (Gasca, 2007) y óxido de plomo (PbO) (Zavala, 2012) respectivamente, con contornos y clivajes definidos.

Las partículas biológicas se caracterizan por sus estructuras y morfologías características, que suelen ser complejas. En este grupo de partículas se encuentran el polen, microorganismos, partes de insectos y plantas, restos de piel humana etc. Los compuestos que constituyen a estas partículas contienen elementos como C, H, O, N y K (Aragón, 2011). Es importante mencionar que las partículas biológicas pueden estar adheridas a otras partículas. Los procesos

biológicos de volatilización como la biometilación contribuyen entre el 30-50 % de la emisión anual de Hg, As y Se (USEPA, 2004). La **Figura 1.15 D, E y F** muestra fotomicrografías de partículas de polen con morfología características del tipo de vegetación de cada lugar, clasificadas en familias, géneros o especies; D) polen de arboles aromaticos, E) polen de fresnos F) polen de pinos (Christenhusz et al. 2011; Forcone et al., 2012).

Las partículas antropogénicas, como resultado de actividades humanas contienen elementos pesados en su composición química, como Pb, As, Cu, Zn, Cd, Ni y Mn entre otros. A diferencia de los minerales su morfología general es distinta, pues comúnmente presentan formas irregulares, esférica, y también en complejos de aglomerados de partículas finas que pueden ser globulares o aciculares; además presentan composición química muy variables a diferencia de las partículas minerales que presentan una estequiometría definida (Aragón, 2012). Este grupo incluye a partículas de carbono con morfología esférica, esferoidales con cráteres generados por la emisión de gases desde su interior y aglomerados ultrafinos como producto de procesos de combustión, emisiones vehiculares, industriales (chimeneas), plantas eléctricas, etc. (Aragón, 2011; Rodríguez et al., 2009; Labrada, 2006; USEPA, 2004).

La **Figura 1.5 G, H y I** muestra partículas antropogénicas como G) carbono elemental con morfología esferoidal porosa encontrada en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) y atribuidas a la quema de combustóleo (Labrada, 2006), H) Aglomerados esferoidales y ultrafino en USA como producto del uso de gasolina (Coz et al., 2010) y I) ferritas encontradas en Rumania teniendo como fuente a procesos de alta temperatura (producción de aceros) (Olaru et al., 2012).

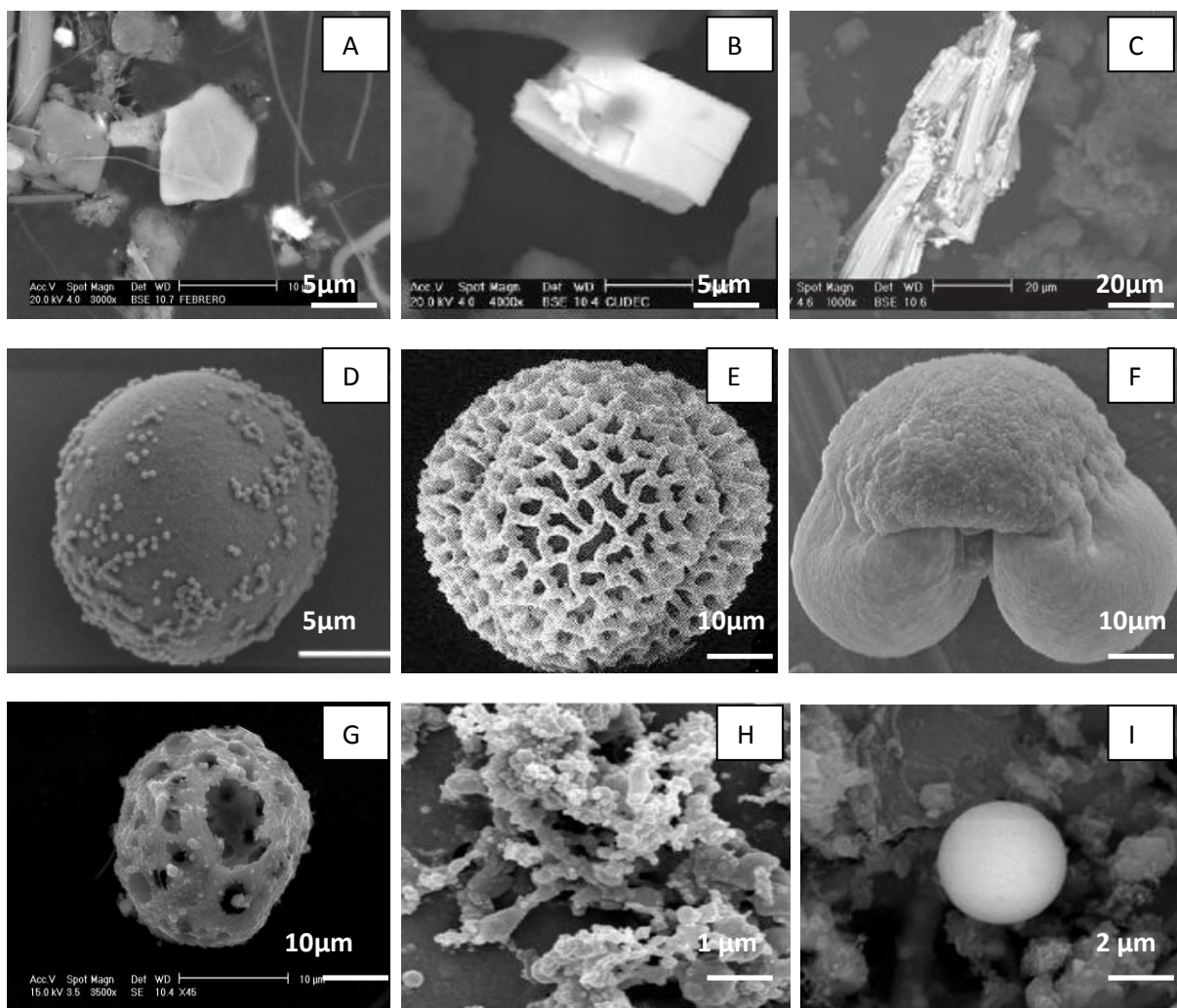


Figura 1.5. A) Fluorita (CaF_2) en Barcelona (Duarte, 2010), B) Galena (PbS) en Qro (Gasca, 2007), C) óxido de plomo (PbO) en Torreón Coahuila (Zavala, 2012), D) *Cupressaceae* (familia), E) *Fraxinus* (género), *oleaceae* (familia), F) *Pinus* (género) *pinaceae* (familia) G) CE con morfología esférica porosa (ZMVM) (Labrada, 2006), H) Aglomerado de partículas ultrafinas en USA (Coz et al., 2010), I) Fe-O esférica en Rumania (Olaru et al., 2012).

1.10. Técnicas empleadas en caracterización individual de material particulado

Investigadores han determinado la contribución y el origen en específico del material particulado. Dentro del cual, para poder caracterizarlo se han utilizado una serie de técnicas entre las que destacan; Espectroscopia de absorción atómica (EAA) (Machado et al., 2007) Espectroscopia de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), la Espectrometría de masa con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS) (Préndez et al., 2007), PIXE (Proton Induced X-ray Emission) (Matassoni et al., 2011) y GIXE (Gamma Induced X-ray Emission) (Villarreal et al., 2009). Sin embargo, la Microscopia electrónica de barrido (MEB) (Scandoleira et al., 2009) y transmisión (MET) (Aragón, 2011), han dado la pauta para apreciar claramente características físicas del material particulado atmosférico pasando de un análisis general a individual. Con la técnica de MEB, se han realizado investigaciones de caracterización de material particulado en Argentina (Carreras et al., 2004), Ecuador (Díaz y

Páez, 2006), Venezuela (Duque et al., 2010), Pampola (Salinas, 2011), EE.UU. (Chen et al., 2005), España (Querol et al., 2008), México (Aragón, 2011), entre otros.

1.10.1. Microscopio electrónico de barrido (MEB-EDS)

Un Microscopio electrónico de barrido (MEB) se caracteriza por utilizar un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen (Egerton, 2005), con resolución entre 4 y 20 nm. Su principio consiste en generar un haz de electrones en una trayectoria a través de un vacío, impulsado por medio de un voltaje de aceleración que al incidir sobre la partícula sólida ocurren varias señales a partir del material estudiado; electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE) y rayos X característicos (EDS) (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) (Aragón, 2011).

Estas señales son productos de las interacciones entre los electrones incidentes y los átomos de la muestra, y se clasifican en elástica, inelástica y emisión de la radiación de frenado (Melgarejo et al., 2010). Las colisiones elásticas (señal de SE) modifican la trayectoria de los electrones incidentes, mientras que las colisiones inelásticas (señal de EDS) provocan una pérdida de energía. En cambio los electrones retrodispersados (BSE) son aquellos electrones del haz incidente que son reflejados por la muestra tras sufrir múltiples colisiones elásticas e inelásticas.

Por consiguiente los “SE” dependen de la topografía y densidad de partícula y el tipo de imagen resalta el relieve topográfico, es decir, el detalle de la superficie y la morfología de la partícula. Los “BSE” dependen de la composición química promedio, de este modo cuanto más alto sea el promedio de los números atómicos, mayor será el número de electrones retrodispersados, permitiendo destacar zonas con diferente composición en la superficie de la partícula además de información topográfica. Y los “EDS”, donde los electrones incidentes pueden arrancar electrones de la capa más profunda de los átomos, en función del elemento químico presente en la muestra, estas señales pueden ser detectadas por un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (sistema de microanálisis acoplado), el cual a partir de estas señales construye un perfil de intensidades que permite conocer los elementos presentes en la muestra, y además su concentración (Petruk, 2000).

1.10.2. Microscopio electrónico de transmisión (MET)

El microscopio electrónico de transmisión (MET) tiene la capacidad de magnificar una muestra delgada en un rango de 10^3 - 10^6 (escala nanométrica), puede ser usado para generar patrones de difracción de electrones para el estudio de las propiedades cristalinas de una muestra y emplea un cañón de electrones que produce un haz de electrones, así como lentes magnéticas acomodadas verticalmente (Egerton, 2005).

En un MET se tienen señales de electrones transmitidos y difractados que son originados cuando el haz inicial de electrones logra atravesar la partícula estudiada; estos electrones proporcionan imágenes así como información de estructura interna, si se trata de un sólido cristalino, los electrones que atraviesan la partícula también se difractan; de tal manera que el microscopio puede ser operado de modo que produzca una imagen del área iluminada por los electrones, o un factor de difracción que revela la estructura cristalina (Egerton, 2005; Barret,

2012). También emplea la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra. Para que se dé la transmisión de electrones a través de la muestra, deberá presentar un espesor menor a 100 nm, es decir, deberá ser transparente a los electrones (Aragón, 1999).

La formación de la imagen se debe a las características tanto de onda como de partícula que presentan los electrones. Por el comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones en la amplitud, así como en la fase de la onda, al atravesar la muestra y ambas variaciones dan lugar al contraste (diferencias en intensidad entre dos zonas adyacentes) en la imagen. El equipo hace una distinción entre contraste de amplitud y contraste de fase (UDA, 2012).

En las imágenes de contraste de amplitud se obtienen imágenes tanto de campo claro o campo oscuro; seleccionando mediante diafragmas o aperturas, el haz directo o los haces dispersados, respectivamente. En el contraste de amplitud existen dos tipos principales:

- *Contraste debido al grosor o masa de la muestra:* se produce por la dispersión incoherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y depende del número atómico y del grosor. Es importante en muestras no cristalinas (polímeros) y es el contraste crítico en las muestras biológicas (Zavala, 2012).
- *Contraste debido a la difracción de electrones:* es debido a la dispersión coherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y está dominado por la estructura cristalina y la orientación. Sucede cuando la dispersión de los electrones se produce a un ángulo de Bragg determinado y por lo tanto aparece en muestras cristalinas (Aragón, 1999).

Con respecto a las imágenes de contraste de fase, estas se forman seleccionando más de un haz de electrones y generalmente se asocia con la microscopia electrónica de alta resolución, sin embargo, a bajos aumentos también se produce este tipo de contraste.

Por otro lado el patrón de difracción se origina porque los electrones son difractados al atravesar una muestra cristalina dando lugar a un patrón de difracción que arroja información de la estructura cristalina de la muestra. Se puede obtener dos tipos de patrones de difracción; patrones de difracción de un área seleccionada (SAD) y patrones de difracción de haz convergente (CBED), los primeros son diagramas de puntos muy nítidos formados con un haz de electrones paralelo y colocando una apertura de la imagen para seleccionar un área determinada. Y los segundos son un conjunto de discos enfocando el haz en un área pequeña de la muestra.

En función de las características de la muestra y el tamaño se elige entre el patrón SAD o CBED. Se debe tomar en cuenta el tamaño de grano, si es muy pequeño <10 nm, no se puede analizar un grano individual. El indexado de los patrones de difracción asocia cada punto con los planos cristalinos (hkl) y de ahí se puede deducir la orientación del cristal en función de los ejes zonales [UVW] a los cuales pertenecen los planos indexados.

Espectrometría de dispersión de energía de rayos-X: la liberación de energía (rayos-X, Auger) es debida a que los electrones considerados como partículas son un tipo de radiación ionizante. Logran quitar electrones de las capas más internas de los átomos con los que interaccionan, lo que da lugar a la ionización de éstos. Con ello, un electrón salta de una capa externa a la capa que presente la carencia, este salto implica la liberación de energía, donde su magnitud es la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente. La liberación de energía es única para cada elemento. El espectro de rayos-X está conformado por la intensidad de la radiación electromagnética frente a su energía; es una serie de picos de intensidad variable a los que se denominan rayos-X típicos o característicos, superpuestos a un fondo continuo de menor intensidad (rayos-X continuos) (Aragón, 1999).

1.11. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)

La composición química del material particulado es muy variada y compleja. En términos generales se divide en una fracción inorgánica (sulfatos, amonio, nitratos, metales de transición y metales térreos) y una fracción orgánica (cientos quizás miles de compuestos orgánicos) (Bai et al., 2007). La fracción orgánica del material particulado contiene hidrocarburos emitidos durante el proceso de combustión y compuestos orgánicos secundarios formados por las reacciones fotoquímicas (Harrison y Yin, 2000). Los componentes orgánicos de las partículas incluyen nitratos de los compuestos alifáticos, ácidos orgánicos y productos de terpenos. Una amplia variedad de compuestos orgánicos pueden adsorberse a la superficie de las partículas primarias, como hidrocarburos aromáticos y alifáticos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), cetonas, fenoles, quinonas, sulfuros heterocíclicos, clorofenoles, agentes alquilantes, entre otros (Harrison y Yin, 2000; Wang et al., 2011).

Como puede observarse el material particulado no es un contaminante sencillo, sino una compleja mezcla de muchas subclases de contaminantes con diferentes especies (EPA, 1996). Es bien conocido que las especies químicas presentes en el material particulado tal como los metales o los HAP y sus derivados, determinan el potencial tóxico de las mismas, es decir, son de mayor interés aquellos que son indicadores de fuentes, portadores de propiedades fisicoquímicas que alteran las condiciones ambientales o que poseen propiedades toxicológicas que representan un riesgo para la salud como los HAP (Murillo-Tovar, 2012). A continuación se hace una breve descripción de su definición, estructura, propiedades fisicoquímicas, el origen, sus fuentes y los posibles efectos a la salud con el fin de contextualizar el estudio.

1.11.1. Definición, estructura, propiedades y distribución

En lo establecido por la Agencia para las Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (p.s.i ATSDR) (1995), los HAP son un grupo de sustancias químicas que se forman durante la incineración incompleta del carbón, el petróleo, el gas, la madera, la basura y otras sustancias orgánicas. Los HAP se encuentran como mezclas complejas (por ejemplo, como parte de productos de combustión como el hollín), no como compuestos simples.

Los HAP son un grupo de cientos de compuestos que tienen una estructura molecular constituida por dos o más anillos de benceno y ciclopentadieno fusionados con solamente átomos de carbono e hidrogeno (Tran et al., 2007), la **Figura 1.6** muestra la estructura de los

16 HAP que la Agencia de Protección Ambiental (EPA, 1990) ha incluido en la lista de los 188 contaminantes más peligrosos del aire y la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (p.s.i IARC) (2012) incluye en su lista de contaminantes prioritarios por sus efectos adversos a la salud.

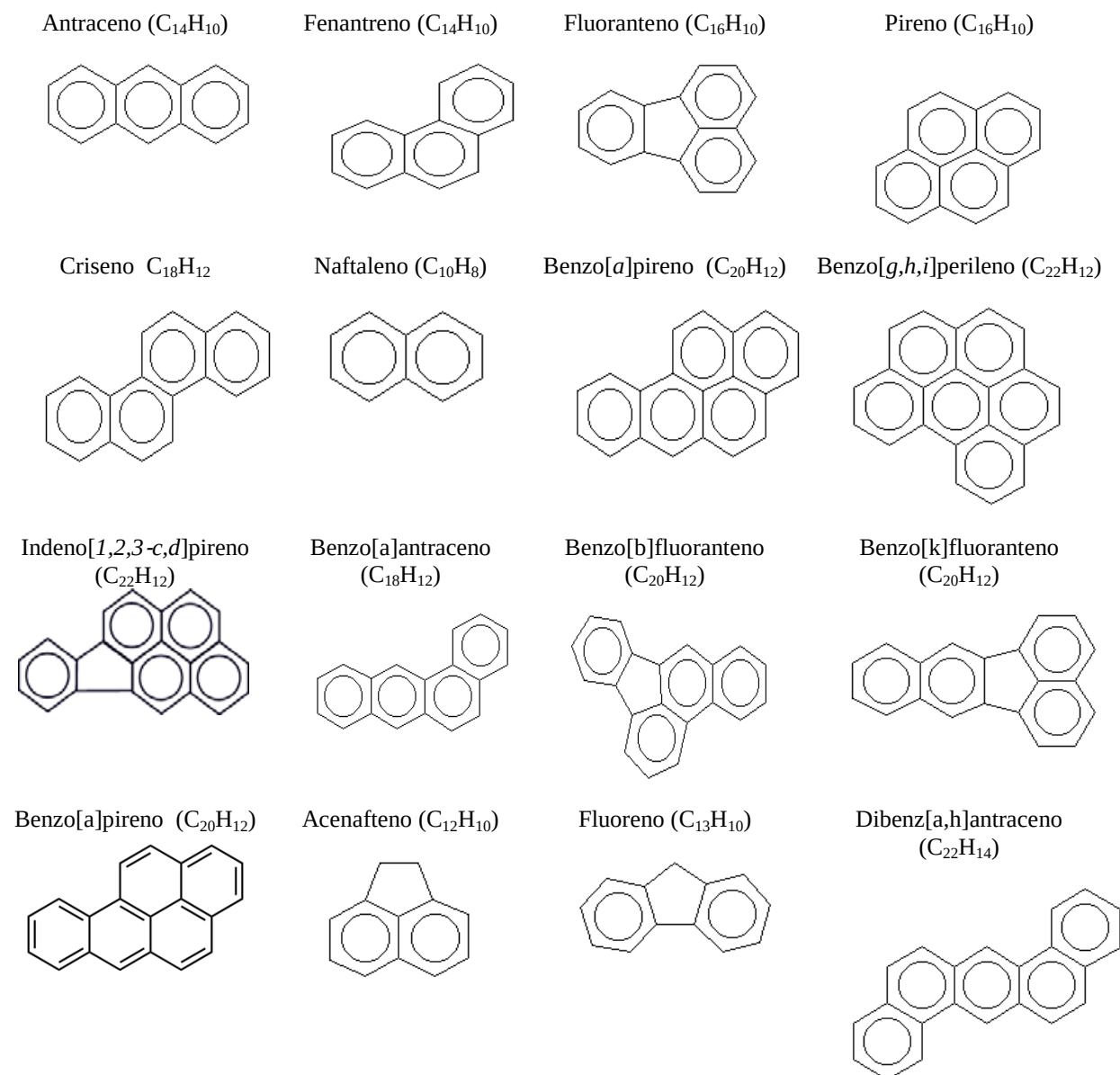


Figura 1.6. Estructura molecular de los 16 HAP de mayor interés en el aire ambiente.

Los HAP son los más estudiados de la fracción orgánica policíclica, que incluye compuestos orgánicos con más de un anillo aromático y puntos de ebullición mayor a 100 °C. En el aire, los HAP constituidos por dos anillos bencénicos son volátiles y se encuentran predominantemente en fase gas. Aquellos conformados por 3 y 4 anillos son semivolátiles y se encuentran distribuidos en fase gas y partícula. Mientras que los que están constituidos por 5 anillos o más se adsorben/absorben a las partículas finas (PM_{2.5}), principalmente (Viñas et al., 2009). Esto puede variar con las condiciones ambientales y depende de los coeficientes de partición (Kp) entre las fases (gas/partícula) y de la temperatura (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

La **Tabla 1.4** presenta las propiedades fisicoquímicas de los 16 HAP, donde se observa que en general los HAP presentan una presión de vapor baja, lo que posibilita que puedan viajar largas distancias en la atmósfera antes de regresar a la tierra por la presencia de lluvia o por asentamiento de partículas. Con respecto a la solubilidad, los HAP no se disuelven fácilmente en agua. El coeficiente de reparto octanol-agua (kow) es la medida de cómo un compuesto puede distribuirse en dos disolventes inmiscibles, agua (polar) y octanol (no polar), se calcula por lo tanto dividiendo la concentración que presenta el HAP en el octanol entre el que representa en el agua. Su utilidad es estimar el carácter hidrófilo o hidrófobo de los HAP. Entre mayor sea su valor, mayor afinidad tendrá el compuesto a sustancias no polares. En este caso los HAP presentan valores entre 3 y 7, típico de compuestos lipofílicos, lo que indica su predisposición a ser bioacumulados por los organismos vivos (Fon et al., 2007). De hecho fueron incluidos en el grupo de contaminantes orgánicos persistentes (COP) y candidatos a la inclusión en el Convenio de Estocolmo (INECC, 2007).

Tabla 1.4. Propiedades fisicoquímicas de los HAP que se consideran más nocivos y que cuentan con mayor información (Tomado de Finlayson-Pitts y Pitts 1999).

HAP	CAS	PM	Pf	Pe	Pv	Sol	Log kow
Naftaleno	-	128	80.2	218	11	31	-
Acenaftileno	208-96-8	152.2	92	270	0.029 (20 °C)	3.93	4.07
Acenafteno	83-32-9	154.2	95	96.2	4.47x10 ⁻³	1.93	3.98
Fluoreno	86-73-7	166.2	117	295	3.2x10 ⁻⁴ (20 °C)	1.98	4.18
Antraceno	120-12-7	178.2	218	342	1.7x10 ⁻⁵ (25 °C)	0.76	4.45
Fenantreno	85-01-8	178.2	100	340	6.8x10 ⁻⁴ (25 °C)	1.2	4.45
Fluoranteno	206-44-0	202.2	11	375	5x10 ⁻⁶ (25 °C)	0.26	4.90
Pireno	129-00-0	202.3	156	404	2.5x10 ⁻⁶ (25 °C)	0.077	4.88
Benzo[a]Antraceno	56-55-3	228.2	159	400	2.2x10 ⁻⁸ (20 °C)	0.01	5.61
Criseno	218-01-9	228.3	256	448	6.3x10 ⁻⁷ (25 °C)	2.8x10 ⁻³	5.56
Benzo[a]Pireno	50-32-8	252.3	179	311	5.6x10 ⁻⁹	2.3x10 ⁻³	6.06
Benzo[b]Fluoranteno	205-99-2	252.3	168	.	5x10 ⁻⁷ (20 °C)	0.0012	6.04
Benzo[k]Fluoranteno	207-08-9	252.3	216	480	9.59x10 ⁻¹¹ (25 °C)	7.6x10 ⁻⁴ (25 °C)	6.06
Ideno[1,2,3-cd]Pireno	193-39-5	276.3	164	530	1x10 ⁻⁶ (20 °C)	0.062	6.58
Benzo[ghi]Perileno	191-24-2	276.3	273	550	1.03x10 ⁻¹⁰ (25 °C)	2.6x10 ⁻⁴ (25 °C)	6.50
DiBenzo[a,h]Antraceno	53-70-3	278.3	262	-	1x10 ⁻¹⁰ (20°C)	5x10 ⁻⁴	6.84

CAS: Chemical Abstract Service , PM: Peso molecular (g mol⁻¹), Pf: Punto de fusión (°C), Pe: Punto de ebullición (°C), Pv: Presión de vapor (mmHg), Sol: solubilidad (mg L⁻¹), Log kow: Logaritmo del coeficiente de reparto octanol-agua (kow).

1.11.2. Origen y fuentes de emisión de los HAP

La formación de los HAP es relativamente significativa a altas temperaturas ya que, a temperaturas inferiores a 400 °C se originan en pequeña proporción, mientras que su producción aumenta linealmente entre 400-1000 °C (Camean-Fernández et al., 2012). La formación de los HAP en la descomposición térmica de los compuestos orgánicos está basada en los de pirólisis y pirosíntesis o en la combustión incompleta de materia orgánica. A altas temperaturas los compuestos orgánicos son parcialmente craqueados o rotos en moléculas menores e inestables (pirólisis), estos fragmentos en su mayoría radicales, se combinan formándose moléculas mayores y estables como los HAP. Generalmente en estos mecanismos intervienen compuestos como etileno, butadieno, estireno, fenilacetileno o butilbenceno, fenilbutadieno, etc (Sierna et al., 2005). La **Figura 1.7** muestra la posible vía de formación de los HAP, en este caso del benzo[a]pireno, a partir de moléculas orgánicas pequeñas liberadas, que pueden ser unidas de dos o cuatro átomos de carbono como el etileno o butadieno (la figura no ilustra la presencia de los radicales) (Camean-Fernández et al., 2012).

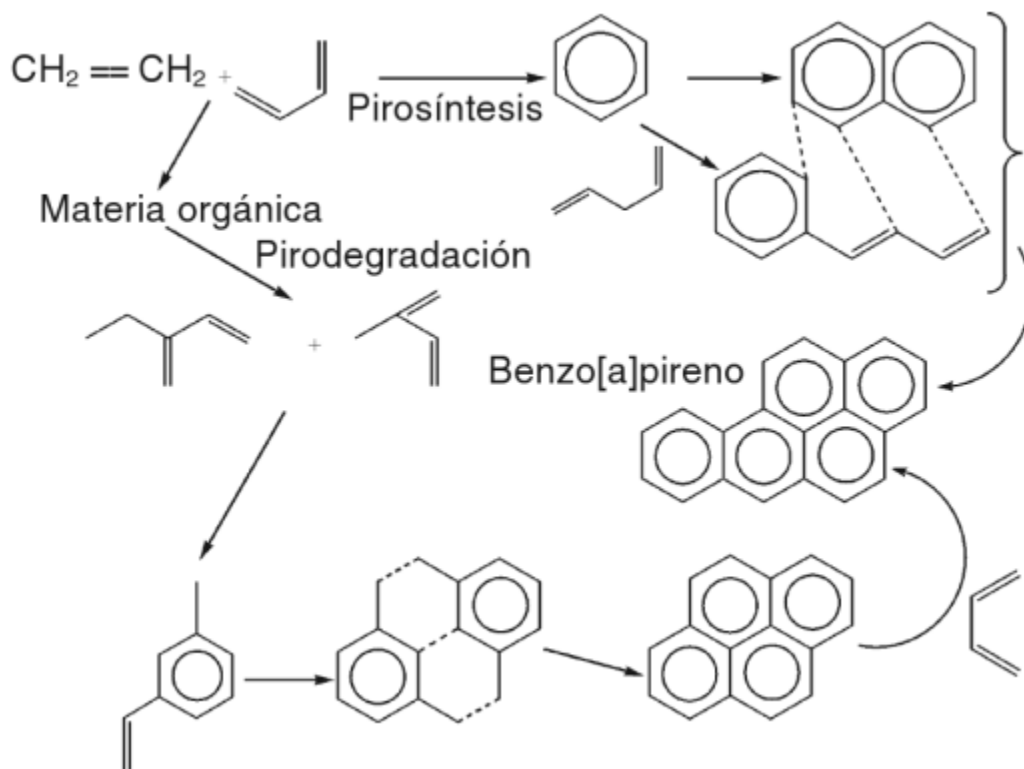


Figura 1.7. Posibles vías de formación de los HAP, como el benzo[a]pireno (tomado de Camean-Fernández et al., 2012).

La cantidad de los HAP que se emiten en cada proceso depende en gran medida de los materiales y de la tecnología de combustión. Un proceso dado con condiciones de combustión predeterminadas producirá una cantidad específica e invariable de HAP (Camean-Fernández et al., 2012). Por ejemplo, si se utiliza el butilbenceno como intermediario en la producción de benzo[a]pireno, dependiendo de la temperatura se puede producir benzo[a]pireno o benzo[b]fluoranteno, considerando que un control estricto de la temperatura puede reducir la formación de un determinado compuesto (Guo et al., 2003).

Los HAP son ubicuos y han estado presentes y ampliamente distribuidos en el medio ambiente desde inicios de la vida por ser compuestos de emisiones naturales (incendios forestales, actividad volcánica y procesos biogénicos, pero se registra que la mayoría de los HAP presentes en el aire atmosférico provienen casi exclusivamente, a través de procesos de combustión incompleta y entran en el aire ambiente como una mezcla compleja de contaminantes que se absorben o adsorben a la superficie de partículas emitidas directamente de la fuente que los convierte en marcadores para su identificación (Ravindra y Van Grieken, 2008).

En zonas urbanas se emiten principalmente por fuentes móviles que utilizan diesel o gasolina (El-Mubarak et al., 2013; Valle-Hernández et al., 2013), sin embargo pueden ser también incorporados en la atmósfera citadina por las instalaciones de calor y energía (termoeléctricas), calefacción con carbón y madera, quemadores de gas, incineración de residuos orgánicos municipales e industriales, incendios forestales, diversos procesos industriales (coque, craqueo de petróleo, fundidoras, producción de asfalto, etc) (Manoli et al., 2004; Callén et al., 2011; Han et al., 2011), y producción de ladrillos (Barrán-Berdón et al., 2012).

Entre el 80 y 100 % de los HAP con cinco o más anillos se encuentran asociados a partículas atmosféricas y sus niveles en la atmósfera dependen en gran medida del tipo de fuente de emisión, condiciones meteorológicas, y presencia de otros contaminantes (CO , NO_x , SO_2 , O_3), para, posiblemente durante su tiempo de residencia (vida media ~ 30 días), sufrir oxidaciones fotoquímicas y transformarse en dionas, nitro e hidroxiderivados, etc (Lundstedt et al., 2007).

Para determinar la distribución de tamaño de las partículas suspendidas en las que se encuentran los HAP, se han realizado investigaciones de emisiones directas por procesos de combustión, y se ha encontrado que los HAP se acumulan en tamaños de partículas ultrafinas (0.01 a $0.5 \mu\text{m}$) con una distribución unimodal, mientras que mediciones en aire ambiente muestran una distribución bimodal con acumulación hacia partículas de mayor tamaño (0.5 a $1 \mu\text{m}$) (Leotz-Gartzandia et al., 2000). Esta doble modalidad de acumulación indica que los HAP experimentan probablemente una transferencia de masa desde partículas finas hacia las más gruesas ($1 \mu\text{m}$ a $2.5 \mu\text{m}$) por medio del crecimiento de las partículas emitidas recientemente (colisiones) o por la volatilización desde las partículas más pequeñas seguida por la condensación sobre partículas gruesas. Otros estudios de aire urbano confirman que la mayor parte de los HAP se encuentran en partículas más pequeñas que $0.12 \mu\text{m}$ (Wingfors et al., 2001). Estos y otros fenómenos ayudan a entender el origen, el destino y el efecto de los HAP, ya que en parte dependen de la distribución que tengan los HAP en los diferentes tamaños de las partículas. Por ejemplo; la tasa con la que los HAP son removidos de la atmósfera (deposición seca o húmeda) dependerá del tamaño de la partícula con la que se encuentren asociados, o bien las partículas más pequeñas tienen mayor probabilidad de depositarse en la región alveolar (Murillo-Tovar, 2012).

Si bien se conoce a la combustión incompleta de diesel como la principal fuente de emisión de los HAP en el material particulado; no obstante en los últimos años, para aumentar el octanaje de la gasolina, se han añadido compuestos oxigenados como metil-terbutil éter, dando como resultado, la reducción de contenidos de azufre y aromáticos en diesel. Sin embargo, esto no

ha sido suficiente (Thornhill et al., 2008). En la **Tabla 1.5** se presenta una recopilación de información de HAP presentes en PM_{2.5} y algunos en PM₁₀, provenientes del aire ambiente de algunos países con mayor índice de contaminación atmosférica y estados de México ya investigados.

Tabla 1.5. HAP presentes en material particulado de diferentes partes del mundo.

Ciudad	Principales HAP y determinaciones	Fuentes de emisión	Referencia
Cd. de México	Pireno> fenantreno> antraceno> fluoranteno	Vehículos de motor (diesel y gasolina), basura y la quema de madera. Matriz: Material particulado	(Marr et al., 2006)
ESPAÑA Zaragoza	Estudio de HAP totales Dominando: fenantreno, benzo[a]pireno, criseno, fluoranteno, pireno, benzo[b]fluoranteno y benzo[ghi]pireno.	Combustión de carbón, emisiones vehiculares (gasolina) Matriz: PM ₁₀	(Callén et al., 2012)
CHINA Tianjin Binhai New Area (TBNA)	Estudio de 16 HAP, dominando los HAP con 2-4 anillos. Los HAP tienen a absorberse con mayor preferencia en PM _{2.5}	Producción de coque, fuentes pirogénicas y tráfico vehicular. Matriz: PM _{2.5} y PM ₁₀	(Yang et al., 2012)
INDIA (Coimbatore)	El Benzo[a]pireno es diez veces mayor que el límite estándar de NAAQS (1 ng m ⁻³)	Vehículos de motor (diesel) Matriz: PM _{2.5}	(Mohanraj et al., 2012)
EE.UU. (Atlanta, Georgia)	Estudio de 19 HAP siendo el benzo[b]fluoranteno y el indeno[1,2,3-cd]pireno los más abundantes.	Combustión de biomasa Matriz: PM _{2.5}	(Li et al., 2009)

1.11.3. Toxicidad de los HAP

Las propiedades toxicológicas que poseen los HAP son uno de los mayores factores de riesgo derivados de la exposición aguda o prolongada a material particulado que los contienen y una de las mayores razones para su determinación (Murillo-Tovar, 2012). Su presencia en el aire ambiente no solo perjudica a los organismos sino también a suelos y plantas (Zuluaga et al., 2009).

Se ha determinado que los seres humanos están expuestos a través de diferentes rutas de exposición siendo las más importantes el aire inhalado seguido de los alimentos. Estos contaminantes al ser biodisponibles ejercen su efecto sinérgico sobre el poder carcinogénico de otros HAP, volviéndolos más nocivos a la salud (p.ej. oxi y nitro HAP) (Wang et al., 2011a).

Desde el siglo XVIII se tiene evidencia del desarrollo de cáncer por exposición al benzo[a]pireno y de su identificación en el material particulado con actividad carcinogénica (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000), mientras que la Agencia de Protección Ambiental (p.s.i EPA) cataloga a los 16 HAP ya mencionados con anterioridad como sustancias de alto riesgo para la

salud, incluso para la mayoría de ellos hay suficiente evidencia de ser cancerígenos en animales o posibles cancerígenos en humanos (IARC, 1987). Se ha observado que el material particulado PM_{2.5} contiene niveles más altos de HAP, con propiedades carcinogénicas que PM₁₀ y PST y podrían actuar sinérgicamente con metales de transición y quinonas para la formación de especies reactivas de oxígeno (p.s.i ROS), las cuales atacan moléculas de lípidos, proteínas y el ADN provocando muerte celular en tejidos expuestos directamente como los pulmones (Valavanidis et al., 2005; Walgraeve et al., 2010). También se ha demostrado que tras una exposición prolongada a HAP pueden producir cáncer cutáneo, cáncer en vías respiratorias, leucemia, presencia de nacimientos de bajo peso y síntomas respiratorios en niños (Sánchez-Guerra et al, 2012; Wang et al., 2011a).

En relación a una exposición directa a la fuente de emisión de los HAP, se han determinado hay mayor efecto adverso a material genético al exponerse a la combustión de biomasa que en carreteras con alto tráfico, rellenos sanitarios y hornos de ladrillo (Martínez-Salinas et al., 2010; Alegría-Torres et al., 2013).

Por su amplia distribución en el medio ambiente se ha garantizado su inclusión en la legislación de control medioambiental, así se han establecido límites para diferentes matrices, los de interés son en material particulado.

La Unión Europea en la Directiva 2004/107/CE establece un límite máximo de 1 ng m^{-3} para el benzo[a]pireno como indicador de riesgo cancerígeno en el aire ambiente referido al contenido total de la fracción PM₁₀ como promedio durante un año, en otros lugares como el Reino Unido, Inglaterra, Gales y Escocia, la norma de calidad del aire para el benzo[a]pireno es de 0.25 ng m^{-3} según un grupo de expertos sobre la calidad del aire (EPAQS, 1999).

1.12. Análisis de componentes orgánicos en el material particulado

Los componentes orgánicos como los HAP se extraen de las partículas atmosféricas con diferentes disolventes orgánicos, entre los que destacan; metanol, acetato de etilo (Lintelmann, 2006), cloruro de metileno solo (Nestor y Rojas, 2011), o en mezcla con acetonitrilo, metanol o acetona. Con la extracción se busca que los componentes de interés abandonen la fase en la cual se mantienen para que se transfieran con una fase que sea afín con el sistema de análisis. Así la elección del disolvente da la pauta al posterior sistema de análisis.

De estos disolventes, el cloruro de metileno grado HPLC es utilizado como disolvente común en procesos de extracción y se caracteriza por ser de fácil manipulación donde los 16 HAP de interés son altamente solubles en él, su recuperación es fácil, presenta una baja tensión superficial y viscosidad, lo que atribuye a la capacidad de mojar fácilmente la matriz sólida, los patrones estándar utilizados para la calibración de equipos de análisis químicos (patrones de cromatografía) están diluidos en cloruro de metileno. En consecuencia se utilizó como disolvente cloruro de metileno grado HPLC.

1.12.1. Técnicas de extracción de los HAP del material particulado

La técnica de referencia más utilizada en procesos de extracción sólido-líquido a nivel mundial es la extracción soxhlet (Método EPA3540C). Dicha técnica tiene ventajas de su amplia utilización, donde estudios como los realizados por Priego-Capote (2004), indican que aún cuando la cantidad de reactivos y tiempo empleados es menor en cualquiera de otras técnicas, las respuestas expresadas en cantidad de HAP extraídos y los costos fijos implicados en la implementación del método son mejores cuando se utilizan el método soxhlet. Otras técnicas que se han utilizado y proporcionan mayor rapidez y selectividad son la extracción asistida con sonicación dinámica “DSAE”, extracción con líquidos presurizados “PLE”, extracción con microondas “MWE”, y extracción con fluidos supercríticos “SFE”. Todos estos con desventajas en costos de adquisición-operación adicionando los problemas de eficiencia del efecto matriz (Sosa, 2004), otra técnica; la termodesadsorción, que utiliza una rampa de temperatura para extraer los componentes directamente desde el filtro.

2. INFORMACIÓN DESCRIPTIVA Y ANTECEDENTES DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA EN LA CIUDAD DE SALAMANCA, GTO.

2.1. Descripción y características de la Ciudad de Salamanca

La ciudad de Salamanca (ver **Figura 2**) se caracteriza por ser la zona urbana del Municipio de Salamanca, ubicado en la parte central del estado de Guanajuato, México. Situada a 20° 34' 13" de latitud norte y 101° 11' 50" de longitud oeste, a una altura de 1,721 metros sobre el nivel del mar. Cuenta con una superficie de 774 km² (IEEG, 2009) y una población de 260 732 habitantes (INEGI, 2010).

El territorio municipal está comunicado por 125 km de caminos, entre autopistas y caminos rurales, que cubren el 65 % de dicho territorio. Las vías ferroviarias Ciudad Juárez Guadalajara, atraviesan el municipio a lo largo de 20 km (IEEG, 2009).

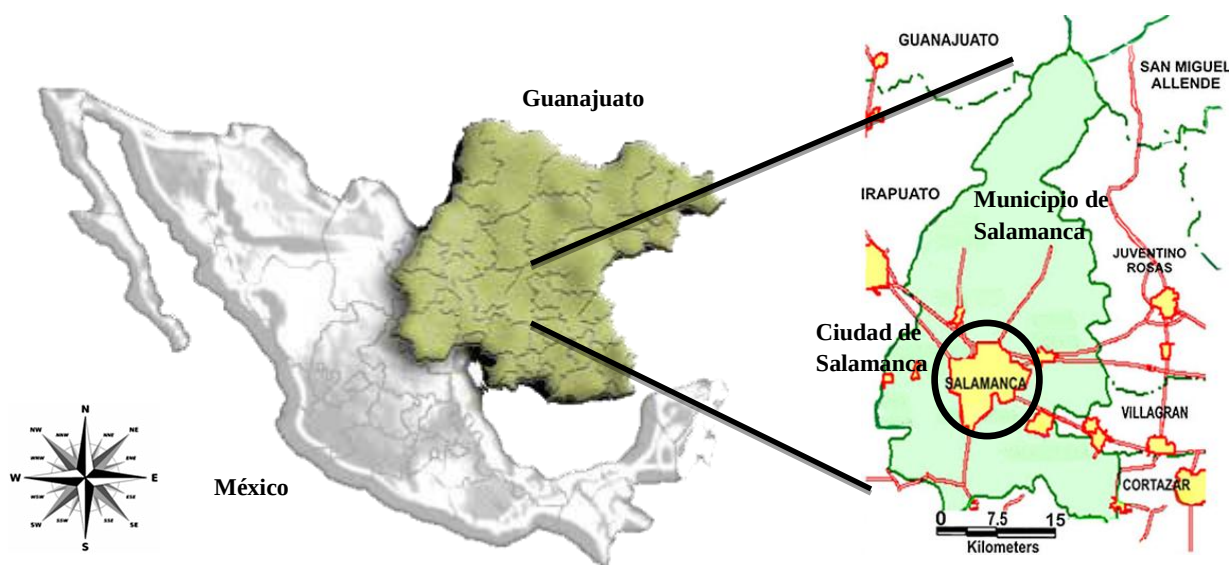


Figura 2. Ubicación de la ciudad de Salamanca, Gto.

El clima de Salamanca es semicálido y ligeramente húmedo, con lluvias de junio a Agosto. La temperatura media anual es de 18 °C, con altas temperaturas entre los meses de abril y junio y las temperaturas más bajas se presentan de diciembre a enero, siendo la máxima de 36.4 °C y mínima de 0.8 °C. La dirección predominante de los vientos proviene de noreste y este, cuyos rangos de velocidad fluctúan entre 1.5 y 6 m/s, el segundo bloque predominante es en sentido inverso con dirección oeste y suroeste e intensidades menores de 1 a 4 m/s (IEEG, 2007).

La ciudad de Salamanca se extiende sobre un valle rodeado por una parte de la Sierra de las Codornices donde destacan elevaciones como la “Cerquilla” y la “Hierba”, además de “Cerro Grande”, “Mesa Alta”, “Los Cielillos”, “Cañada de Pasale”, “La Mesita” y “Los Lobos”, todas ellas con una altura promedio de 2300 m sobre el nivel del mar, lo que provoca que la dispersión de los vientos se dificulte (ver **Figura 2.1**)(IEEG, 2009).

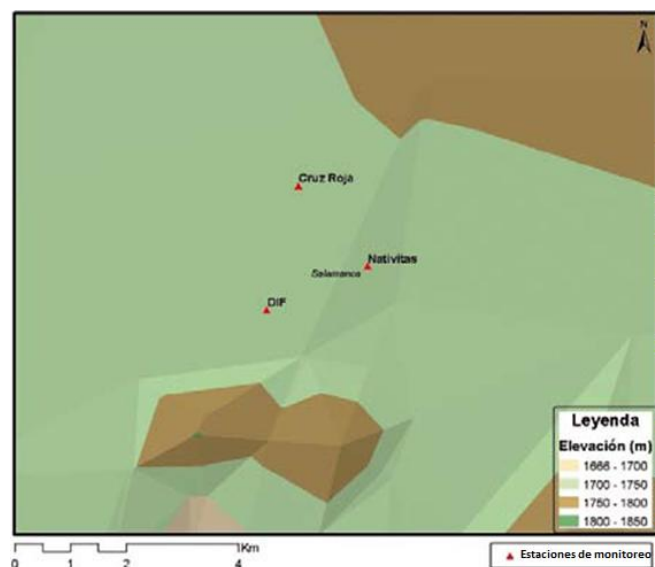


Figura 2.1. Elevaciones territoriales de la ciudad de Salamanca (Tomado de IIEG, 2009).

El uso del suelo en el municipio presenta la siguiente distribución: 72.5 % agrícola de temporal y riego, 18.5 % matorral (centro – norte), 4.5 % pastizal natural y 4.5 % bosque (al norte del municipio).

En la ciudad de Salamanca los principales usos del suelo son: la zona industrial al norte y oriente, la zona del centro histórico que oferta servicios básicos y medios; y el gran sector habitacional, ubicado al norte y sur del río Lerma. El municipio de Salamanca se caracteriza por contar con una importante superficie de agricultura de riego (47 % de la superficie municipal) en la zona centro y sur de su territorio, así como superficies de agricultura de temporal (21 %) en la zona suroeste, este y en menor medida al oeste en los límites con el municipio de Irapuato (IIEG, 2007).

El parque vehicular de la Ciudad de Salamanca es de aproximadamente con 44 mil vehículos registrados, es decir, 169 vehículos por cada mil habitantes sin referir aquellos que circulan en la ciudad y que son emplacados en otras entidades federativas, además de los autobuses y camiones de placa federal (INEGI, 2010).

2.2. Desarrollo industrial de la ciudad de Salamanca

A partir de la segunda mitad del siglo XX Salamanca tuvo un importante desarrollo industrial con la instalación de la Refinería Ing. Antonio M. Amor (RIAMA) y la Central Termoeléctrica de Comisión Federal de Electricidad (CFE), las cuales son parte del desarrollo económico de la región, además de ser una fuente de energía local, regional y nacional. La actividad industrial registrada en el municipio desde mediados de la década de 1950 propició un acelerado crecimiento de la población en torno a los centros industriales con lo que se multiplicaron las inversiones públicas y privadas para la concentración de infraestructura y de establecimientos comerciales y de servicios y, aunado a lo anterior, la región ha mantenido una gran actividad agrícola (IIEG, 2007).

Los principales sectores industriales son de generación de energía eléctrica, refinación de petróleo, petroquímica, química y de alimentos. Siendo la generación de energía eléctrica y la refinación de petróleo las principales actividades industriales, las cuales inciden directamente sobre las condiciones de la calidad de aire en la zona. En los últimos años el desarrollo industrial en el municipio se detuvo, sin embargo, el gobierno municipal con el objetivo de propiciar el establecimiento de empresas construyó el Parque Industrial Siglo XXI dentro del cual se prevé el establecimiento de industria metal mecánica, principalmente (GEG, 2012; IEEG, 2013).

La generación de energía eléctrica forma parte del Sistema Interconectado Nacional abasteciendo de energía principalmente a los habitantes de los Estados de Guanajuato, Colima, Zacatecas, Aguascalientes y Querétaro y la refinación de petróleo al contar con más de 53 plantas de proceso para la elaboración de combustóleo y aceites de diversos grados, entre otros (GEG, 2012).

Una de las actividades que ha tomado relevancia es la producción artesanal de ladrillos. La producción de ladrillo se sitúa en el sector informal ya que no cuenta con un esquema regulatorio de emisiones a la atmósfera al utilizar técnicas tradicionales para dicha elaboración.

2.3. Calidad del aire en la Ciudad de Salamanca

El monitoreo atmosférico proporciona información valiosa acerca del estado del aire, y constituye una herramienta que permite evaluar el contaminante en forma espacial y temporal.

El Instituto de Ecología del Estado de Guanajuato (IEEG) desde su creación, ha implementado programas y destinado recursos con la finalidad de contar con un diagnóstico real de la problemática de contaminación en el municipio. Con esta visión se creó el Patronato para el Monitoreo de la Calidad del Aire de Salamanca A.C., el 5 de diciembre de 1998, este Patronato es una Asociación Civil encargada de la operación, manejo y control de las estaciones de monitoreo atmosférico en el municipio. Su objetivo es contar con información continua y confiable de los niveles de contaminación atmosférica, mediante la instalación de estaciones de monitoreo. La Red de Monitoreo de la Calidad del Aire de Salamanca cuenta con tres estaciones de monitoreo, Cruz Roja, DIF y Nativitas (ver **Figura 2.2**), instaladas en agosto de 1999, agosto del 2000 y marzo del 2002, respectivamente.

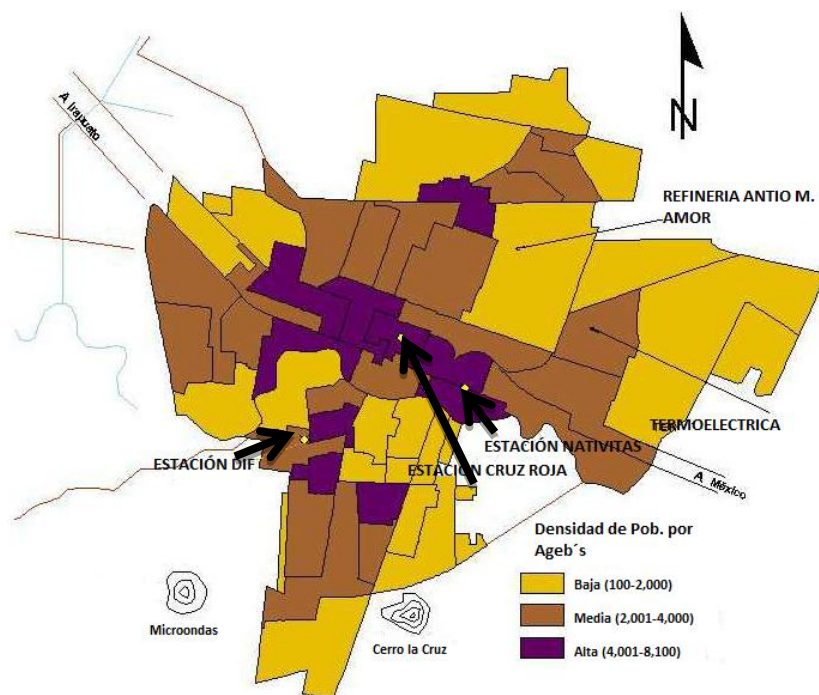


Figura 2.2. Estaciones de la red de monitoreo de la calidad del Aire en la Ciudad de Salamanca, Gto. (Tomado de GEG, 2007).

Las estaciones Cruz Roja, DIF y Nativitas, monitorean contaminantes criterio (SO_2 , O_3 , CO , NO_2 , PM_{10} e hidrocarburos totales) además de parámetros meteorológicos (dirección y velocidad del viento, humedad relativa, presión barométrica y radiación solar), datos que están disponibles al público en general en la página web del IIEG (2013).

De acuerdo con el inventario de emisiones (2006) 151,140 toneladas por año de contaminantes se generan en esta región, donde el 6 % (8 362 toneladas) corresponden a las partículas y el 51 % al SO_2 .

En lo estipulado por el Instituto de Ecología del Estado de Guanajuato (2007) en el Programa para Mejorar la Calidad del Aire en Salamanca 2007-2012, destaca lo siguiente para cada contaminante criterio.

Dióxido de azufre (SO_2). Es el contaminante más crítico de la ciudad de Salamanca, en el año 2003 se emitieron 13,600 toneladas, donde la estación CR registró históricamente del 2003-2006 las mayores concentraciones, con presencia de excedencia del 90 % de la norma de 24 h, NOM-022-SSA1-2010 (DOF, 2010) que especifica como límite máximo de la concentración promedio de 24 horas el valor de 0.110 ppm ($292.6 \mu\text{g m}^{-3}$), situación atribuible a la ubicación de la estación en relación a las fuentes principales (RIAMA y Termoeléctrica) en conjunción al patrón de vientos E (este) y ENE (este noroeste) que predomina en la zona (IIEG, 2007).

Dióxido de nitrógeno (NO_2). En el año 2006 las emisiones potenciales de NO_x en Salamanca fueron del orden de las 12,871 toneladas, de las cuales el 75 % provienen del sector energía, 23 % del sector transporte y el 2 % de comercios, servicios, vegetación y suelo. Los registros históricos de NO_2 en todas las Estaciones de Monitoreo han presentado valores promedio

horarios inferiores a 20 ppb, los cuales representan únicamente el 10 % del valor de la norma (210ppb en una h una vez al año), mientras que los valores máximos de concentración han alcanzado, en forma muy esporádica concentraciones, de 40 A 60 ppb.

Ozono (O_3). Es el tercer contaminante atmosférico en importancia en la ciudad de Salamanca, toda vez que históricamente se han presentado días en los que se rebasa la norma que establece un valor promedio de 0.11 ppm en una hora. Es importante señalar que antes de la modificación de la norma respectiva se establecía una máximo de excedencias de una vez por año, mientras que en la norma vigente no se permite ni una excedencia al año.

Monóxido de carbono (CO). En ambientes urbanos, la fuente que más contribuye a las emisiones de este contaminante es el transporte, aunque también puede formarse naturalmente por la oxidación del metano como producto de la descomposición de la materia orgánica. En lo que respecta a la calidad del aire intramuros, el CO es sumamente importante, pues la combustión incompleta de madera, carbón y otros combustibles domésticos produce grandes cantidades de este contaminante. La NOM-021-SSA1-1993 (NOM, 1994) estipula un límite para la concentración promedio móvil de ocho horas de 12 595 $\mu\text{g m}^{-3}$ (11 ppm). Las emisiones de CO estimadas para el año 2006 en el inventario de emisiones fueron de 38,900 toneladas, de las que el 65 % corresponde al sector transporte, 32 % al sector industrial y 3 % a comercios y servicios.

Compuestos orgánicos volátiles (COV). El principal aporte (34 %) de compuestos orgánicos volátiles es generado por la industria del petróleo y la petroquímica, seguido por los vehículos particulares con aproximadamente el 22 %, un 15 % es emitido por la flota vehicular restante y casi un 4 % proviene de las fuentes biogénicas presentes en la región. Alrededor del 24% provienen de las actividades relativas a las fuentes de área (consumo comercial de solventes, limpieza y desengrasado, entre otras), que están representadas por un sinnúmero de actividades que se realizan utilizando productos que contienen hidrocarburos o los hidrocarburos mismos para una gran variedad de actividades; también se utilizan combustibles para generar energía en el sector servicios.

Cabe destacar que hasta la fecha se sigue desarrollando el monitoreo automático de contaminantes criterio (O_3 , SO_2 , CO, NO_x y PM_{10}) por parte de la Red del Gobierno del Estado, sin embargo se deben considerar otros contaminantes que se han manifestado en casos de molestias a la salud humana, tal es el caso de H_2S , HAP y Hg en fase gas, mismos que coinciden con las emisiones de SO_2 , indicativo de que podría provenir de la misma fuente de emisión (INE, 2009).

El contaminante criterio de interés para esta investigación es el material particulado. La fracción PM_{10} se monitorea de forma automática a diferencia de la fracción $PM_{2.5}$, sin embargo ya se cuenta con antecedentes provenientes de muestreos manuales, dichos antecedentes se muestran a continuación.

2.3.1. Material particulado fracción PM₁₀ (fuentes de emisión)

La fracción PM₁₀ representa el segundo contaminante en importancia a la problemática de la calidad del aire en la ciudad de Salamanca. Según el inventario 2006 proviene principalmente de fuentes como caminos sin pavimentar, que representan un 40 %; la industria del petróleo y petroquímica, con el 26 %; la generación de energía eléctrica, 21 %; y la erosión eólica con el 9 %. Estas fuentes contribuyen aproximadamente con el 94 % del total de las emisiones de PM₁₀; el porcentaje restante de dicha contribución se distribuye entre las actividades como la quema de esquilmos y la combustión de combustibles fósiles entre otros. El análisis histórico presenta con mayor concentración a las estaciones Nativitas y Cruz Roja, característico de la zona de ubicación (IEEG, 2006).

El comportamiento anual se registra durante la época seca-fría del año, cuando las condiciones de temperatura y estabilidad atmosférica son desfavorables para la dispersión de los contaminantes, en tanto que durante la época seca-cálida se registran las concentraciones intermedias. En la época de lluvias los niveles de partículas se abaten favorablemente como consecuencia del lavado atmosférico implícito a las frecuentes precipitaciones pluviales que tienen lugar durante los meses de junio a octubre.

Durante 2005 se registraron 31 excedencias a la norma de 24 h mientras que en 2006 la norma fue excedida en 33 ocasiones, en ambos casos el 65 % de las excedencias se registraron en la Estación de Monitoreo Cruz Roja, mientras que el 35 % restante se presentaron en la Estación de Monitoreo Nativitas (ver **Figura 2.3**).

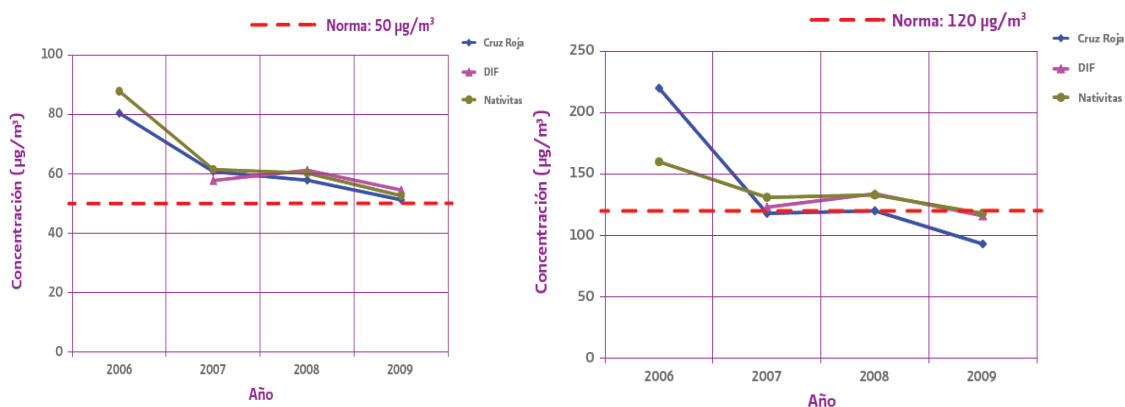


Figura 2.3. Límite anual (promedio anual de los promedios de 24 h) (derecha) y Límite de 24 horas (percentil 98 de los promedios de 24 h) (izquierda) (Tomado de INECC, 2011).

De hecho se ha encontrado en el periodo 2006-2009 que las concentraciones más altas de PM₁₀ se han registrado en la zona norte alrededor de la estación CR hasta alcanzar las concentraciones menores alrededor de la estación de monitoreo DIF (ver **Figura 2.4**), posiblemente existe una mayor influencia en la CR por la cercanía a ciertas fuentes a diferencia de la estación DIF (INECC, 2011).

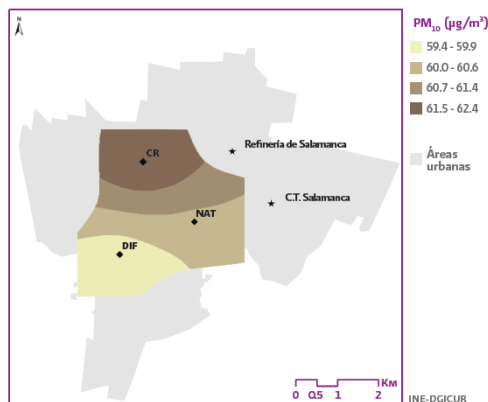


Figura 2.4. Representación espacial de las concentraciones PM_{10} , promedio de los promedios de 24h (Tomado de INECC, 2011).

Como se puede observar en la **Tabla 2**, las fuentes fijas son las principales emisoras de este contaminante.

Tabla 2. Emisión porcentual de PM_{10} por fuentes, año 2006 (Tomado de IIEG, 2006).

TIPO DE FUENTE DE EMISIÓN	PM_{10}
Fuentes fijas	47.8
Fuentes móviles	3.0
Fuentes de área	40.7
Vegetación y suelos	8.6

Por otro lado se identifica que el material particulado proviene principalmente de fuentes como caminos sin pavimentar, que representan un 40 %; la industria del petróleo y petroquímica, con el 26 %; la generación de energía eléctrica, 21 %; y la erosión eólica con el 9 %. Estas fuentes contribuyen aproximadamente con el 94 % del total de las emisiones de PM_{10} ; el porcentaje restante de dicha contribución se distribuye entre las actividades como la quema de esquilmos y la combustión de combustibles fósiles entre otros mostrados en la **Tabla 2.1** (GEG, 2007).

Tabla 2.1 Inventario de emisiones en Salamanca por subsector referente a PM₁₀ (t/a) (Tomado de IEEG, 2006).

INDUSTRIA	4 000.04 (t/a)	VEGETACIÓN Y SUELO	715.82 (t/a)
Generación de energía eléctrica	1776.9	Erosión eólica	715.81
Industria de petróleo y petroquímica	2203.4	Incendio forestal	0.02
Química	11.22		
Alimentos	8.31	COMERCIO Y SERVICIOS	3 399.87 (t/a)
Cemento	0.11	Caminos sin pavimentar	3278.67
Producción de velas y veladoras	0.01	Quema de esquilmos Ladrilleras	101.18
TRANSPORTE	246.83 (t/a)		1.17
Combustión gasolina	40.62	Quema de tiraderos	15.09
Combustión diesel	188.83	Consumo de gas habitación	
Combustión combustóleo	17.35	Combustión (Panaderías, tortillerías, hoteles, restaurantes)	3.26
			0.48

Desde el 2004 México ha sido calificado por la Organización mundial de Salud (OMS) como un país con graves problemas de contaminación ambiental generados por la industria y vehículos, principalmente. En este sector la ciudad de Salamanca es considerado el primer lugar de la mortalidad y la segunda en infecciones respiratorias en el estado, sobre todo en pacientes con vivienda cerca de fuentes fijas (Linares et al., 2010), dentro de los cuales destacan el SO₂ y PM. Además con la instalación de la refinería (1938) y termoeléctrica (1971); fuentes potencialmente emisoras de contaminantes a la atmósfera, y el rápido crecimiento en esta región, ha provocado que la calidad del aire se deteriore.

2.3.2. Material particulado fracción PM_{2.5} (Antecedentes)

Las concentraciones del material particulado PM_{2.5} sólo se monitorea automáticamente en cuatro zonas metropolitanas de México; Mexicali, Monterrey, Guadalajara y el Valle de México (INECC, 2011). Razón por lo cual en otros lugares evaluados con altos índices de contaminación atmosférica es necesario realizar investigación mediante muestreos manuales. Tal es el caso de la ciudad de Salamanca, la cual ya cuenta con antecedentes de dicha fracción los cuales se expondrán más adelante.

Del estudio realizado en el 2003 por el Instituto Mexicano del Petróleo se encontró que en promedio las PM_{2.5} en la ciudad de Salamanca están compuestas de 40 % de carbón orgánico, 10 % de carbón elemental, 17 % de sulfatos, 6 % de nitratos, 5 % de material geológico (sílice y óxidos y silicatos de aluminio, calcio y hierro), 2 % de elementos traza (metales pesados) y 20 % de compuestos no cuantificados. También se observó que las PM₁₀, están fuertemente dominadas por calles sin pavimentar y terrenos agrícolas, mientras que las PM_{2.5}, de contribución antropogénica provenían principalmente de procesos de combustión (Sosa, 2003).

En ese mismo año Vega y col. (2007), determinaron que la relación de partículas $PM_{2.5}/PM_{10}$ es del orden de 0.4, lo que indica que el 40 % de las partículas suspendidas en el aire ambiente de Salamanca son iguales y menores a 2.5 micrómetros (fracción fina), mientras que el 60 % remanente corresponde a partículas entre 2.5 y 10 μm , que corresponden a lo que actualmente se conoce como fracción gruesa. Y en efecto la caracterización de los aerosoles efectuada en dicho estudio indica que en la fracción gruesa predominan elementos como el silicio y el aluminio, los cuales corresponden a materiales geológicos, cuyo origen está relacionado con la erosión en caminos sin pavimentar o sin cobertura vegetal. Por otra parte, en la fracción más fina se encontró la presencia de carbono elemental y carbono orgánico relacionado con procesos de combustión externa e interna, y aerosoles inorgánicos secundarios, principalmente sulfatos, cuya formación es atribuible a las altas emisiones de SO_2 .

Sin embargo, el estudio más completo que se tiene hasta el momento en cuanto a caracterización de $PM_{2.5}$ en Salamanca, es el realizado por el Instituto Nacional de Ecología (INE) en conjunto con el Instituto de Ecología del Gobierno del Estado (IEEG), cuya finalidad fue evaluar la calidad del aire dentro de la zona urbana, determinaron un total de 21 elementos, el análisis arrojó como resultado, que la concentración promedio anual de $PM_{2.5}$ fue de 45 $\mu g/m^3$ que es casi tres veces la norma mexicana anual de $PM_{2.5}$.

En este estudio, minerales, carbón orgánico y elemental fueron los componentes más importantes presentes en estas partículas, y en las cuales, las fuentes identificadas como principales contribuyentes, fueron: la combustión de combustibles pesados, la tradicional quema de ladrillos, producción agrícola, la corteza terrestre, tránsito y aerosoles orgánicos secundarios, además de acuerdo a la morfología y composición química se encontraron **(Figura 2.5)**; partículas ultrafinas ricas en Si-Al de origen mineral, partículas esféricas porosas ricas en carbono y vanadio, aglomerados de carbono ultra finas y partículas ricas en vanadio níquel con morfología esferoidal (Herrera-Murillo et al., 2012).

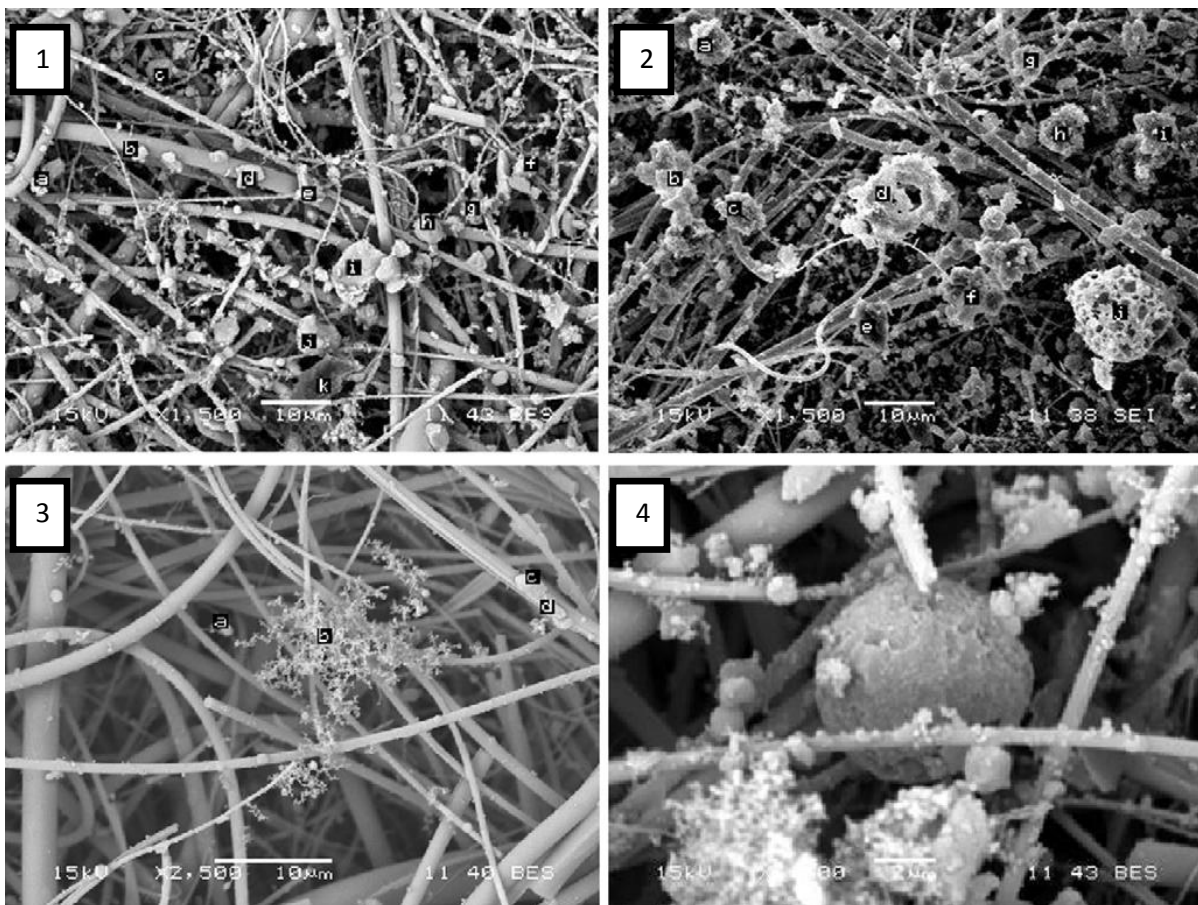


Figura 2.5. Micrografías de las partículas con mayor abundancia en Salamanca, de acuerdo al estudio realizado por el INE en 2006-2007. (1) Partículas ultrafinas ricas en Si-Al de origen mineral, (2) partículas esféricas porosas ricas en carbono y vanadio; (3) aglomerados de carbono ultrafinas y (4) partículas ricas en vanadio-níquel con morfología esferoidal (Tomado de Herrera Murillo et al., 2012).

En este periodo (noviembre 2006-noviembre 2007) la mayor ocurrencia de eventos extremos fueron observadas desde agosto-noviembre, donde la dirección del viento proviene del sector sureste en enero-julio y del este en agosto-noviembre, lo cual mueve las emisiones industriales hasta el área urbana.

Es importante mencionar que Hernández y Rodríguez (2012) determinaron la presencia de V, con trazas de Pb, Cu, Zn, Ni, Cd e hidrocarburos presentes y acumulados en el suelo urbano de Salamanca alcanzando valores mayores a 600 mg kg^{-1} , estableciendo que se debe principalmente a la emisión de partículas por quema de combustible fósil y al tránsito vehicular de carga pesada que a diferencia del V encontrado en una zona rural es atribuido a rocas volcánicas como basaltos y riolitas, de lo cual se está en desacuerdo puesto que la ciudad de Salamanca no presenta actividad volcánica.

En un estudio realizado por CENICA (Wöhrnschimme, 2008) y con base en la aplicación de modelos de simulación de dispersión de contaminantes, en lo referente a material particulado determinaron que el mayor impacto por PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ es de la refinería, además, tanto PM_{10} como $\text{PM}_{2.5}$ afectan la zona habitacional entre la refinería y la estación Cruz Roja y hacia el

noreste de la refinería con concentraciones mayores a $5 \mu\text{g m}^{-3}$. Además de corroborar que la fracción $\text{PM}_{2.5}$ constituye la mayor parte de PM_{10} .

2.4. Estudios ambientales de HAP realizados en Salamanca

Como consecuencia del uso frecuente de combustibles ya sean fósiles o biomasa en Salamanca, es muy posible encontrar en el material particulado compuestos semi-volátiles llamados hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Sin embargo no se cuenta con estudios en concreto que determinen las concentraciones y abundancia de estos ya sea en fase gas o fase particulada.

En el estudio efectuado por el INECC (2007b) como parte del proyecto MILAGRO se realizó una evaluación de emisiones de HAP totales asociados a partículas respirables derivados de las emisiones de quema de biomasa, a través de mediciones con avión mediante un sensor en tiempo real (EcoChem PAS 2000 CE) para fotoionizar los enlaces de los HAP en partículas. Los episodios medidos en Salamanca fue la quema de esquileo de sorgo y avena, así como la periferia de la Refinería (ver **Figura 2.6A** y **Figura 2.6B**).

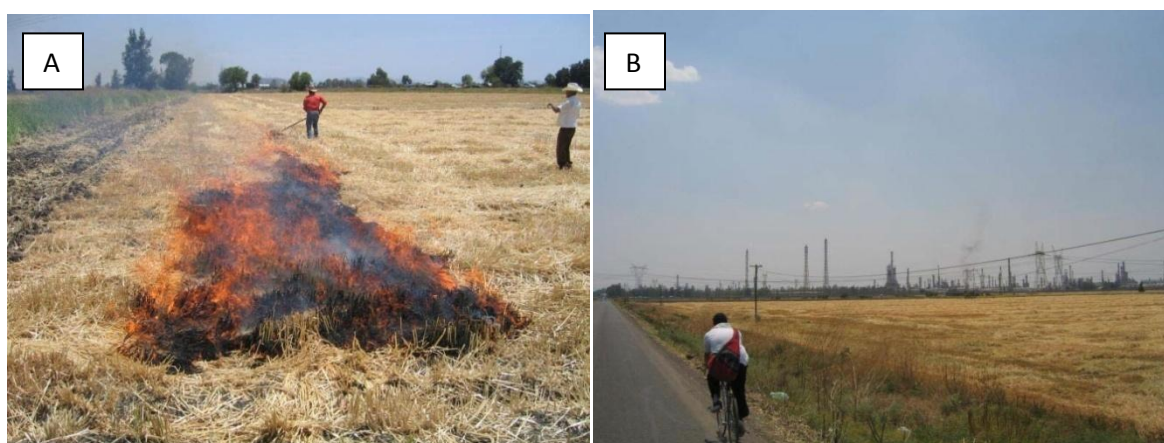


Figura 2.6. (A) Emisiones por quema de biomasa, (B) periferia de la termoeléctrica y refinería. Abril y mayo 2007 (Tomado de INECC, 2007b).

La **Tabla 2.2** muestra los valores máximos y promedios de concentraciones de HAP en diferentes episodios como parte del mismo proyecto, Los valores observados en los dos sitios de quema agrícola variaron ligeramente, en el primer sitio la concentración promedio de HAP observada fue de 122 ng m^{-3} con un valor máximo de $2,400 \text{ ng m}^{-3}$, así mismo en segundo sitio la concentración promedio de los HAP fue de 416 ng m^{-3} con un valor máximo de $2,540 \text{ ng m}^{-3}$. Dentro de la comparación de valores entre diferentes episodios, se observó a la quema de madera con concentraciones más altas seguido de la quema de basura. Las mediciones más bajas de HAP se detectaron en los hornos de carbón y quema agrícola. De estos resultados se pudo inferir que la formación de los HAP es más significativa durante la quema de madera que durante la quema de carbón.

Por otro lado, los valores obtenidos en la periferia de la refinería se compararon con los valores obtenidos en la refinería Miguel Hidalgo (Tula de Allende, Hidalgo), indicando que el

promedio de los HAP se encuentran dentro del rango de concentraciones promedio de HAP registrados en el sitio PEMEX durante esta campaña.

Tabla 2.2. Concentraciones promedio y máximas de HAP (ng m^{-3}) con episodios relacionados con la quema de biomasa durante la campaña MILAGRO 2007 (Tomado de INECC, 2007b).

Fecha	Episodio	Lugar	HAP (ng m^{-3})	
			Promedio	Máximo
30-04-2007	Quema agrícola	Salamanca sitio #1	122	2400
1-05-2007	Quema agrícola	Salamanca sitio #2	416	2540
3-05-2007	Refinería (Salamanca)	Periferia de la Refinería	185	1300
8-05-2007	Quema de leña	San Juan Tumbio	1040	7950
25-04-2007	Quema de basura	Tolcayuca	186	5536
20-04-2007	Horno de carbón	San Pedro	5	12
02-05-2007	Horno de ladrillo	Silao	120	2660

2.5. Medidas de mitigación tomadas en la Ciudad de Salamanca

En referencia al PROAIRES (IEEG, 2010), la refinería ha logrado optimizar y renovar sistemas de recuperación de azufre y mejorar la eficiencia en sus procesos de combustión, por los que sobresale la instalación de dos plantas recuperadoras de azufre, obteniendo un porcentaje de recuperación de 90.7 % (2008), 91.2 % (2009), 93.2 % (2010), además de disminuir el consumo de combustóleo por gas natural, con un logro en la deducción del 36 % de emisiones de SO_2 , en comparación con el año 2006. Por otro lado la industria de generación eléctrica operó con un 100 % en gas natural durante el año 2010, únicamente utilizó combustóleo para pruebas puntuales de aceptación de quemadores de combustóleo para recepción de quemadores de bajo NO_x . Por lo que es importante recalcar que estas medidas de mitigación permiten la reducción de SO_2 y material particulado, principalmente.

De acuerdo a la situación en la que se presenta el aire ambiente, fuentes fijas como la termoeléctrica y refinería de petróleo han tomado acciones para mitigar el problema de contaminación ambiental; por ejemplo, en el año 2007 la termoeléctrica implementó la utilización de una mezcla de combustible de 49 % de combustóleo y 51 % gas natural (IEEG, 2008). Y en 2008 se mantuvo con un promedio anual de 33 % y 67 % respectivamente (IEEG, 2009b), con esta acción se redujo el 54.5 % de emisiones de SO_2 y PM_{10} a comparación del 2006, logrando operar en el 2010 con el 100 % de gas natural (IEEG, 2010).

En cuanto la emisiones generadas por la industrial ladrillera se ha buscado mitigar el problema con la reubicación de hornos y con una profunda inspección del tipo de combustible a utilizar. Entre otras medidas que se han tomado para mitigar el problema de contaminación son la pavimentación de calles, la utilización de establecimientos de gas LP y natural en su mayoría, entre otras (IEEG, 2010).

Lo anterior se menciona con la finalidad de observar cómo ha ido cambiando el panorama de emisión de contaminantes (reducción de la concentración) en especial material particulado atmosférico, ya que con el presente estudio se pretende comentar como la mitigación del material particulado ha influido en el tipo de partículas encontradas y la abundancia de estas.

3. JUSTIFICACIÓN, OBJETIVO Y METAS ESPECÍFICAS

3.1. Justificación

La contaminación atmosférica es un problema persistente y determinante en la sustentabilidad ambiental con implicaciones tanto económicas, sociales y de salud. El realizar investigaciones que permitan identificar y cuantificar fuentes contaminantes, pueden apoyar a un mejor control en cuanto a niveles de concentración de material particulado atmosférico. Además de ser un respaldo científico o plataforma para abordar futuras investigaciones encaminadas al posible impacto toxicológico de cada tipo de partícula.

Hasta la fecha ya existen trabajos de estudios previos sobre contaminación atmosférica por material particulado en México y alrededor del mundo, sin embargo, no son suficientes para determinar la calidad del aire de cierta región, por lo cual surge la necesidad de seguir investigando para actualizar los límites permisibles de concentración de los contaminantes, o establecer límites a aquellos contaminantes de los cuales no se tiene suficiente información.

El sitio de interés para esta investigación es la ciudad Salamanca Gto., que ha tenido auge en los últimos años, por ser una zona urbana con industrias como la refinería, y termoeléctrica, además de formar parte del corredor industrial del Bajío (área que va de la ciudad de León a la ciudad de Celaya). El rápido crecimiento industrial ha contribuido potencialmente a la contaminación ambiental y por ende a posicionar a Salamanca en la quinta más contaminada del país; lo cual ha tenido una notable incidencia en cuestiones de salud en la población.

En el periodo 2002-2006 se tuvieron excedencias en ozono, bióxido de azufre y PM_{10} , sobrepasando los límites permisibles y alertando a la sociedad y gobierno a la búsqueda de soluciones. Es por ello que se monitorean contaminantes criterio y se establecieron medidas de mitigación, sin embargo, no es suficiente y el generar información permite evaluar la situación y tomar decisiones futuras.

Como sólo se monitorean PM_{10} de forma automática y aún no se tiene información completa de $PM_{2.5}$, las cuales son las que tienen efectos más severos en salud ambiental y además, son el mejor indicador de la contaminación urbana. La presente investigación pretende proporcionar información completa de material particulado atmosférico en específico $< 2.5 \mu m$ (morfología, granulometría, fases químicas y origen) referenciada a posibles fuentes de emisión (naturales o antropogénicas).

Dentro de los contaminantes no criterio que están llamando la atención por la influencia negativa en la calidad del aire y salud salamantina son los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), de los cuales no se cuenta con información completa respecto a su influencia en la calidad del aire; motivo por el cual es importante realizar evaluaciones exhaustivas que determinen su nivel de concentración en el aire, la identificación de estas fases, y si están en fase gas o adheridos a partículas atmosféricas.

El conocimiento de lo anterior, podría conducir a definir su posible origen, así como a establecer cuál es la zona de mayor impacto, y analizar las posibilidades de mitigación de estos hidrocarburos en el aire.

Como puede observarse el campo de investigación referente a un sólo tipo de contaminante para establecer la calidad del aire de tan solo un lugar, es amplio; sin embargo, el presente estudio pretende proporcionar información importante para investigaciones futuras o la toma de decisiones referente a $PM_{2.5}$ y presencia de HAP en el aire de Salamanca.

3.2. Objetivo general y metas específicas

Determinar las características físico-químicas individuales del material particulado fracción $PM_{2.5}$ en la ciudad de Salamanca, e identificar la presencia de 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) asociados, y relacionar los datos estadísticos a tipos de fuentes de emisión.

Este estudio se realizó en colaboración con la **Universidad de Guanajuato Campus Irapuato-Salamanca y el Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco (CIATEJ)**.

Como metas específicas se establecen las siguientes.

- 1.- Definir la distribución espacial y estacional de la concentración de $PM_{2.5}$ mediante análisis gravimétrico.
- 2.- Clasificar las partículas con base a su granulometría, morfología, composición química (posibles fases) y origen, para las estaciones de muestreo manual (CRUZ ROJA Y DIF), al realizar la caracterización individual de $PM_{2.5}$ por MEB-EDS.
- 3.- Determinar asociaciones de elementos presentes en polvo atmosférico, por medio de la técnica estadística ACP, tomando en cuenta el análisis químico individual obtenido por el MEB-EDS.
- 4.- Elucidar posibles fuentes de emisión de polvo atmosférico de Salamanca, con base a resultados de la caracterización establecida en el punto 2 y análisis estadístico ACP.
- 5.- Analizar posibles medidas de mitigación con base a antecedentes y a resultados en concentraciones de los últimos años e información encontrada en el presente estudio.
- 6.- Realizar la identificación y cuantificación de 16 mediante la técnica de CG-EM.
- 7.- Establecer los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) de mayor impacto a la población, con base a los resultados químicos obtenidos anteriormente.
- 8.- Realizar un análisis estacional considerando dos épocas de muestreo seca-fría y seca-caliente.
- 9.- Indicar las posibles fuentes de emisión de los HAP en Salamanca con base a coeficientes diagnóstico y análisis por ACP.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL: MUESTREO, PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y SU ANÁLISIS POR MEB, MET Y CG-EM.

4.1. Muestreo del material particulado

El proceso de muestreo en las estaciones Cruz Roja, DIF y Tekchem se realizaron en colaboración con el personal de la Universidad de Guanajuato (Campus Irapuato-Salamanca), el acondicionamiento y pesaje de filtros para la caracterización individual de $PM_{2.5}$ se llevó a cabo en colaboración con CENICA-INE y para la determinación de los HAP en las Instalaciones del Instituto de Metalurgia (UASLP).

4.1.1. Ubicación geográfica y descripción de los puntos de muestreo

La ubicación de los puntos de muestreo se muestran en la **Tabla 4**, para la caracterización individual de $PM_{2.5}$, el material particulado se colectó en la Cruz Roja (CR) y en las oficinas del Sistema Municipal para el Desarrollo Integral de la Familia (DIF), dichos sitios forman parte de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA-Salamanca) que opera el gobierno, considerados como puntos estratégicos y representativos de la calidad de aire en Salamanca y para la determinación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, el material particulado ($PM_{2.5}$) se colectó en el sitio de TEKCHEM, un lugar característico por la cercanía a principales industrias de la ciudad (Termoeléctrica).

Tabla 4. Ubicación de los sitios de muestreo.

Estación	DIF	CR	TEKCHEM
Ubicación	Calle Rosario Castellanos No. 103, Col. Guanajuato, Salamanca, Guanajuato, C.P. 36780	Boulevard Faja de Oro Esq. Con Ezequiel Ordoñez, Col. Bellavista, Salamanca, Guanajuato, C.P. 36730	Carretera Panamericana Km 314.5 Salamanca Guanajuato. C.P. 36770
Coordenadas	latitud: 20°33'29.55" longitud: 101°12'17.44"	latitud: 20°34'43.63" longitud: 101°11'56.19"	latitud: 20°33'15"N longitud: 101°8'37"W

El punto de muestreo TEKCHEM se seleccionó con base al Código de Regulaciones Federales (CRF 40) de la EPA, algunos criterios de representatividad para la localización del sitio de muestreo de partículas respirables destacan los siguientes (Campos, 2011).

- La distancia de muestreadores a obstáculos físicos, debe ser por lo menos el doble de la altura que sobresale el obstáculo sobre el muestreador, se recomienda un radio de 10 m.
- La altura máxima de la toma de la muestra sobre el piso deberá ser de 3 a 15 m.
- Se deberá procurar una distancia al árbol más cercano de por lo menos 10 m.
- Se deberá tener un flujo de aire sin restricciones 270° alrededor de la toma de la muestra y/o un ángulo de 120° libre por encima del equipo.
- La distancia a las carreteras o caminos debe ser de 2 a 10 m del borde de la línea de tránsito más cercana.

- No podrá existir flujos de hornos cercanos. Se recomienda 20 m de distancia al sitio de muestreo.

Estos criterios se pueden ajustar de acuerdo a las características del sitio, sin embargo, se deben de cumplir con la mayoría de los criterios además de considerar aspectos sociales, económicos y de seguridad principalmente.

Los tres lugares de muestreo CR, DIF y TEKCHEM pueden ser comparativos y representativos como parte de un estudio integral. Presentan cercanía a principales carreteras e importantes fuentes de emisión en la región como la Refinería y Central Termoeléctrica, además de otras industrias de pinturas y adhesivos (#1), alimentos (#2), químicos y derivados (#3), maquiladoras (#4), producción de polímeros (#5), industria automotriz (#6), cementeras (#7) y fertilizantes (#8), mostradas en la **Figura 4** (el número en paréntesis indica la ubicación de las industrias en la figura). Los hornos ladrilleros, ubicados en su mayoría en el Sur de la ciudad de Salamanca y las áreas agrícolas se encuentran principalmente en la parte Norte, Este y Oeste de la misma.

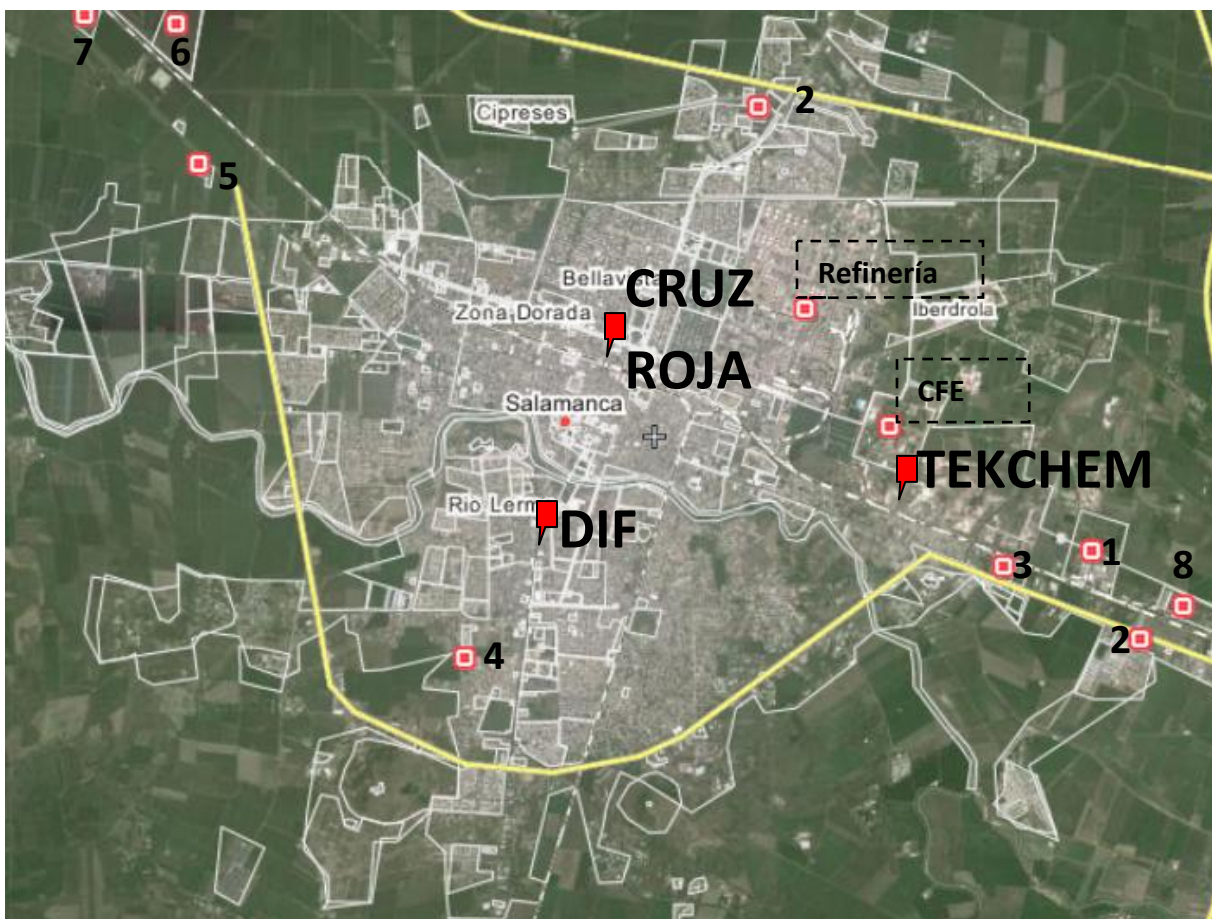


Figura 4. Ubicación de los sitios de muestreo en la ciudad de Salamanca y principales industrias (Tomado de www.Wikimapia.com).

El tipo de zona de los sitios de muestreo se describe a continuación.

1. *DIF*. Se encuentra en una zona urbana con ubicación residencial y fuentes predominantes de área (INECC, 2013). En esta área se encuentran escuelas de educación básica, mercados y tiendas de comercio, principalmente. La calle Rosario Castellanos presenta un alto flujo vehicular con circulación en doble sentido de autos particulares, autobuses, motocicletas, camiones de carga y microbuses. A 300 m al Este se encuentra el Boulevard valle de Santiago, que conecta el centro de Salamanca con calles principales aledañas, presenta alto flujo vehicular con circulación en ambos sentidos (tres carriles cada uno) de autos particulares, taxis, microbuses, autobuses locales y foráneos, camiones de carga, pick-up, motocicletas y trailers (**Figura 4.1A**).
2. *CRUZ ROJA*. Se encuentra en la calle principal de Salamanca, dentro de una zona urbana con ubicación residencial y fuentes predominantes fijas (INECC, 2013). En el área circundan escuelas preparatorias, bancos, dos hospitales (Hospital Regional PEMEX y Hospital Estatal de Cuidados Críticos), estación de bomberos, clubs, etc. A 1.3 km al sureste (SE) comienza el complejo industrial de la refinería Antonio M. Amor. Por otro lado, el boulevard Faja de Oro presenta un flujo vehicular alto al circular en doble sentido (dos carriles cada uno), autos particulares, taxis, autobuses, camiones de carga, trailers y motocicletas (**Figura 4.1B**).
3. *TEKCHEM*. Se ubica al sureste de Salamanca dentro de la zona urbana, sobre la estación antigua del ferrocarril, con terrenos baldíos al este y oeste, y ubicada a un costado de la Termoeléctrica, al sur se encuentra colonia la Cruz y Paseo de San Juan así como la avenida Miguel Hidalgo que conecta el centro de Salamanca con la carretera 45 (Salamanca-Celaya), con alto flujo vehicular, principalmente de camiones de carga pesada seguido de autobuses foráneos, autos particulares entre otros. Tekchem se caracterizó por producir plaguicidas organoclorados y organofosforados. A causa de la fuga de malation (año 2000), se clausuró su operación productiva en el año 2003, donde aún están presentes hectáreas cuadradas de residuos blancos entre el km 314 y 313 de la carretera 45(Dominguez, 2013) (**Figura 4.1C**).



Figura 4.1. Imágenes de los sitios de muestreo: CR (A), DIF (B) y TEKCHEM (C).

4.1.2. Equipo, técnica de muestreo y acondicionamiento de filtros

Una vez establecidas las estaciones de monitoreo se procedió a la instalación del equipo de muestreo. Se utilizaron muestreadores (**Figura 4.2**) marca TISCH ENVIROMENT, de alto volumen con flujo promedio de $38\text{--}42\text{ ft}^3\text{ min}^{-1}$, y cabezal de $\text{PM}_{2.5}$, los cuales se basan en el principio de impactación inercial para clasificar las partículas según el tamaño deseado. El equipo consiste en un conjunto de tubos inyectoros circulares que se colocan en un plato de impactación, donde las dimensiones del impactador permiten que las partículas menores o igual a $2.5\text{ }\mu\text{m}$, por ejemplo, sigan las líneas de corriente de flujo de aire dirigiéndose a los tubos inyectoros mientras que las partículas mayores se salen de las líneas de corriente y se impactan contra el plato metálico, después las partículas menores a este diámetro se depositan en el filtro a fin para su posterior prueba (Redaire, 2013).

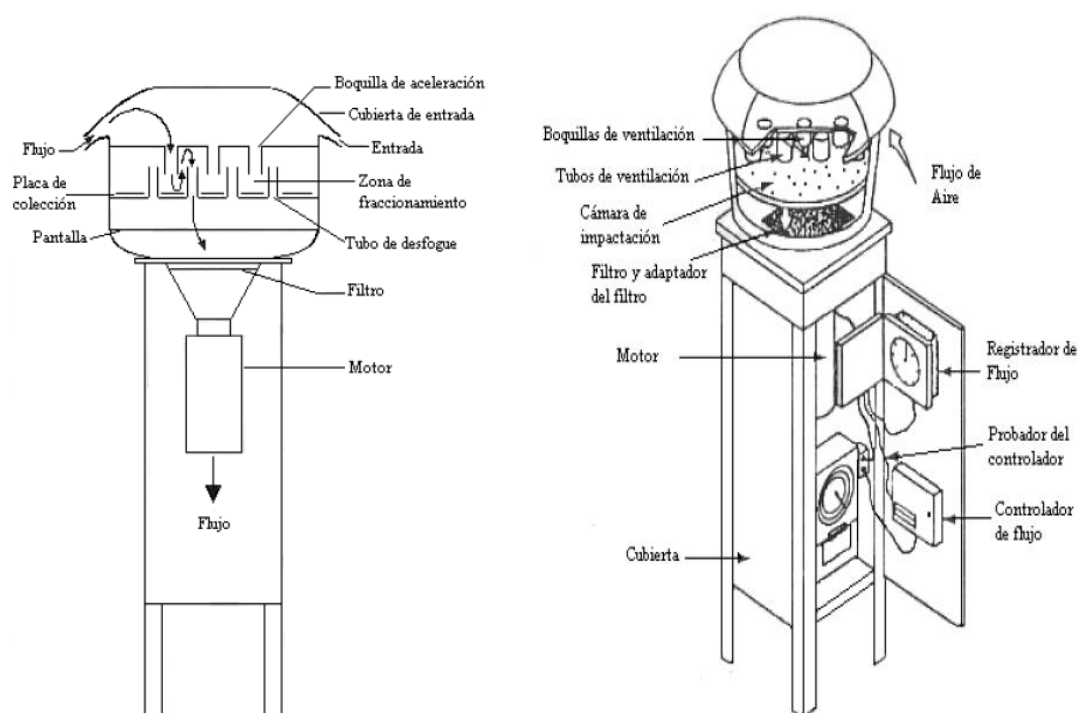


Figura 4.2. Esquema de un muestreador de alto volumen para recolección de material particulado (Tomado de Redaire, 2013).

Para realizar el muestreo se tomó una capacitación por el personal del Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental en el Instituto Nacional de Ecología (CENICA-INE), dicho muestreo consistió en lo siguiente (**Figura 4.3**).

Al inicio de la toma de muestra

1. Abrir la cubierta que protege el portafiltro. Retirar los tornillos y examinar que la superficie donde se colocará el filtro se encuentre limpia, sino es así limpiarla.
2. Se coloca el filtro sobre el portafiltros, posteriormente colocar el marco y ajustarlo con tornillos simultáneamente en diagonal y cerrar la cubierta que protege el filtro.

3. Abrir la puerta frontal del muestreador y anotar la lectura que indica el temporizador. Después, Encender el muestreador y colocar la gráfica de flujo que está registrando. Por último programar el equipo 24 h.

Al término del muestreo

4. Encender el equipo y anotar de nuevo el valor del manómetro. Anotar la lectura final del temporizador y retirar la gráfica de flujo.
5. Tomar con pinzas o guantes de plástico el filtro y haga un doblez a la mitad para que el material particulado no quede expuesto y colóquelo en la bolsa con cierre hermético, para su transporte.
6. Realizar de nuevo las mediciones de condiciones ambientales (temperatura y presión). Y anotar los datos en bitácora de campo.
7. Por último transportar el filtro al laboratorio para su acondicionamiento y pesaje.

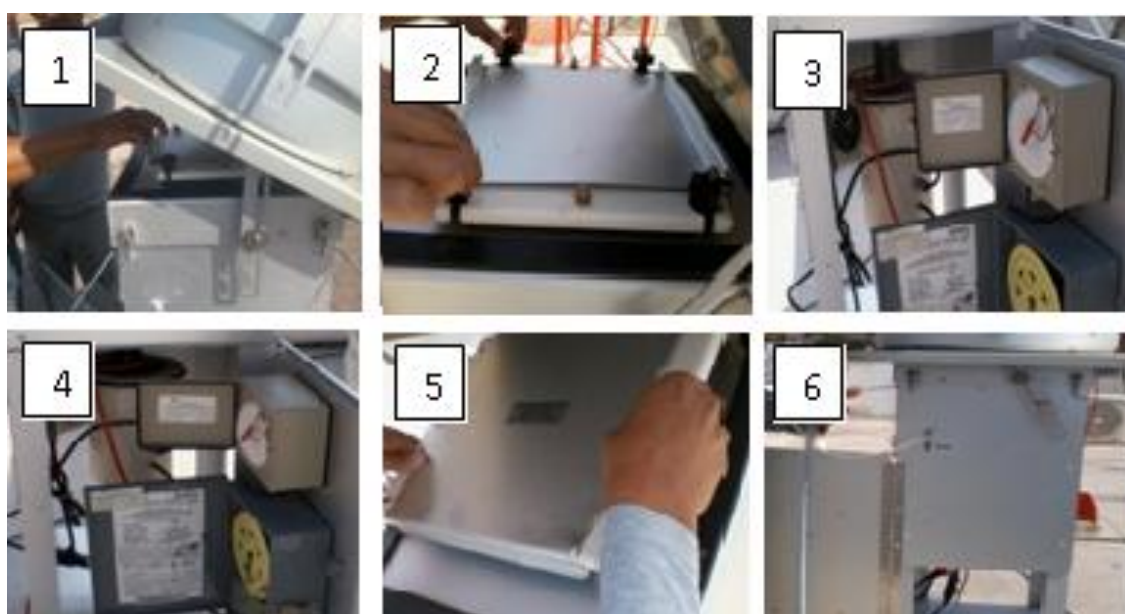


Figura 4.3. Actividades realizadas durante la toma de muestra.

La validación del muestreo (**Apéndice A**) se desarrolló con base a los criterios de calidad para los datos de monitoreo establecidos en la NOM-035-SSA1-1993, donde la aceptación del monitoreo se basa en cumplir como mínimo el 75 % de los muestreos durante cada trimestre de operación con al menos tres trimestres válidos. Se realizaron muestreos de 24 h cada 6 días de acuerdo al calendario del SINAICA (Sistema Nacional de Información de la Calidad del Aire), en colaboración con la Universidad de Guanajuato, Campus Irapuato Salamanca. Para el análisis de caracterización individual el número de muestras que se obtuvieron fue un total de 118 en el periodo que comprende desde el 5 de diciembre de 2011 al 5 de diciembre de 2012 colectadas de las estaciones CR y DIF. Y un total de 19 muestras de $PM_{2.5}$ para la determinación de HAP de la estación de muestreo TEKCHEM en el periodo que comprende desde el 31 de Enero de 2013 al 29 de Marzo de 2013. Para el análisis de los HAP los muestreos se realizaron cada tercer día por el periodo de dos meses para fines del estudio.

Para tener un mejor control y con el fin de garantizar resultados correctos, el filtro debe ser acondicionado antes y después del muestreo de acuerdo a la metodología descrita en la NOM-035-SEMARNAT-1993, la cual, considera la diferencia del peso inicial (W_i) y final (W_f) en μg , el volumen de aire promedio (V_p) en m^3 ajustado a las condiciones de temperatura y presión atmosférica obtenido durante el periodo de muestreo de 24 h, para obtener la cantidad total de la muestra colectada en $\mu\text{g m}^{-3}$.

$$[PM] = \frac{W_f - W_i}{V_p} \quad (4.1)$$

Para fines prácticos, el material particulado se colectó en filtros de fibra de cuarzo (SiO_2) de 8x10" marca Whatman, con alta eficacia de recolección, carácter inerte y de alta pureza (Campos, 2012). El respectivo acondicionamiento y pesaje del filtro se realizó en el Instituto de Metalurgia, UASLP (Para el periodo de muestreo Enero- Marzo 2013) y en colaboración con la CENICA-INE (para el periodo de muestreo Diciembre 2011-Diciembre 2012). El laboratorio de gravimetría está equipado (**Figura 4.4**) para presentar condiciones de temperatura de 19-25 °C y humedad relativa de 35-45 %, en el cual, para determinar la masa de los filtros se utilizó una balanza digital (Sartorius, con resolución mínima de 0.1 g, incertidumbre de ± 0.005 mg, precisión de 0.1 μg y exactitud de 0.001 %) según el procedimiento CENICA/PT-APF-02 (2010), dicho procedimiento se encuentra acreditado ante la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA).



Figura 4.4. Equipo utilizado en el acondicionamiento de filtros; Propiedad de DGCENICA-INE. A) Humidificador, B) balanza digital para filtros de alto volumen, C) Deshumidificador.

Antes de realizar el pesaje inicial, los filtros enumerados se introducen en un horno modelo HEC-41 marca Lumistell a 320 °C, durante un periodo de 6-8 h continuas con la finalidad de eliminar impurezas y humedad. Se acondicionan tres días consecutivos hasta obtener el promedio de la masa del filtro y controles de calidad (filtro control de laboratorio APF, filtro de muestra y filtro blanco de campo).

Para la recolección, preservación y almacenamiento de las muestras deben ser envueltos en papel aluminio, folders y con cierre hermético dentro de bolsas Ziploc, con el fin de minimizar el riesgo de que ocurran alteraciones que puedan modificar sus características originales. En el caso de las muestras requeridas para analizar los HAP, se tuvo especial cuidado al ser transportadas en una hielera a 4 °C y llevadas al laboratorio para almacenarlas a -80 °C hasta su tratamiento y análisis (**Figura 4.5**), con la finalidad de evitar la evaporación de compuestos orgánicos ligeros.



Figura 4.5. A) Transporte y almacenamiento de las muestras, B) muestra envuelta en papel aluminio.

4.2. Análisis individual de PM_{2.5} por MEB y TEM

4.2.1. Preparación de muestras para MEB y características del equipo

Existen diferentes técnicas de preparación de muestras para el análisis por MEB; arrastre de partículas con alcohol (recomendado para caracterización de partículas de composición inorgánica y algunas partículas de carbón), extracción por ultrasonido (no se ha observado que altere el material secundario) y técnica de adherencia (no altera la composición de fases de carbono) (Campos, 2011). Como se realizó una búsqueda específica de PM_{2.5}, la técnica de adherencia fue conveniente para evitar la pérdida de partículas y el no afectar a disolver varios tipos de posibles partículas carbonosas (**Figura 4.6**).

Este método se realizó considerando los siguientes pasos.

1. Limpiar perfectamente el equipo de trabajo (pinzas, bisturí, regla, etc.) usar guantes para evitar la contaminación de la muestra.
2. Recortar un área del filtro de aproximadamente 90 cm².
3. Hacer pasar un pin de aluminio con una cubierta de carbón adhesivo de doble cara en cinco zonas del filtro (4 cuadrantes y el centro del filtro).
4. Finalmente la muestra se recubre con carbón (no presenta problemas de traslape de picos en la lectura de la composición química y tampoco oculta la morfología de las partículas) para eliminar las cargas estáticas que normalmente afectan la calidad de la imagen; se utilizó un equipo SPI – Carbon Coater (SPI Supplies Division of StructureProbe, Inc). Eventualmente se requirió el recubridor de oro para lograr tener una mejor imagen.



Figura 4.6. Imágenes que muestran el seccionado del filtro, técnica de adherencia y equipo utilizado para el recubrimiento con carbón, respectivamente.

La microscopía electrónica de barrido se empleó para identificar la morfología (textura, clivaje), tamaño y composición química de las partículas. Este estudio se realizó dividiendo la muestra en cinco regiones (**Figura 4.7**) y haciendo un barrido sobre la superficie de la muestra, tratando de analizar al menos 5 partículas por cada uno para tener una mayor representatividad de la muestra (una identificación en forma general de la contribución de $PM_{2.5}$), aunque existieron filtros con concentraciones muy escasas y otros muy saturados llegando a identificar hasta 40 partículas por muestra. La mecánica utilizada en la identificación de partículas fue basada en la manipulación de las condiciones de operación del MEB, se inició con ayuda de electrones redrodispersados y por contraste de fases de acuerdo al número atómico promedio de mayor a menor, se comenzó con los metales pesados, seguido de fases ricas en elementos como Fe, Cu, Zn, Al, entre otros (de acuerdo a la sencillez o complejidad de la muestra). Dejando al final el fondo claro para identificar las fases de carbono y partículas biológicas, en ocasiones se recurrió al cambio de electrones secundarios para observar una mejor imagen o detalles de la partícula. Es importante mencionar que la partícula de interés se situó en el centro de la micrografía. Además para cada partícula se identificó su espectro (EDS) característico que ayudó a asociarlo a posibles fases ya sea minerales o de origen antropogénico ayudados de la morfología correspondiente.

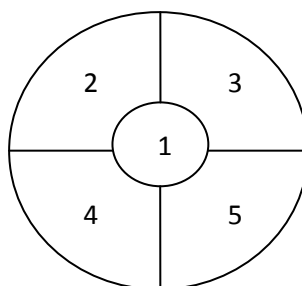


Figura 4.7. Regiones establecidas para la identificación de partículas en MEB.

En esta investigación se utilizó el microscopio electrónico de barrido (Phillips, XL30) con el espectrómetro de fluorescencia de rayos X por energía dispersa (EDS) marca EDAX modelo DX4, que permite obtener la composición química y morfología individual de las partículas del polvo atmosférico. Y también el microscopio electrónico de barrido, marca JEOL modelo JSM-66IOLV equipado con EDS marca OXFORD modelo X-MAX (**Figura 4.8**).

Las condiciones de operación para el microanálisis fueron.

- Voltaje de aceleración: 10-20 kv
- Tamaño de apertura: 4-5
- Distancia de trabajo: 10.4 mm
- Cuentas por segundo: 1000-3000
- Tiempo muerto % DT: 10-30

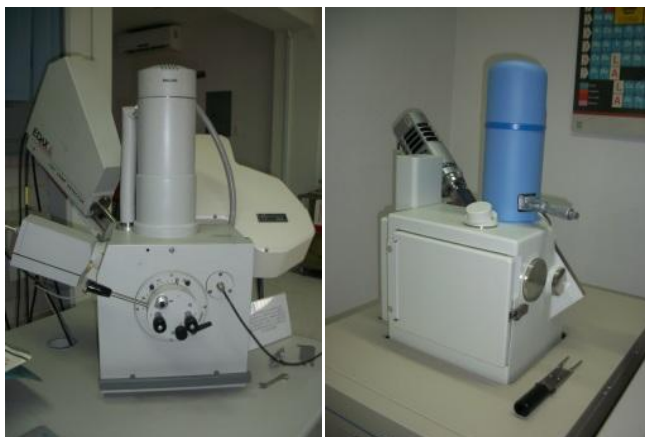


Figura 4.8. MEB: Phillips, XL30 (izquierda) y MEB: JEOL, JSM-6610LV (derecha).

4.2.2. Preparación de muestras para MET y características del equipo

La preparación de muestras para análisis por MET consistió en los siguientes pasos (**Figura 4.9**).

1. Limpiar el material a utilizar (pinzas, pipeta Pasteur, vasos de precipitado, etc.). se usó guantes para el manipulado de la muestra evitando así su posible contaminación. Las partículas se extraen siguiendo la técnica de arrastre con alcohol étílico, recolectando el sólido suspendido en viales Eppendorf.
2. Con ayuda de la pipeta Pasteur se depositan de dos a tres gotas en rejillas especiales para MET, (rejilla de Cu, malla 200 Spi supplies), se deja evaporar el alcohol a temperatura ambiente.
3. Posteriormente se realiza el análisis colocando la rejilla en un porta muestra para MET HR-TEM FEI TECNAI F30 STWIN G2).
4. Las rejillas se guardan en porta rejillas para evitar la contaminación de éstas.

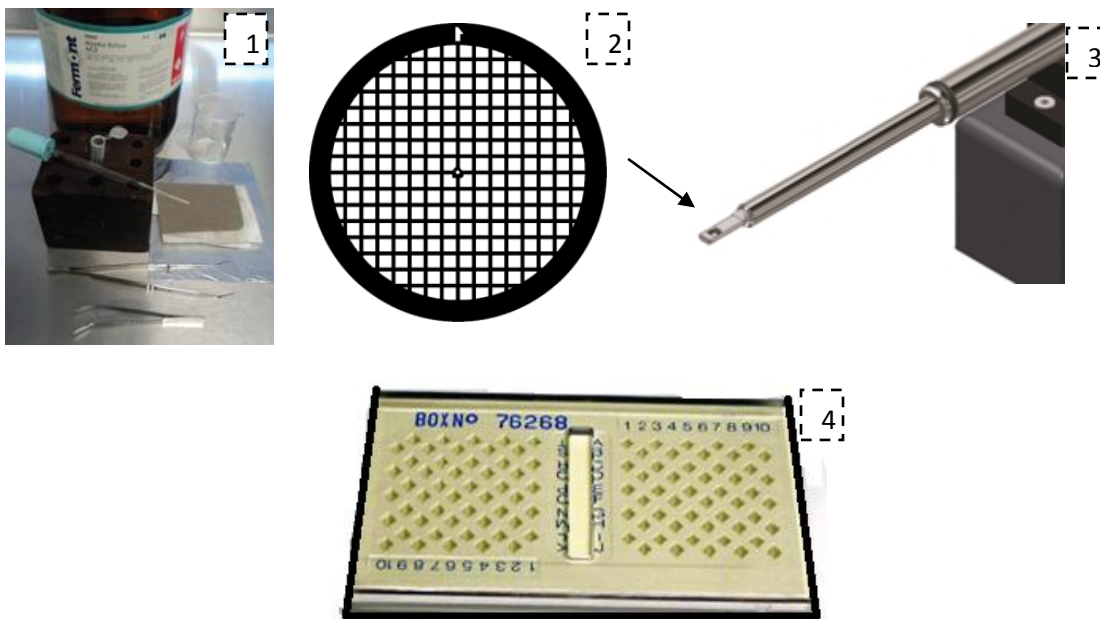


Figura 4.9. Preparación de muestras para MET.

La microscopia electrónica de transmisión se utilizó como complemento a la microscopia electrónica de barrido con la finalidad de comprobar fases ya encontradas o la identificación de otras con la ayuda de espectros y patrones de difracción. Se tomó especial interés en las partículas de silicatos ya que se presentaron en mayor abundancia y con tamaño ultrafino en el MEB seguido de metales pesados como el Pb. Con la finalidad de ser representativo el análisis, dicho proceso consistió en cortar de 40 muestras 1/4 de 1/9 disponible del total del filtro para esta investigación, estas muestras fueron consideradas por mostrar mayor concentración de $PM_{2.5}$ y que una vez observadas en el MEB presentaron abundancia en Silicatos. Fue necesario centrifugar y concentrar las muestras en un solo vial para la respectiva sedimentación de partículas.

Con la manipulación en las condiciones de operación (mostradas en la **Figura 4.10**) se partió de un análisis químico-morfológico para obtener información general de las partículas presentes en las muestras del orden de nanómetros, seguido de patrones de difracción para establecer fases posibles.

Las condiciones de operación fueron las siguientes.

- Resolución de 0.2 nm.
- Voltaje de aceleración: 60, 80, 100 y 120 KV
- Longitud de cámara: 10-300 cm.

El equipo de alta resolución utilizado en esta investigación es el MET modelo JEM -1230.



Figura 4.10. Imagen del MET.

4.3. Tratamiento de datos obtenidos por MEB-EDS: tamaño, composición química, morfología y origen

Atendiendo a los objetivos del análisis, de cada una de las muestras se recabó información individual de partículas de acuerdo a características físicas y químicas. La caracterización de las partículas se realizó con base a estudios previos realizados en la Ciudad de San Luis Potosí (Aragón et al., 2000; Aragón, 1999 y Campos, 2005), Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) (Labrada, 2006), Querétaro (Gasca, 2007), Barcelona (Duarte, 2010). De igual forma se consideraron estudios previos realizados en otros sitios. Se compararon características de composición química, morfología y tamaño de las partículas de la Ciudad de Salamanca por cada grupo de partículas.

Clasificación de partículas de acuerdo al tamaño. De acuerdo a la distribución observada, se proponen 5 intervalos de tamaño: $<1\mu\text{m}$, $\geq 1\mu\text{m} \leq 2.5\mu\text{m}$, $>2.5\mu\text{m} \leq 5\mu\text{m}$, $>5\mu\text{m} \leq 10\mu\text{m}$ y $>10\mu\text{m}$.

Clasificación de partículas de acuerdo la composición química. Con base al resultado obtenido en el espectro EDS de cada una de las partículas, se realiza la clasificación con base al elemento químico más abundante, y si en este elemento químico se encuentran fases mineralógicas, estas son determinadas.

Clasificación de partículas de acuerdo a su morfología. Con base a la morfología que presenta cada partícula: irregular, esférica, redondeadas, aglomerados tanto irregulares como esféricos y formas minerales.

Clasificación de partículas de acuerdo a su origen. Las clasificaciones anteriores dió la pauta para determinar el tipo de origen y por ende la posible fuente de emisión de las partículas (objetivo principal de esta investigación). En términos generales con base al origen se presentan las siguientes características:

- Antropogénico. Hace referencia a partículas con composición química que presenta elementos pesados, morfologías esféricas e irregulares, emitidas por una gran cantidad

de procesos como combustión, fundición, generación de electricidad, agrícolas, entre otros.

- Mineral. Se refiere a partículas con base a fases minerales, por definición un mineral es sólido homogéneo por naturaleza con disposición atómica ordenada, composición química definida y formado a partir de procesos inorgánicos. No obstante, se considera antropogénico cuando existe una alta abundancia de partículas en el aire.
- Biológico. Incluye las partículas que engloban morfologías complejas (p.ej. polen, esporas, microorganismos, restos de piel humana, partes de insectos y plantas, etc.) y con base de elementos como carbono, nitrógeno, oxígeno, nitrógeno y potasio.

La caracterización individual de partículas biológicas se realizó mediante el análisis de su morfología al microscopio electrónico de barrido y con las claves palinológicas (imagen del MEB y descripción morfológica de la partícula) tomadas del catalogo de imágenes de partículas biológicas de diversas zonas del país y su relación con fuentes naturales, proporcionado por el Instituto Nacional de Ecología (INE, 2011). Dicho catálogo permitió la identificación a nivel taxonómico de familia o grupo al que pertenece la fuente emisora de los pólenes encontrados en Salamanca. Se tuvo especial cuidado en la comparación de los detalles morfológicos como las ornamentaciones, hendiduras, y perforaciones al comparar una imagen con la de referencia, además se tomó en cuenta el tipo de vegetación que tiene Salamanca y distribución de los grupos taxonómicos de los cuales pueden proceder las partículas biológicas.

Es importante mencionar que solo se caracterizó el polen de la variedad de partículas que se pueden encontrar como material biológico debido a su mayor abundancia y posibilidad de caracterización. Algunas fichas taxonómicas utilizadas para dicha clasificación se encuentran en el **Apéndice B**.

4.4. Tratamiento de datos obtenidos por MET

Los resultados de composición química de las partículas mediante la espectrometría de dispersión de rayos-X (EDS), permitió la clasificación de acuerdo al elemento mayoritario con la finalidad de corroborar los resultados obtenidos por MEB.

Por otro lado los resultados obtenidos del patrón de difracción de electrones se procesaron con el programa CaRIne Crystallography, para corroborar los planos correspondientes a la red recíproca y con ello solo fue posible la identificación de dos fases, mostradas en el análisis de resultados. Es importante mencionar que dicho análisis se centro en partículas individuales cuyo tamaño permitiese que el haz de electrones atravesara la partícula.

4.5. Determinación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en PM_{2.5}

4.5.1. Preparación del material

Antes de cada lote de extracción, el material de laboratorio se lavó de forma exhaustiva con agua corriente y jabón neutro, se llenó con jabón Extrán al 5 %, se sumergió en baño ultrasónico a temperatura ambiente por 30 minutos, se volvió a lavar con agua corriente y agua destilada, una vez seco, se limpio con metanol y se horneó por 12 h a 150 °C, se envolvió en papel aluminio y se almacenó en una vitrina. Pipetas y viales tuvieron el mismo procedimiento con excepción del horneado y el baño ultrasónico. Con la finalidad de evitar contaminación el empleo de batas y guantes fueron indispensables así como el realizar el tratamiento de las muestras dentro de campanas que desalojan el aire contaminado.

4.4.2. Procedimiento de extracción mediante ultrasonido

La extracción con baño ultrasónico se realizó con base a estudios realizados por Murillo (2012), dicho proceso se describe a continuación.

1. Se estableció el sistema de baño ultrasónico modelo 5510 (Branson) en serie de 3 condensadores utilizando como sistema de enfriamiento una mezcla de agua-etilen glicol ($T < 4\text{ }^{\circ}\text{C}$) (**Figura 4.11A**).
2. El filtro de fibra de cuarzo (resiste el tratamiento térmico que minimiza la presencia de otras especies orgánicas interferentes) (Borrás, 2007) con muestra se seccionó en trozos pequeños de manera que se pudieran colocar de forma uniforme en un matraz balón (de 150 mL) (**Figura 4.11B**), es importante mencionar que para éste análisis se requirió la mitad del filtro total, es decir, antes de adicionar disolvente, cada 5 muestras se fortificó el 50% de filtro de la muestra siguiente al agregarle 500 μL de una mezcla de 16 HAP en una concentración conocida 1000 ng mL⁻¹ con el fin de emplearlos como estándares internos.
3. Se adicionó al matraz 60 mL de cloruro de metileno grado HPLC (Fermont).
4. Se llevó a baño ultrasónico a 45 °C de 30 min por dos periodos con renovación de disolvente en la misma cantidad (**Figura 4.11C**).
5. Se realizó un lavado al condensador con 10 mL de disolvente para evitar pérdidas. Utilizando 130 mL en total de cloruro de metileno como disolvente.



Figura 4.11. Proceso de extracción.

Después de la extracción, el extracto orgánico se colectó en un matraz balón (de 250 mL), su volumen se redujo en evaporador rotatorio RV 10 digital (IKA), con condiciones de operación del baño a 35 °C, presión de vacío a 7 in Hg y 120 rpm. El extracto orgánico concentrado se transfirió a una jeringa de vidrio, se filtró con una membrana de PTFE 0.2 μ m (Nalgene) y se recibió directamente en un vial de aforo para ajustar su volumen a 1mL (matraz aforado tipo A, Pyrex®), bien por adición de cloruro de metileno limpio o reduciendo la muestra de nuevo con una corriente suave de nitrógeno grado cromatográfico (INFRA), como se puede observar en la **Figura 4.12**.



Figura 4.12. Preparación del extracto orgánico para CG-EM: A) Reducción y concentración. B,C) Filtrado y ajuste de volumen.

4.5.3. Procedimiento de purificación o fraccionamiento selectivo

Con la finalidad de incrementar la capacidad de resolución en los cromatogramas, a causa de la complejidad química de los extractos orgánicos obtenidos del material particulado, es necesario una purificación o fraccionamiento como se observa en la **Figura 4.13**.

La purificación o fraccionamiento selectivo es una modificación a la forma convencional de emplear la técnica de extracción en fase sólida (EFS), donde las especies químicas de interés se retienen en la fase sólida (fase estacionaria) y posteriormente se eluyen con un disolvente apropiado (fase móvil) para separarlas de las impurezas o interferencias. Típicamente, la separación o purificación se realiza a través de columnas empacadas con fases estacionarias polares como alúmina y silica, sin embargo se ha reportado que el empleo de estos materiales podría disminuir el recobro del contenido de material orgánico o retener irreversiblemente a las especies químicas más polares y dificultar su determinación o sesgar resultados (Murillo, 2012).

Por lo cual, se utiliza una alternativa que consiste en emplear materiales a base de silica pero modificados con sustituyentes menos polares como cianopropilo y aminopropilo que disminuyen la capacidad de retención y contribuyen a preservar la integridad química de la muestra (Murillo, 2012; Thurman y Mills, 1998).

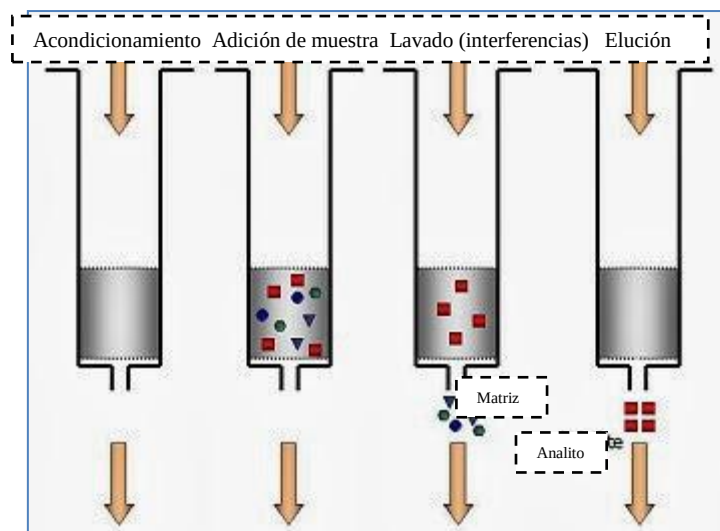


Figura 4.13. Elución selectiva por extracción en fase sólida (EFS) (Modificado de Thurman y Mills, 1998)

Esta etapa consistió en utilizar cartuchos seleccionados en tamaño y tipo de material sólido modificado (ciano-propil silica) marca AL-TEC (EXTRAC-CLEAN SPE CN 500 gm/4 mL) con base a los requerimientos del análisis y analito. Los disolventes orgánicos utilizados fueron acetona (baja presión de vapor y polaridad moderada), hexano (baja polaridad), cloruro de metileno (baja presión de vapor y polaridad moderada). El procedimiento a seguir para la purificación o fraccionamiento selectivo se menciona a continuación.

1. *Limpieza y acondicionamiento.* Los cartuchos se acondicionaron para remover el aire y llenar los espacios vacíos dentro de los intersticios del material con disolvente para solvatar los grupos derivatizados así como retirar impurezas producto de la fabricación que pudieran estar en las paredes de los tubos. Por lo tanto se acondicionaron y limpiaron a gravedad con acetona seguida de cloruro de metileno y *n*-hexano. Se utilizan 360 μL disolvente por cada 100 mg de fase estacionaria (Thurman y Mills, 1998), en este caso se requirió 1.8 mL de disolvente (**Figura 4.14A**). Quedando la fase sólida solvatada con el último disolvente hasta pasar la muestra.
2. *Secado y adición de muestra sobre cartucho.* El extracto orgánico (muestra) se llevó a sequedad completa con una corriente suave de nitrógeno, posteriormente se redisolvió con tres lavados de 50 μL de *n*-hexano cada uno (**Figura 4.14B**), y agregados a la fase sólida del cartucho.
3. *Fraccionamiento y purificación.* Después de agregar la muestra al cartucho, se colocan 1350 μL de *n*-hexano, se abre la llave y se recibe la fracción cero “F₀” (aproximadamente 500 μL por contener la cantidad de disolvente que tenía la fase sólida solvatada). Se agrega la mezcla *n*-hexano: cloruro de metileno en relación 1:1 (4 mL) y se recibe la primera fracción “F₁” (1.5 mL) y segunda fracción “F₂” en vial ámbar (4 mL), finalmente se adicionan 4 mL de cloruro de metileno y se recibe la tercera fracción “F₃” (4 mL). La F₀ se afora a 1 mL con *n*-hexano y las fracciones 1, 2 y 3 se reducen. En el proceso de purificación a gravedad se tiene especial cuidado en no dejar secar la fase sólida (ver **Figura 4.14C**).



Figura 4.14. A) Limpieza y acondicionamiento, B) Secado y adición de muestra sobre cartucho, C) Fraccionamiento y purificación.

4.5.4. Cromatografía de gases (CG-EM) (Condiciones)

Las muestras y las disoluciones estándares de los HAP se analizaron en un cromatógrafo de gases (CG) 6890N (Agilent Technologies) acoplado a un espectrómetro de masas (EM) 5975 (Agilent Technologies) (**Figura 4.15**). La inyección (1 μ L) se realizó mediante un dispositivo programable y automático 7683 B (Agilent Technologies) A 300 °C. La separación se corrió en una columna capilar HP5MS (Agilent J&W) de 30 m de longitud, 0.025 mm de diámetro interno y 0.25 μ m de grosor de película con gas acarreador helio de alta pureza (INFRA) en un flujo 1.1 ml/min y con un programa de temperatura que inició en 40 °C, se elevó a razón de 20 °C/min hasta 110 °C, luego a 5 °C/min hasta 300 °C y finalmente a 20 °C/min hasta 310 °C por 15 min. La línea de transferencia entre el CG y EM se configuró a 310 °C para evitar la condensación de los componentes. Los espectros de masas se generaron con una fuente de ionización de impacto electrónico a 70 EV y un analizador de masas cuadrupolar. Inicialmente se inició un barrido en modo SCAN (40-600 uma) para definir el orden de elución, configurar los tiempos de retención (t_r) y distinguir los iones característicos de cada compuesto. En las determinaciones finales se monitorearon solamente el conjunto de iones de los 16 HAP y los estándares internos en modo de barrido simple o SIM “Single Ion Monitoring”.



Figura 4.15. Cromatógrafo de gases (CG) acoplado a un espectrómetro de masas (EM).

4.5.5. Identificación y cuantificación de los HAP

Los HAP se identificaron mediante el tiempo de retención (t_r) y el espectro de masas en los cromatogramas de las muestras comparados con aquellos en el cromatograma de la disolución de referencia (**Figura 4.16**). En el espectro de cada compuesto, se seleccionó la mayor masa para cuantificar (ion principal) y otras dos para confirmar (iones secundarios). La cuantificación se efectuó con el método del patrón interno, donde el área relativa (área del compuesto/área del estándar interno) se tomó como la señal analítica y se consideró proporcional a la concentración del compuesto en el estándar o la muestra. Por lo tanto, se asignó un estándar interno a cada HAP (**Tabla 4.1**). Se analizaron 16 HAP, señalados por el método TO-13A de la EPA (1999) como contaminantes prioritarios en su tipo más 5 Deuterados (HAP-d) (Supelco), utilizados como estándares internos para la cuantificación de los HAP, La estructura química de los deuterados utilizados se encuentran en el **Apéndice C**.

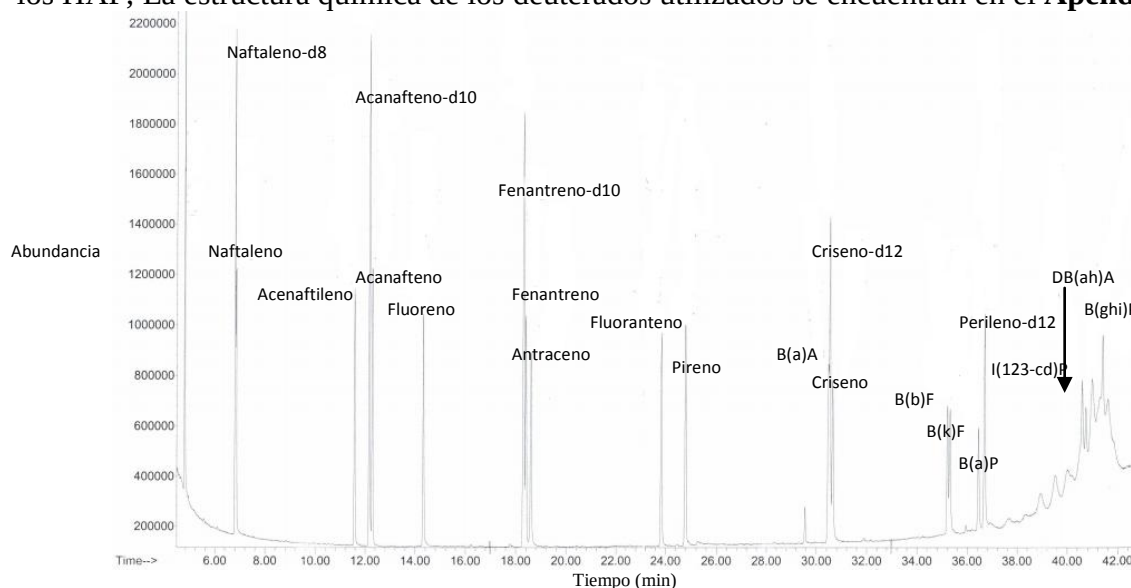


Figura 4.16. Cromatograma que muestra la separación de los 16 HAP y 5 deuterados.

Tabla 4.1. Iones principales y secundarios (m/z) utilizados para identificar y cuantificar los HAP y sus respectivos estándares internos. El orden en que aparecen los HAP es el mismo en que eluyeron de la columna cromatográfica.

HAP-d	Ion principal	Ion secundario	Estándar HAP	Ion principal	Ion secundario
Naftaleno-d ₈	136	137	Naftaleno	128	129
Acenafteno-d ₁₀	164	165	Acenaftileno	152	153
			Acenafteno	153	154
			Fluoreno	166	167
Fenantreno-d ₁₀	188	189	Fenantreno	178	179, 89
			Antraceno	178	179, 89
Criseno-d ₁₂	240	241,120	Fluoranteno	202	203, 101
			Pireno	202	203, 101
			Benzo(a)antraceno	228	229, 114
			Criseno	228	229, 114
			Benzo(b)fluoranteno	252	253, 126
			Benzo(k)fluoranteno	252	253, 126
Perileno-d ₁₂	264	265,132	Benzo(a)pireno	252	253, 126
			Ideno(1,2,3-cd)pireno	276	277, 138
			Dibenzo(a,h)antraceno	278	279, 139
			Benzo(ghi)perileno	276	277, 138

HAP-d: hidrocarburos aromáticos policíclicos deuterados. La selección de los estándares internos se basó en la similitud de sus estructuras, la presión de vapor y los tiempos de retención.

La evaluación del control de calidad del análisis instrumental se realizó al inyectar nueve disoluciones multiestándar (16 HAP) desde 1 ng mL⁻¹ hasta 700 ng mL⁻¹, adicionados con 5 HAP deuterados (30 000 ng mL⁻¹) con la finalidad de obtener los límites de detección y cuantificación del instrumento para cada HAP.

Para el control de calidad del método analítico se evaluó el porcentaje de recobro por el procedimiento de extracción (% R_{ext}), mediante el método de adición de estándares sobre matriz (**Ecuación 4.2**). De esta manera se tomó la mitad del 50 % del filtro disponible y se adicionó cantidades conocidas de 16 HAP, mientras que la otra mitad se utilizó para corregir las determinaciones, ambas partes se trataron igual que una muestra.

$$\% R_{ext} = \left[\frac{\sum \text{área relativa del extracto fortificado} - \sum \text{área relativa del extracto sin fortificar}}{\text{área relativa del estándar de referencia}} \right] \times 100 \quad (4.2)$$

En la determinación de la concentración de cada HAP en la solución (ng mL⁻¹) se utilizó la **Ecuación 4.3**, y posteriormente se le resta la concentración en la solución del blanco de campo como control de calidad del método analítico.

$$C_{\text{Solución}} (\text{ng mL}^{-1}) = \sum \text{área relativa del HAP muestra} * \left[\frac{C_{\text{Estándar de HAP en el pto.medio de CC.}}}{\text{Área relativa de HAP estándar en el pto.medio de la CC.}} \right] \quad (4.3)$$

Los límites de detección y cuantificación del método (LDM y LCM) se calcularon a partir de los encontrados en el análisis del control instrumental (LDI y LCD) y corregidos por recobro como lo muestra la **Ecuación 4.4**.

$$LDM (\text{ng m}^{-3}) = \frac{C_{\text{en la solución}} (\text{ng mL}^{-1}) * \text{Volumen de aforo (mL)} * \text{factor de dilución} * \left(\frac{100}{\text{Recobro}} \right)}{\text{Volumen de muestreo estándar promedio (m}^3\text{)}} \quad (4.4)$$

Una vez obtenidas las concentraciones para cada HAP en la solución (ng mL^{-1}) de cada muestra se finaliza calculando las concentraciones atmosféricas (ng m^{-3}) como se describe en la **Ecuación 4.5**. Es importante mencionar que para las muestras el numerador se multiplica por 2 debido a que se contó solo con el 50 % del filtro total y para las muestras utilizadas en corrección de determinaciones se multiplica por 4, en este caso la ecuación representa una multiplicación por 2.

$$C_{\text{atmosférica}}(\text{ng m}^{-3}) = \frac{[C_{\text{en la solución}}(\text{ng mL}^{-1}) * \text{Volumen de aforo (mL)} * \text{factor de dilución} * (\frac{100}{\text{Recobro}}) * 2]}{\text{Volumen de muestreo estándar (m}^3\text{)}} \quad (4.5)$$

Únicamente se reportan los HAP con concentraciones atmosféricas por encima del límite de detección del método (LDM), lo correspondiente a cálculos de concentraciones atmosféricas de HAP (curvas de calibración) se reportan en el **Apéndice D**.

4.6. Tratamiento de datos obtenidos por CG-EM

Se realizó una variación temporal, considerando el muestreo de los meses febrero (época seca-fría) y marzo (época seca caliente), caracterizadas por ser las épocas con mayores concentraciones de contaminantes en la atmósfera.

Durante la época seca-fría (noviembre a febrero), la presencia de inversiones térmicas en superficie propician la acumulación de contaminantes emitidos por los escapes y chimeneas, generando altas concentraciones de partículas, óxidos de nitrógeno (NO_x) y dióxido de azufre. En la época seca-caliente (marzo-mayo) las condiciones de estabilidad atmosférica, la ausencia de viento y los procesos foto químicos, donde interviene la radiación solar, generan el incremento de las concentraciones de ozono. En la época de lluvias (julio-octubre) se presenta el “lavado de la atmósfera”, que provoca una disminución considerable de las concentraciones de partículas, ozono, óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre; sin embargo estos últimos al reaccionar con el agua forman lo que se conoce como lluvia ácida, que afecta el suelo y a los cuerpos de agua superficial y subterránea (SIMAT, 2014). Se ha encontrado que los niveles de HAP son mayores en las época seca- fría principalmente por el uso de combustibles fósiles para calefacción (Lee et al., 2007) y por fuentes locales de emisión (Guo et al., 2003).

Se determinaron las posibles fuentes de los HAP mediante la utilización de cocientes de diagnóstico. El método consiste en una comparación de proporciones de diferentes pares de HAP y el resultado permite asociarlo a una determinada fuente. Sin embargo el método de cocientes debe ser utilizado con precaución, ya que a menudo es difícil discriminar entre algunas fuentes. La relación puede ser alterada por la reactividad de algunas especies de HAP con otras en la atmósfera, tales como ozono y/o óxidos de nitrógeno, además la degradación puede ocurrir durante el proceso de toma de muestra y también puede modificar los niveles de HAP y por lo tanto las relaciones entre los HAP (Ravindra et al., 2008).

4.7. Técnica estadística: Análisis estadístico por componentes principales y otras herramientas

El estudio de la contaminación atmosférica implica el tratamiento de bases de datos muy extensas, que necesariamente requieren de herramientas auxiliares para su interpretación y manejo. Las aplicaciones de la estadística multivariada están presentes cuando a una muestra se le mide más de una característica de interés (Jolliffe, 2002).

Una de las técnicas de análisis estadístico multivariado corresponde al denominado Análisis por componentes principales (ACP) (Su fundamento y aplicación se describe en el **Apéndice E**, con el objetivo principal de representar las medidas numéricas de diversas variables, donde se puedan percibir relaciones que de otra manera permanecerían ocultas.

El ACP se utilizó con la finalidad de identificar posibles asociaciones entre elementos químicos que constituyen a las partículas primarias y secundarias y que no fue posible identificar por el MEB-EDS o comprobar las ya identificadas. Además permitió establecer estadísticamente factores de emisión con base a componentes principales. Conviene que los factores o componentes expliquen la máxima cantidad posible de varianza del número de variables originales, se considera que de 70 % a 90 % es aceptable, por lo que en este caso se tomó el 80 % como mínimo aceptable del ACP.

Los componentes principales ayudaron a determinar las posibles fuentes de emisión de $PM_{2.5}$ y HAP. Para el análisis estadístico de las $PM_{2.5}$ se partió de los EDS de cada muestra obtenidos en el MEB, los datos se organizaron en Excel, en donde las filas son las variables medidas (análisis químico: EDS) y las columnas son las muestras. Con respecto al análisis estadístico de los HAP se partió de las concentraciones atmosféricas de los HAP presentes en las muestras y se organizaron en Excel de la misma manera.

Dentro de los procedimientos del ACP se encuentra la rotación ortogonal que ayudó a definir las posibles asociaciones entre elementos. Para interpretar las variables representadas en el plano factorial, se tienen que tomar en cuenta si las variables están próximas al borde del disco lo cual indica que están bien definidas y menos definidas hacia el centro; si se tienen asociaciones de variables, la representación gráfica dentro del disco están próximas una de otra; y si dos variables en simetría con respecto al centro del disco, la relación es inversa, es decir, las variables no están asociadas (Aragón, 1999).

El herramienta estadística utilizada fue software Xlstat (rotación varimax) versión 2010.

Otras herramientas de análisis de datos fueron, Excel y el programa Statistica 8.0 (paquete de software estadístico) el cual se utilizó para observar el comportamiento de las concentraciones atmosféricas de los HAP en las temporadas seca-fría (febrero) y seca-caliente (marzo). A través de pruebas no-paramétricas (Mann-Whitney) para evaluar la variación de las medianas (percentil 10-90) de los 16 HAP medidos.

Las rosas de vientos como parte del análisis meteorológico fueron elaboradas en el programa WRPLOT 7.0 con los datos meteorológicos de las estaciones automáticas de la CR y DIF correspondientes a la red de monitoreo de la calidad del aire del estado de Guanajuato (IEEG,

2013), tomando como fechas los días de muestreo que iniciaron el 8 de diciembre del 2011 al 8 de diciembre del 2012.

5. Resultados y discusión: Análisis meteorológico, caracterización microscópica, determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y fuentes potenciales de PM_{2.5} en Salamanca, Gto.

5.1. Análisis Meteorológico

5.1.1. Dirección de masas de aire en el periodo de muestreo

El campo de vientos juega un papel muy importante en términos de contaminación de material particulado, debido a que en función de su intensidad depende el transporte de las partículas suspendidas y su dirección determinará las zonas de mayor impacto. Con respecto a la estación CR, se observa en primavera una dirección de viento dominante de ENE (este-noreste) (frecuencia 15 %) y E(este) (frecuencia 12 %) y velocidades que oscilan entre 2.1 a 5.7 m/s, en verano los vientos provienen de NNE (norte-noreste) (frecuencia 18 %) y NE (noreste) (frecuencia 16 %) con velocidades de 3.6 a 5.7 m/s, en otoño la dirección de vientos es principalmente de NE(noreste) (frecuencia 17 %) y NNE (norte-noreste) (frecuencia 14 %) con velocidades que oscilan entre los 2.1 y 5.7 m/s, y finalmente en la estación de invierno se identifica una viento dominante del E (este)(frecuencia 19 %) con velocidades entre 1 y 3.6 m/s (**Figura 5**).

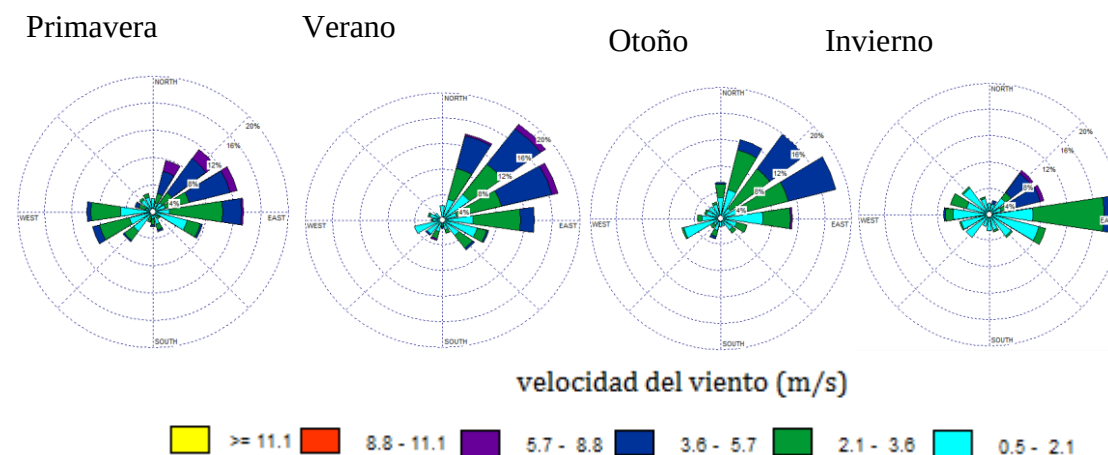


Figura 5. Rosas de vientos dominantes durante las estaciones del año para la estación de monitoreo CR. Correspondientes al periodo de muestreo de diciembre 2011 a diciembre 2012.

Por otro lado la estación DIF presenta similitud en dirección de vientos con respecto a la estación CR, las cuales se encuentran alejadas por 2.8 km aproximadamente. Para la estación DIF en primavera los vientos provienen principalmente de ENE (este-noreste) (frecuencias 18 %) con velocidades dominantes en 2.1 y 3.6 m/s, en verano los vientos provienen de ENE y E (10 %) y velocidades de 2.1 y a 5.7 m/s, por su parte otoño (dirección E, frecuencia 15 % y velocidad 2.1 a 3.6 m/s) e invierno (dirección ENE-OSO y E-O, frecuencia 16 %, velocidad 0.5 a 3.6 m/s) (**Figura 5.1**).

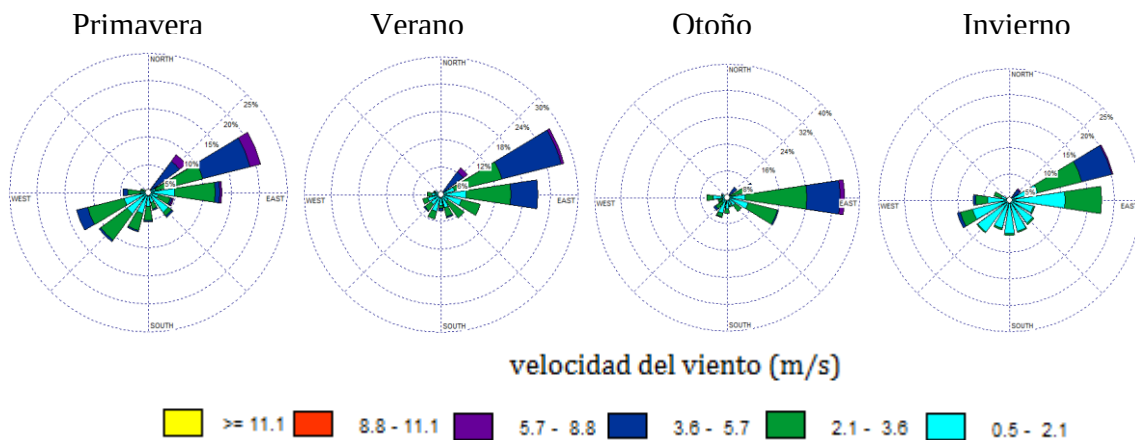


Figura 5.1. Rosas de vientos dominantes en las estaciones del año para la estación de monitoreo DIF. Correspondientes al periodo de muestreo de diciembre 2011 a diciembre 2012.

Durante el año de muestreo se observa en la **Figura 5.2** y **Figura 5.3** que la estación CR y DIF presentan vientos provenientes del NE (noreste) y E (este), donde las velocidades para la CR y DIF se presentan en 0.5 y 2.1 m/s lo cual indica que las zonas de estudio están influenciadas por las actividades industriales como generación de energía eléctrica y petroquímica.

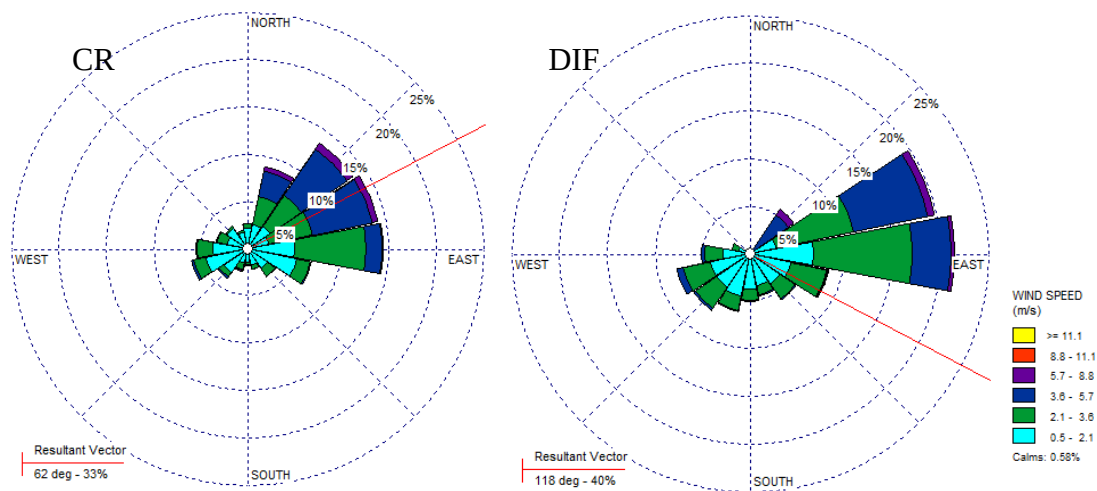


Figura 5.2. Rosas de vientos correspondientes al periodo de muestreo de diciembre 2011 a diciembre 2012.

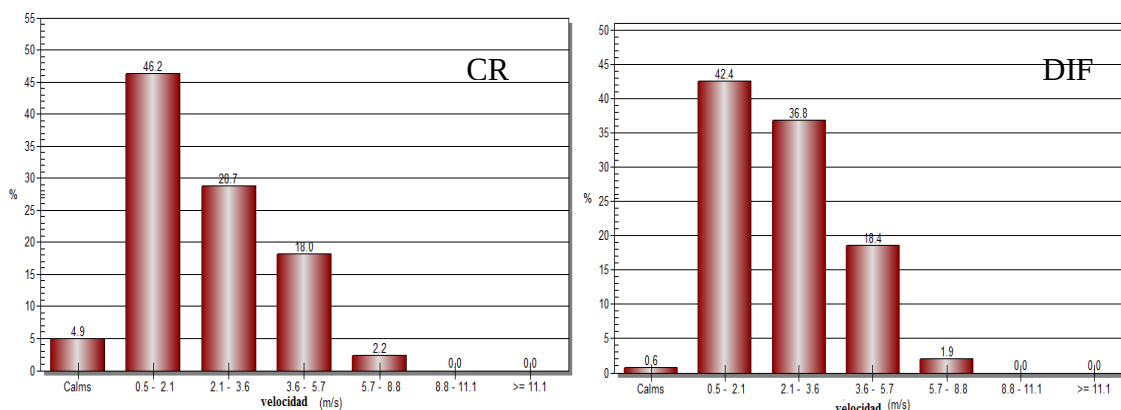


Figura 5.3. Frecuencia en velocidad del viento en el periodo de muestreo de diciembre 2011 a diciembre 2012.

En la **Figura 5.4** se observa que los meses más cálidos corresponden a la época de verano registrando un promedio de 24 °C para DIF y 23 °C para CR, siguiendo la época de primavera con 21 °C y 22 °C para CR y DIF respectivamente, por otro lado la baja en temperatura se observa en otoño con 20 °C en el DIF y 21 °C en la CR presentando las mínimas en invierno con promedio de 17 °C para CR y 18 °C en el DIF. Es importante señalar lo anterior, ya que las temperaturas del ambiente juegan un papel crucial sobre los niveles de concentración de $PM_{2.5}$, así como la formación de aerosoles secundarios de SO_4^{-2} a partir de la oxidación de SO_2 característico de procesos de combustión con alto contenido de azufre, principalmente carbón y combustóleo en centrales térmicas, motores y complejos industriales. En otras palabras a mayor temperatura mayor volumen del gas que forma parte del aerosol (Leaderer et al., 1999).

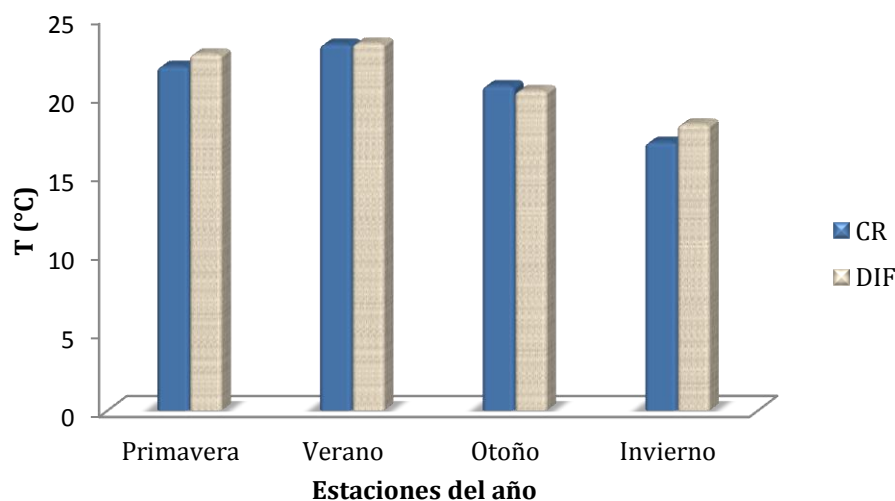


Figura 5.4. Temperatura promedio registrada en las estaciones CR y DIF en las distintas épocas del año. Correspondientes al periodo de muestreo diciembre 2011 a diciembre 2012.

En comparación con datos del 2006 donde los vientos predominaron primordialmente del NE y E (rangos de velocidad 1.5 y 6 m/s) y el segundo bloque en sentido inverso con direcciones del W (oeste) y SW (suroeste) (velocidades de 1 y 4 m/s) (dicha convergencia se debe a la

circulación de vientos que tiene lugar a nivel de todo el bajío guanajuatense) (INE, 2007) se observa que tienen la misma tendencia, es decir se ajustan a los datos históricos de las condiciones meteorológicas de la ciudad de Salamanca.

5.1.2. Concentración de PM_{2.5} por estaciones de muestreo

La **Figura 5.5** muestra la distribución espacial de las concentraciones de PM_{2.5} obtenidas para las estaciones de muestreo Cruz Roja y DIF. Se obtuvo una media de 20.7 $\mu\text{g m}^{-3}$ para la estación CR y 22.8 $\mu\text{g m}^{-3}$ para la estación DIF. En las dos estaciones se observa que los niveles de PM_{2.5} se mantienen por debajo de la norma oficial (65 $\mu\text{g m}^{-3}$, media de 24 h), sin exceder ningún día a diferencia de lo reportado por Herrera-Murillo y col (2012) donde indicaron a 16 días como excedentes en los niveles establecidos por la norma oficial durante el año 2007. Lo anterior indica que acciones emprendidas en los últimos años por el sector industrial y sociedad han logrado reducir las concentraciones de dicho contaminante a la atmósfera.

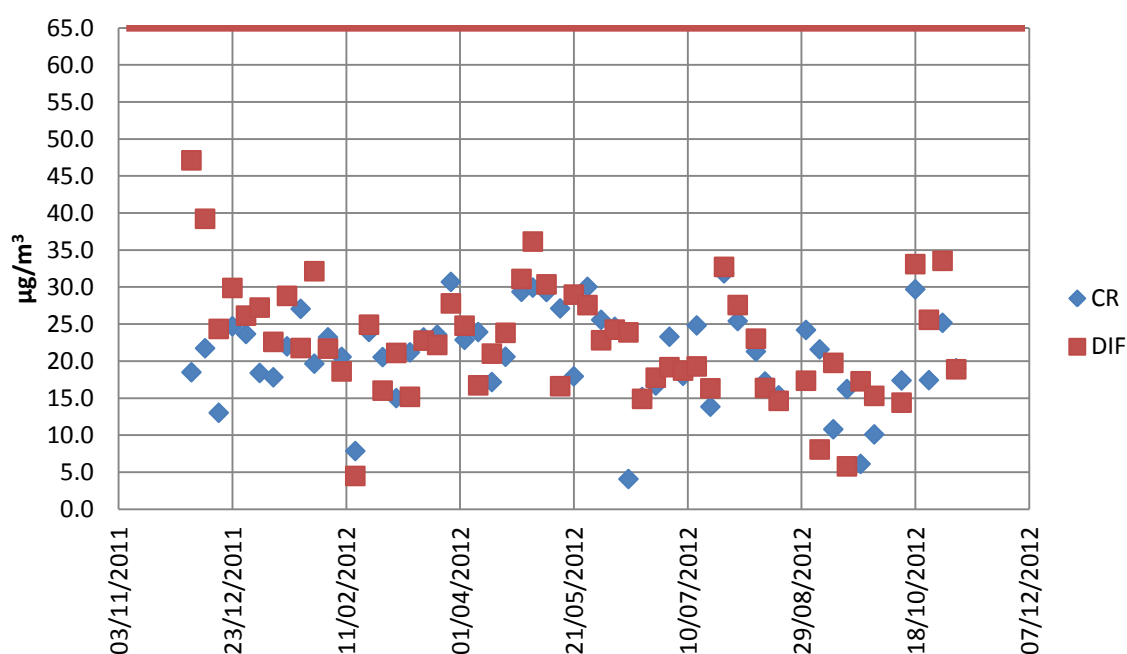


Figura 5.5. Distribución espacial (media de 24 h) de PM_{2.5} en las dos estaciones de muestreo CR y DIF.

Para la media por mes (ver **Figura 5.6**), se observa la misma tendencia en las dos estaciones de muestreo (CR y DIF), sin embargo se observan concentraciones mayores en la estación DIF en los meses de noviembre, diciembre y enero en comparación con la estación CR, dichos meses son parte de la época seca fría donde factores meteorológicos como temperaturas bajas y estabilidad atmosférica son desfavorables para la dispersión de contaminantes. Además tomando en cuenta que en la época seca fría del periodo de muestreo se observaron las velocidades de viento más bajas 0.5 a 3.6 m/s provenientes del sector ENE (este-noreste) y considerando que en el suroeste (SW) se encuentran elevaciones de mil metros sobre el nivel

del mar, actuando como una barrera para dicha dispersión. Con lo anterior, se atribuye como posible fuente de emisión a las ladrilleras ubicadas en su mayoría en el sector sur de la ciudad.

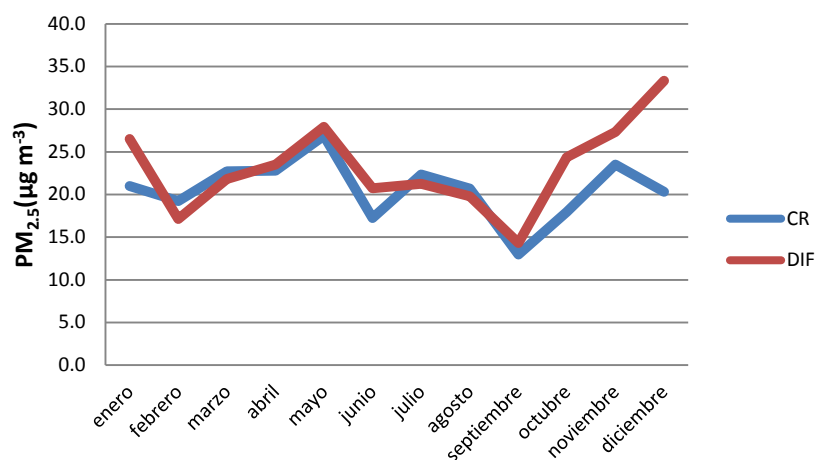


Figura 5.6. Variación temporal de $PM_{2.5}$ en Salamanca para las dos estaciones de monitoreo durante el periodo de muestreo.

5.2. CARÁCTERIZACIÓN MICROSCÓPICA: Un Estudio morfo-químico de partículas (PM_{2.5}) representativas en el aire ambiente de Salamanca, Gto.

5.2.1. Grupos y clasificación de partículas

Los grupos de clasificación definidos con base en 3,443 partículas caracterizadas en MEB se muestran en la **Figura 5.7**, así como los porcentajes que representa cada uno de los grupos de partículas. La clasificación general mostró la abundancia de partículas ricas en Si (32.9 %) seguido de partículas ricas en C (27.3 %), Fe (21.2 %), Ca (6.8 %), Cu (2.1 %), Ba (2.1 %), Ti (1.7 %), Al (1.3 %), y Pb (1.2 %) considerando como grupos minoritarios (abundancia <1 %) las partículas ricas en Ni, Zn, Cl, V, Au, Bi, Mn, W y Mg.

Estudios realizados en San Luis Potosí (Aragón et al., 2000; Campos, 2005), ZMVM (Labrada, 2006), Querétaro (Gasca, 2007), Barcelona (Duarte, 2010) y Zavala (2012) indican que niveles de Si, Al, Ca y Ba son altos en las áreas de producción de cerámica, cementera y construcción, aunado a Zn, Ti y Pb los cuales se utilizan en esmaltes y pinturas, principalmente. Dentro de las partículas naturales los elementos presentes son Si, Al, Ca y Fe mineral debido a la resuspensión del sustrato rocoso. Por otro lado Fe, Pb, Cu y Zn en zonas urbanas son relativamente altos comparados con regiones industriales, debido al tránsito vehicular, entre otros elementos que se usan como aleaciones. Los niveles de C, V y Ni son relativamente altos en áreas cercana a plantas petroquímicas, teniendo su origen en procesos de combustión de diesel.

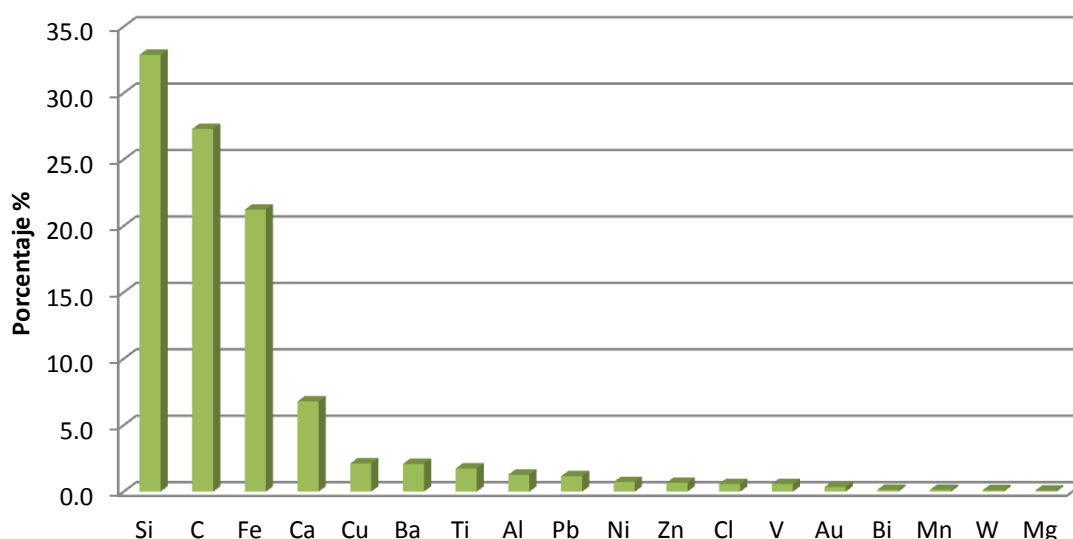


Figura 5.7. Porcentajes de los grupos encontrados en la caracterización de las partículas.

En cuanto al tamaño de partículas se enfocó principalmente en las menores a 2.5 μm por la naturaleza del estudio, sin embargo, es importante mencionar que las partículas en los filtros de los muestreos no sólo se encuentran en la superficie, sino que también penetran en el espesor del mismo, pero se asume que la posibilidad de encontrar una o muchas partículas en el plano superficial es proporcional a cada plano del espesor en que puedan penetrar. Sin embargo la técnica de preparación de muestra utilizada fue adherencia lo que provoca que se tomen las partículas de mayor tamaño, es decir toma principalmente las partículas que se

encuentran en la superficie (como los pólenes, carbono elemental, partículas minerales, etc. con tamaños generalmente mayores a 10 μm), cabe mencionar que en algunas ocasiones se utilizó arrastre por alcohol sin embargo se observó que destruía las fases de carbón.

La clasificación granulométrica fue mayoritariamente menor a 2.5 μm con un 64 % del total de partículas analizadas, el 17 % de las partículas presentaron tamaños entre 2.5 y 5 μm , el 13 % se presentó entre 5 y 10 μm y solo con el 6 % se consideraron las partículas mayores a 10 μm (**Figura 5.8**).

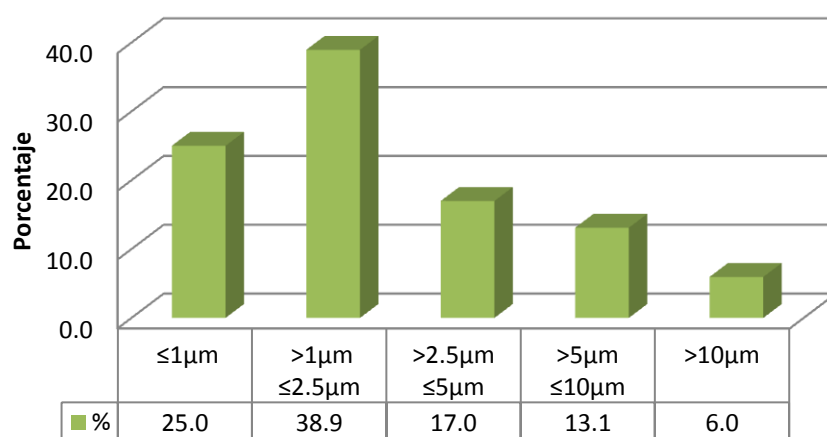


Figura 5.8. Distribución granulométrica del total de partículas analizadas.

Los análisis de las partículas toman en consideración la morfología, tamaño y composición química, como se puede observar en la **Tabla 5.9** (clasificación general), con la finalidad de encontrar posibles indicadores o relaciones con el tipo de partículas

Cada uno de los grupos presenta fases predominantes y morfologías características que sugieren su posible origen, además se clasificaron según el intervalo de tamaño. El desglose de la clasificación general es descrito en el **Apéndice F**.

Tabla 5. Clasificación de grupos de partículas encontradas en el polvo atmosférico de Salamanca.

Partículas ricas en:	Subgrupo (Elementos asociados)	Fases (posibles)	Morfología de la partícula	Abundancia relativa (%)*
Silicio	Si-Al-O	Silicatos de aluminio caolinita: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ albita: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ anortita: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ortoclasa: KAlSi_3O_8 microclina: KAlSi_3O_8 Moscovita $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{K}_2(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca})_3\text{Al}_3(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4$ Epidota: $(\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH}))$ albita pura: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ anortita pura: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	- Mineral, regular, clivajes y ángulos definidos - Irregular - Esferoidal (textura lisa, rugosa) - Aglomerado de partículas en forma esferoidal (textura lisa, rugosa).	32.9 %
		Olivino: $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ Illita: $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$ Nefelina: Trialsilita $(\text{K}, \text{Na})\text{AlSiO}_4$		
	Si-Fe-O	Cuarzo: SiO_2 tremolita $(\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)$ Silicatos		
	Si-O			

Carbón	CE (S-V-Ni) C-S	Carbón elemental Carbón orgánico	- Esferoidal (textura lisa) - Aglomerado de partículas esferoidales (textura lisa) - Esferoidal porosa - aglomerado irregular de partículas ultra-finas - Aglomerado de partículas irregulares (textura lisa) - Irregulares - Partícula biológica	27.3 %
Hierro	Fe-O-Si Fe-O Fe-Cr-O Fe-Ti-O Fe-S	Partículas biológicas óxidos de hierro Ferritas Fayalita (Fe_2SiO_4) magnetita: Fe_3O_4 hematita: Fe_2O_3 cromita: FeCr_2O_4 ilmenita pura: FeTiO_2 óxidos de hierro y titanio Pirrotita: Fe_{1-x}S Sulfuros de hierro-cobre	- Mineral, regular, clivajes y ángulos definidos - Irregular (contornos definidos) - Esferoidal	21.2 %
Calcio	Ca-P-O Ca-S-O Ca-C-O Ca-F	Sulfatos de calcio Carbonatos de calcio Fosfatos de calcio yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ calcita o piedra caliza (CaCO_3) apatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ Fluorita: CaF_2 Óxidos de calcio	- Cristales con inclusiones - Aglomerado de partículas esferoidales - Irregular - Irregular (contornos definidos) - Aglomerado de partículas esferoidales e irregulares	6.8 %
Cobre	Cu Cu-O Cu-O-S Cu-S Cu-Fe-S	Cobre metálico Óxidos de cobre Sulfatos de cobre Calcopirita: CuFeS_2 Sulfuro de cobre	- Irregular - Aglomerado de partículas irregulares de textura lisa - Regular (mineral, clivajes definidos) - Regular (contornos definidos)	2.1 %
Bario	Ba-S-O Ba-O	Barita: BaSO_4 Sulfatos de bario Óxidos de bario	- Mineral (regular, clivajes definidos) - Irregular	2.1 %
Titanio	Ti-Fe-O Ti-Si Ti-O	Antropogénico Rutilo: TiO_2	- Irregular - Regular (contornos definidos) - Mineral	1.7 %
Aluminio	Al-O-Si-Cu	Fase Antropogénica	- Irregular - Esferoidal (textura rugosa, textura lisa)	1.3 %
Plomo	Pb-O Pb-S-O Pb-S	Óxidos de plomo Sulfatos de plomo Galena: PbS	- Irregular (textura lisa) - Esferoidal - Aglomerado de partículas finas esferoidales - Aglomerado esferoidal-irregular	1.2 %
Níquel	Ni-O-Si	Fase Antropogénica	- Irregular (contornos definidos) - Irregular	0.7 %
Zinc	Zn Zn-Fe-S Zn-Cu-Fe-Si-Ca	Zinc metálico Esfalerita o blenda (Zn, Fe)S Fase Antropogénica	- Irregular - Aglomerado de partículas irregulares - Mineral (clivajes definidos)	0.7 %

Cloro	Cl-K Cl-Na	Halita: NaCl Fase Antropogénica	- Regular (clivaje y ángulos definidos) - Irregular	0.6 %
Vanadio	V V-K-Si-O	Fase Antropogénica	Irregular	0.6 %
Oro	Si-Cl	Fase Antropogénica	Irregular	0.3 %
Bismuto	Bi-O-Si	Fase Antropogénica	Irregular	0.1 %
Manganeso	Mn-V-S-Si-O	Fase Antropogénica	Irregular	0.1 %
Tungsteno	W-S	Fase Antropogénica	Irregular	0.1 %
Magnesio	Mg-V-Si-O	Fase Antropogénica	Irregular	0.1 %

5.2.2. Descripción de los grupos mayoritarios de partículas

Se procede a describir los grupos de partículas analizadas con presentación de fotomicrografías mayor resolución y morfología más característicos de cada fase. En esta parte es importante resaltar la correlación y comparación de la caracterización de partículas de la ciudad de Salamanca, principalmente con estudios realizados anteriormente en la ciudad de San Luis Potosí (Aragón, 2000), ZMVM(Labrada, 2006), Querétaro(Gasca, 2007), Colima (Campos), Barcelona (Duarte) y Zavala (2012), El conocimiento morfológico de las partículas de forma individual contribuye a determinar su origen, aunado a la caracterización de partículas de fuentes puntuales (industrias) realizadas por Aragón (1999) y Campos (2005), se puede definir con mayor claridad las fuentes de emisión.

5.2.2.1. Partículas ricas en Silicio

En estudios realizados por Aragón (1999) y Labrada (2006) se descartaron las fases de silicio, debido a que son el grupo de minerales de mayor abundancia (más del 95 %) en la corteza terrestre, compuestos principalmente de Si y O, aunque pueden estar acompañados de Al, Fe, Mg, Ca, por mencionar algunos. Por lo cual, componen el polvo atmosférico de manera natural por resuspensión del suelo. Sin embargo, en esta investigación llamaron la atención por su alta abundancia, morfologías y tamaños de partícula.

Las partículas analizadas ricas en silicio fueron las más abundantes representando el 32.9 % con un total de 1132 partículas. Se encontró una mayor cantidad de partículas de Si-Al-O (aluminosilicatos) (68.7 % del total de partículas de Si), seguido de fases de Si-O (20.2 % del total de de partículas de Si) y en menor proporción partículas ricas en Si con asociación a elementos como Fe, Mg, Zn, Ca y S.

En cuanto a las partículas ricas en Si-Al, con respecto a los EDS se determinaron posibles fases de minerales conocidos comúnmente como feldespatos o arcillas, los cuales son: anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), ortoclasa (KAlSi_3O_8), microclina (KAlSi_3O_8), Nefelina ((K,Na)AlSiO_4), epidota ($\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$), moscovita: $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{K}_2(\text{Fe,Mg,Ca,Na,Li,F,Ti})_3\text{Al}_3(\text{O,OH,F})_4$, Illita ($\text{(K,H}_3\text{O})(\text{Al,Mg, Fe})_2(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$) y olivino ($\text{(Fe, Mg)}_2\text{SiO}_4$).

Con base a la literatura se conoce a la albita (**Figura 5.9A**) y anortita como un aluminosilicato de Na, que puede llevar Ca y K sustituyendo al Na en la red cristalina, además la albita puede formar una solución sólida conocida como Sanidina ($\text{(K,Na)(Si,Al)}_4\text{O}_8$). La ortoclasa y microclina (**Figura 5.9B**) pertenecen al grupo de los feldespatos, puede presentar inclusiones de otros minerales (observados en esta investigación) como hematita, rutilo, cuarzo,

moscovita, entre otros. La presencia de estas fases en el material particulado aluden que son utilizados como fundente en la fabricación de cerámicas (industria de las porcelanas, aislantes eléctricos, principalmente). La nefelina o trikalsilita (**Figura 5.9C**) es un silicato de Al y Na empleado en piezas metálicas de cerámica y cristal. La moscovita (**Figura 5.9D**) es un aluminosilicato de K y Al, se usa como aislante térmico en aparatos electrónicos. Dentro de los sorosilicatos se identifico la epidota (**Figura 5.9E**) mineral de Ca, Al y Fe, formado cuando las calizas sufren metamorfismo. Por otro lado el olivino (**Figura 5.9F**) es una solución sólida de fosterita y Fayalita destacando por ser un componente principal del manto superior de la tierra.

Dentro de las arcillas se encuentra la caolinita (**Figura 5.9G**), un silicato de Al hidratado formado por la descomposición de feldespato y otros silicatos de Al (por acción del H₂O y CO₂), donde esta descomposición se debe a efectos prolongados de la erosión. Sus aplicaciones son en la fabricación de porcelana, agente adsorbente, refractario (elaboración de ladrillos y cemento). Así como la Illita (**Figura 5.9H**), bastante similar a la moscovita pero con mayor Si, Mg, Fe, y ligeramente menos a Al y K.

La diversidad de fases minerales encontradas se debe a condiciones meteorológicas que ocasionan un gran impacto debido a la resuspensión del sustrato rocoso, de hecho el tipo de suelo de Salamanca se caracteriza por ser muy diverso en composición y amplia aplicación en la industria de la construcción. Mejia (2001) determinó que en la parte superior de Salamanca predominan ignimbritas (cuarzo, ortoclasa, conjunto de feldespatos) consolidadas con textura porfirítica con fenocristales de cuarzo, sanidino y escasa plagioclasa, la parte inferior predominan tobas masivas (limo, carbonatos, arcillas), poco consolidadas de coloración félsica compuestas por cenizas volcánicas escasos fragmentos líticos pómez. Además de presentar suelos sin cubierta vegetal, caminos sin pavimentar y bancos de materiales.

Es importante mencionar que en su mayoría las partículas indicadas anteriormente se observaron a parte de su forma mineral (coincidiendo con la composición química de EDS respectivo) en forma irregular (misma composición pero morfología diferente) denotando su posible origen antropogénico. Por lo anterior existe la posibilidad de una contribución de la industria cerámica debido a que el tamaño de partícula y morfología denota que se formaron a altas temperaturas. Además las formas irregulares y esferoidales se atribuyen a la industria en general, quema de biomasa, construcción de edificios y vías de comunicación así como la resuspensión de partículas con tiempos de residencia mayores que hacen posible la variación de morfologías. Es importante mencionar que Salamanca presenta fuentes de emisión potenciales que propician este tipo de partículas de origen antropogénico como es la producción de ladrillo, quemados de biomasa e industria de la construcción, principalmente. Salamanca cuenta con 59 ladrilleras ubicadas a en los alrededores de la ciudad utilizando como materia prima mezclas de arcillas (agregados silicatos de aluminio hidratados, principalmente) y suelo (INE, 2009).

Lo anterior se complementa con el parámetro de tamaño de partícula, el cual destaca la abundancia de partículas ricas en Si en tamaños menores a 2.5 µm (70.6 %) (**Figura 5.10**). Más fotomicrografías de partículas se pueden observar en el **Apéndice G**.

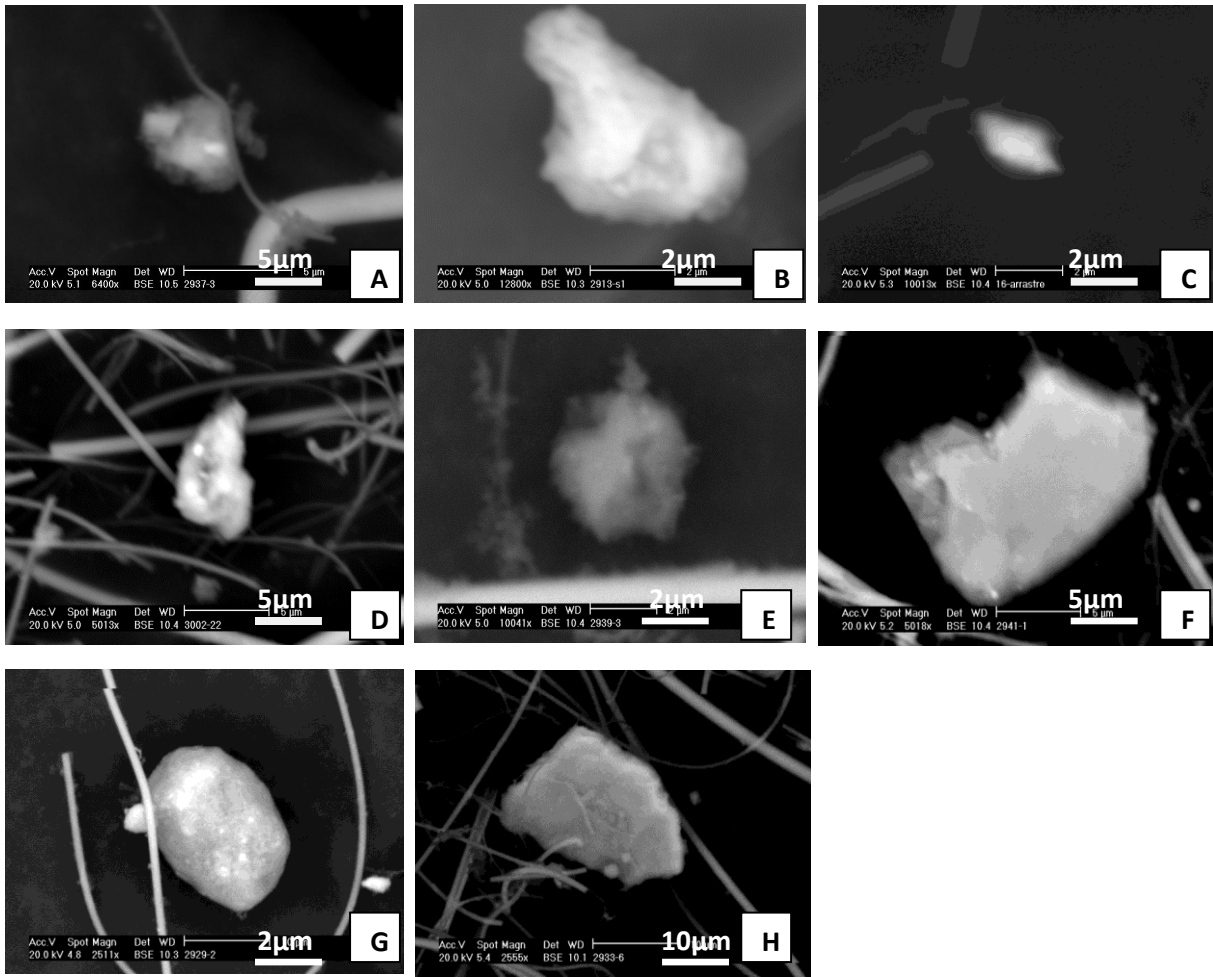


Figura 5.9. A) Partículas de Si-Al-Ca-Na-O: fase mineral anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), morfología irregular, B) Partículas de Si-Al-K-O: fase mineral ortoclasa (KAlSi_3O_8), microclina (KAlSi_3O_8), morfología irregular, C) Partículas de Si-Al-K-Na-O: fase mineral Trikalsilita ($(\text{K},\text{Na})\text{AlSiO}_4$, morfología irregular, D) Partículas de Si-Al-K-Fe-Mg-O: 1-fase mineral posible: moscovita $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, morfología irregular, E) Partículas de Si-Al-Fe-Ca-O: fase mineral posible: epidota $(\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH}))$, morfología irregular, F) Partículas de Si-Al-O: fase mineral posible: caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, morfología irregular, G) Partícula de Si-Fe-Mg-O: fase mineral posible Olivino $(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_4$, morfología regular, H) Partículas de Si-Fe-Mg-O: fase mineral posible illita $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$, morfología regular.

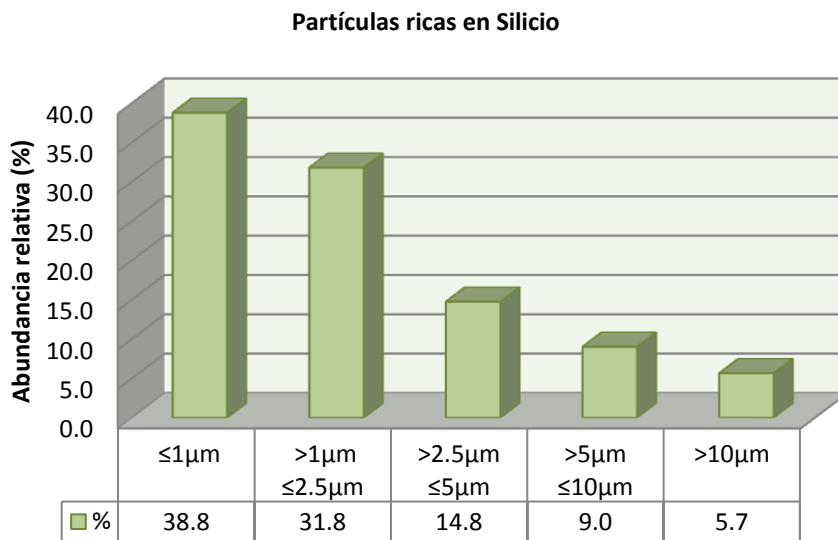


Figura 5.10. Distribución de tamaños de partículas ricas en Silicio.

En lo referente a partículas de Si-Al que no coincidieron con alguna fase mineral, se observaron con morfología esferoidal (**Figura 5.11A**), irregular (**Figura 5.11B**), agregados de partículas irregulares ultrafinas (**Figura 5.11C**) en solución sólida con Na, Ca, K, Cl, Mg, Fe, S, V, Ti, principalmente. Parecidas a las identificadas en Barcelona (Duarte, 2010). Estas partículas presentaron tamaños inferiores a 2.5μm, dando indicio de ser producto de actividades antropogénicas, como producción de cemento, vidrio y cerámica.

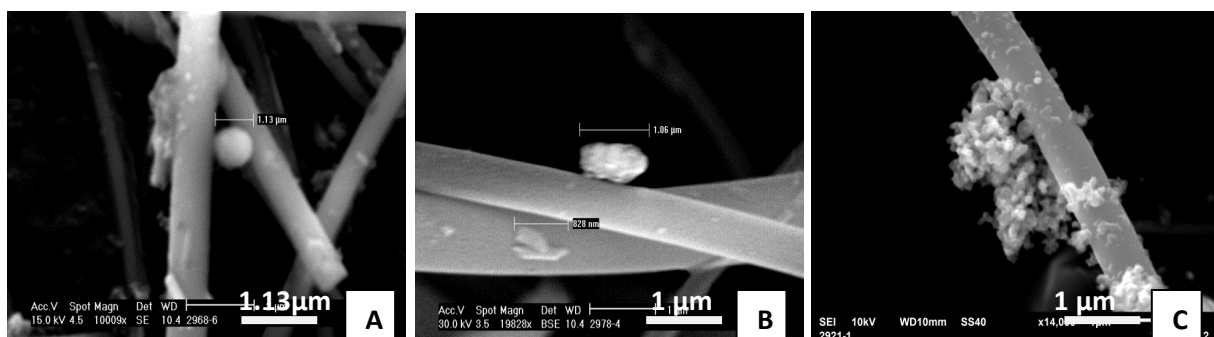


Figura 5.11. Fotomicrografías de partículas ricas en Si-Al: A) Partícula con morfología esferoidal, B) Partícula con morfología irregular, D) Agregado de partículas irregulares ultrafinas.

Por otro lado, la asociación de partículas Si-O fue muy variada. Se analizaron partículas de cuarzo (SiO_2) de morfología mineral (**Figura 5.12A**), esferoidal (**Figura 5.12B**), e irregular (**Figura 5.12C**) como las encontradas en Barcelona (Duarte, 2010). El SiO_2 corresponde a emisiones naturales fugitivas de suelo, no obstante las de Si-O son generadas o puestas en contacto a procesos de alta temperatura (Alastuey et al., 2005).

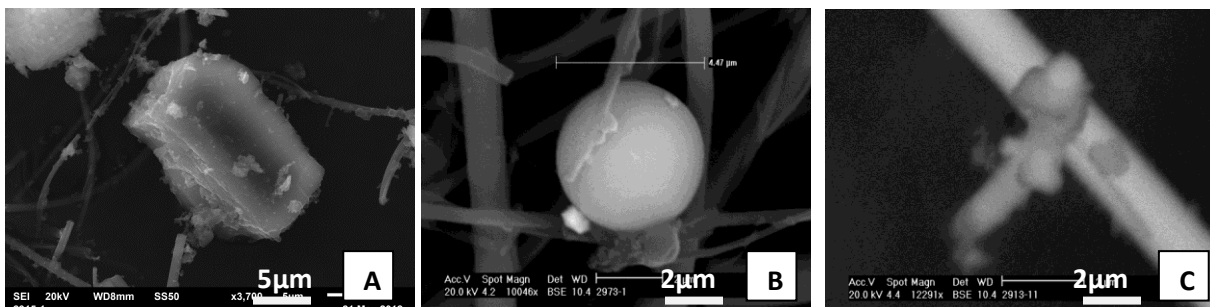


Figura 5.12. Fotomicrografías de partículas ricas en Si-O: (A) partícula de cuarzo (SiO_2), (B) partícula con morfología esferoidal, (C) partícula irregular de Salamanca.

5.2.2.2. Partículas ricas en Carbono

Las partículas antropogénicas con carbono elemental fueron 850 con respecto del total analizado. La fase C-S fue la más dominante en estas partículas y ocasionalmente presentó pequeñas concentraciones de vanadio y níquel (5 %). Presentan una morfología esférica muy porosa (**Figura 5.13A, B**), lo que sugiere que es el resultado de un proceso de combustión. Con base en lo mencionado por Aragón (2011) su morfología esferoidal y alta porosidad se debe a la fuga de gases desde el interior de la partícula durante el proceso de combustión y su tamaño es de alrededor de $10\mu\text{m}$ o mayor, aunque en esta investigación se encontraron menores a $5\mu\text{m}$ (**Figura 5.13C**). Estas partículas ya han sido identificadas en otros lugares como; ZMVM (Labrada, 2006), Barcelona (Duarte, 2010), entre otros. Los cuales concluyen la asociación a residuos que se producen durante la quema de combustóleo, ya sea por generar energía, producir vapor, o por simple incineración de algún tipo de material.

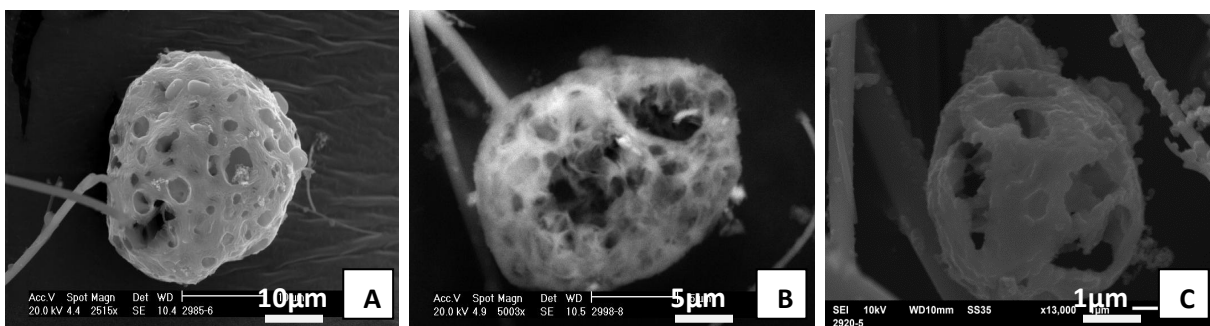


Figura 5.13. Fotomicrografías de partículas ricas en carbono elemental: A, B, C) morfología esferoidal porosa.

Por otro lado se observaron partículas teniendo únicamente carbono en forma esférica (**Figura 5.14A, B**), aglomerados de partículas finas de carbono con superficie lisa, compacta y continua (**Figura 5.14C, D, E**), aglomerados de partículas esferoidales finas de carbono (**Figura 5.14F**) y aglomerados de partículas ultrafinas de carbono (**Figura 5.14G, H, I**). Más fotomicrografías se presentan en el **Apéndice H**.

La morfología esferoidal y aglomerados de partículas ultrafinas de carbón se atribuyen principalmente al uso de diesel en vehículos automotrices y las partículas ultrafinas con tamaños menores a $1\mu\text{m}$ son generadas muy posiblemente por la combustión de gasolina (hollín), estas partículas son típicas de sitios con elevado tránsito vehicular, además despiertan

el interés científico por su fina granulometría que tiende a llegar hasta nanómetros como el encontrado en la ZMVM (Labrada, 2006), Barcelona (Duarte, 2010), Colima y en USA (Entre Oakland y Pittsburgh) asignándolo a la emisión de combustión de madera (Coz et al., 2010). Las cuales por su tamaño, composición y concentración producen efectos negativos en la salud humana e incluso mayores a los determinados por PM_{10} y $PM_{2.5}$ con otras composiciones (Janssen et al., 2011); que de hecho se ha convertido en un indicador valioso para evaluar la calidad del aire.

Salamanca se conoce como uno de los lugares con procesos de combustión elevados no solo industriales si no también con el sector transporte, de hecho el inventario de emisiones 2006 de Salamanca, informa que este sector contribuye en emisión de partículas con 246.83 toneladas por año aproximadamente (IEEG, 2007).

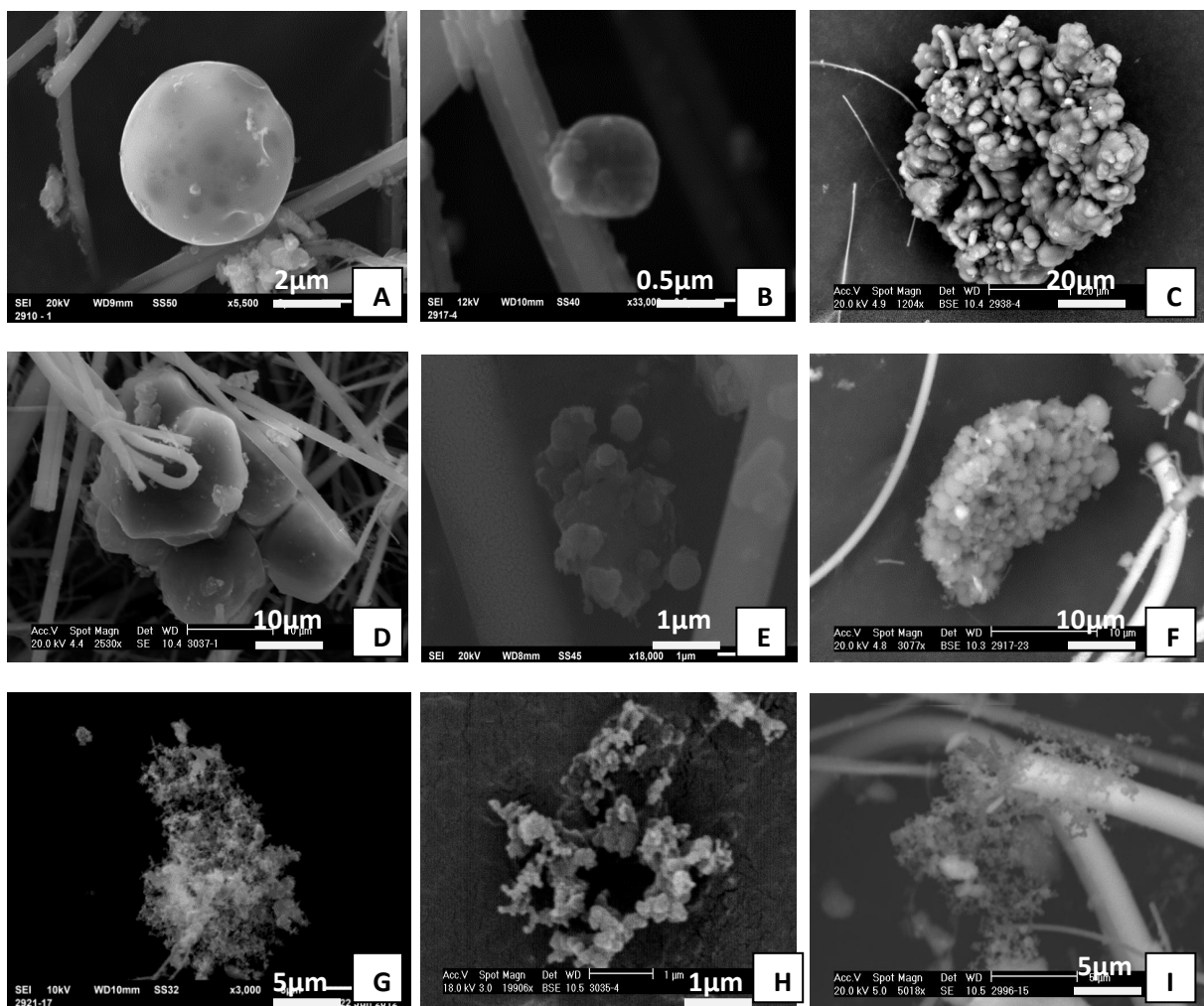


Figura 5.14. Fotomicrografías de partículas ricas en CE: A,B) partícula esférica, C,D,E) aglomerados de partículas finas de carbón, F) aglomerados de partículas esféricas de carbón, G,H,I) aglomerados de partículas ultrafinas de carbón.

5.2.2.3. Partículas ricas en Hierro

Las partículas de hierro analizadas corresponden al tercer grupo de partículas en Salamanca con mayor abundancia (21.2 % respecto del total). Se observaron variedades en composición con respecto a este elemento. Las partículas más abundantes son los óxidos de hierro (ferritas) de forma esferoidal (intervalo de 5 a 10 μm) (**Figura 5.15A**) como las encontradas en Rumania (Olaru et al., 2012) e irregular con tamaños menores a 2.5 μm (**Figura 5.15B**), su formación es un indicador de la fusión del material bajo condiciones oxidantes, su procedencia se relaciona a procesos que involucran la condensación de vapores en la atmósfera emitidos por industrias como la fundición de acero, siderúrgicas, procesos de soldadura y pailería. También se observaron partículas de hierro metálico (**Figura 5.15C, D**) con formas irregulares que abarcan formas de tipo de desgarre metálico, laminillas, rebabas, formas de torsión y de corrosión, partículas de Fe-Cr de formas irregulares (**Figura 5.15E, F**), partículas de Fe-Cr-Ni con morfología irregular (**Figura 5.15G**) y esferoidal (**Figura 5.15H**), así como asociaciones de Fe-Zn como aglomerado esferoidal (**Figura 5.15I**). Estas asociaciones se deben al desgaste de estructuras metálicas y autopartes expuestas a la intemperie (Aragón, 2011).

En una investigación realizada por Magiera (2011) a residuos industriales (lignito y quema de carbón, producción de cemento y producción de coque) determinó formas esferoidales y de esqueleto de Fe-O (procedentes de la combustión de carbón y lignito de cenizas volátiles de una central termoeléctrica), (combustión de lignito), partículas de hierro metálico (presentes en el polvo de la planta de coque), sulfuro de hierro irregular y Mg-ferritas (presentes en la planta de coque), ferritas irregulares presentaron cantidades considerables de Ca, atribuyendo probablemente su presencia a polvo de cemento, donde se han encontrado concentrados magnéticos asociados a anhidrita, calcita, basanita y cuarzo.

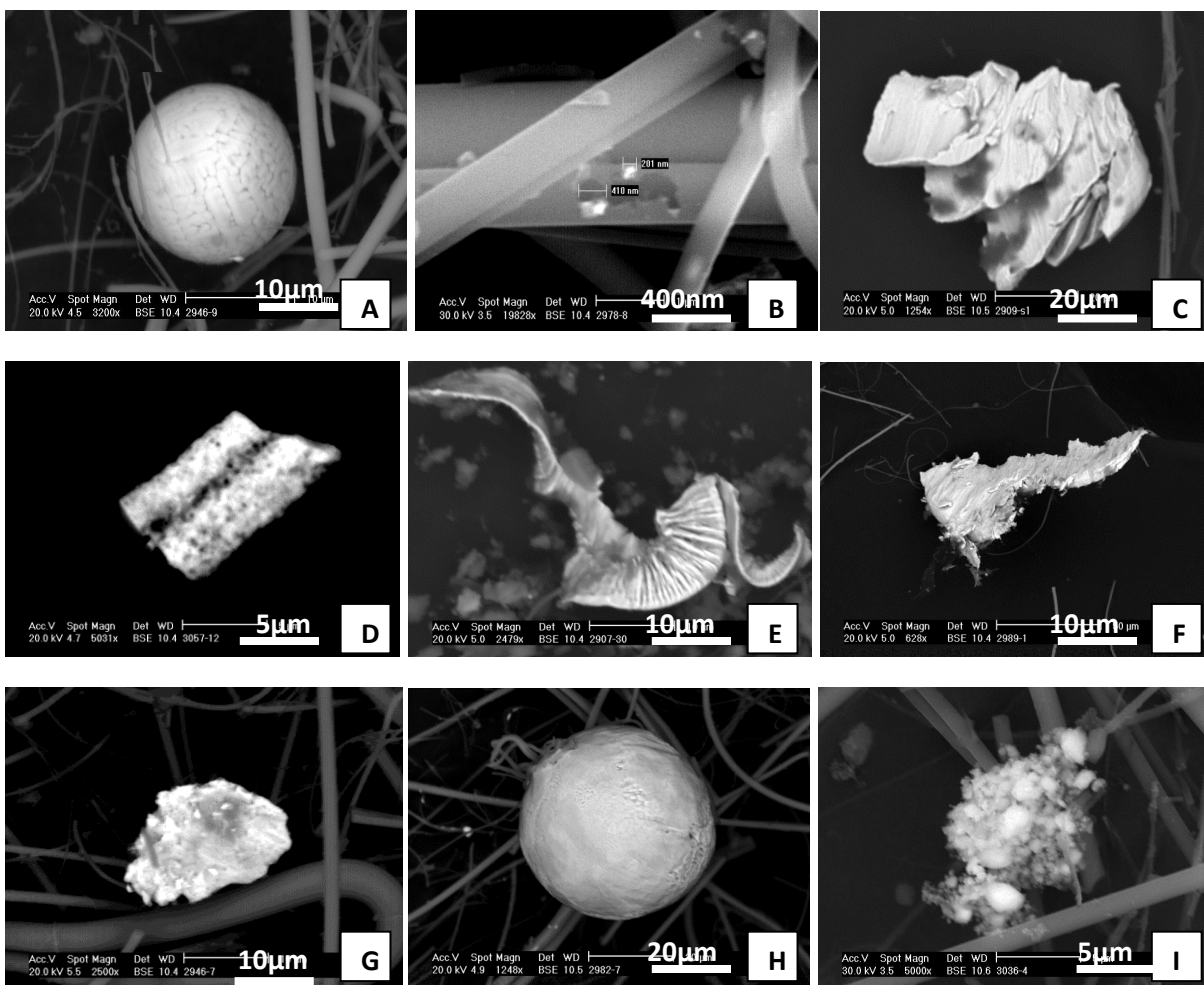


Figura 5.15. Fotomicrografías de partículas ricas en Fe: A) Fe-O (ferritas) esferoidal, B) Fe-O irregular, C) Fe metálico (laminillas), D) Fe metálico (corrosión), E) Fe-Cr (formas con torsión), F) Fe-Cr (laminillas), G) Fe-Cr-Ni irregular, H) Fe-Cr-Ni esferoidal, I) Fe-Zn aglomerado esferoidal.

Por otro lado las partículas que presentaron misma composición de minerales conocidos fueron; ilmenita (FeTiO_3) (**Figura 5.16A**), pirita (FeS_2) (**Figura 5.16B**), Pirrotita (Fe_{1-x}S) (**Figura 5.16C**) y Magnetita (Fe_3O_4) (**Figura 5.16D**). Además se observaron partículas de Fe-Ti-O (**Figura 5.16E**), Fe-S (**Figura 5.16F**), con morfologías irregulares con los mismos elementos pero la composición no corresponde a las fases ya indicadas. Este tipo de partículas son consideradas antropogénicas ya que se presentan de manera ocasional en el aire por posible transporte a corto y largo alcance, más fotomicrografías se presentan en el **Apéndice I**.

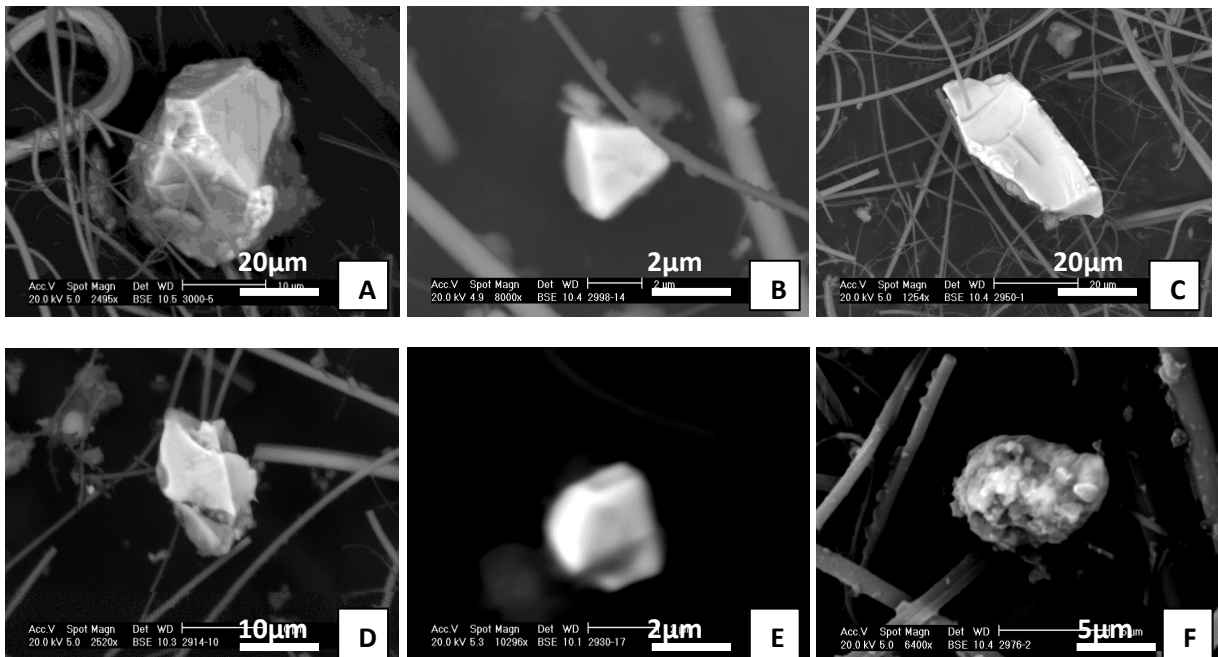


Figura 5.16. Fotomicrografías de partículas ricas en Fe: (A) ilmenita (FeTiO_3), (B) Fe-Ti-O irregular, (C) pirita (FeS_2), (D) Pirrotita (Fe_{1-x}S), (E) Fe-S irregular, (F) fase posible: Magnetita (Fe_3O_4).

Es importante mencionar que se observaron partículas de Fe-Si y otros elementos como Ca, Ba, Al, Cl, Ba, Mn, Mg y Zn con concentraciones menores al 5 % con respecto a Fe y Si. Estas se clasificaron como partículas finas y ultrafinas, lo cual sugiere su origen antropogénico, donde posiblemente se generaron por procesos de alta temperatura (Campos, 2011). La distribución de tamaños en las partículas ricas en Fe dominó entre 1 y 2.5 μm (40.8 %) (**Figura 5.17**).

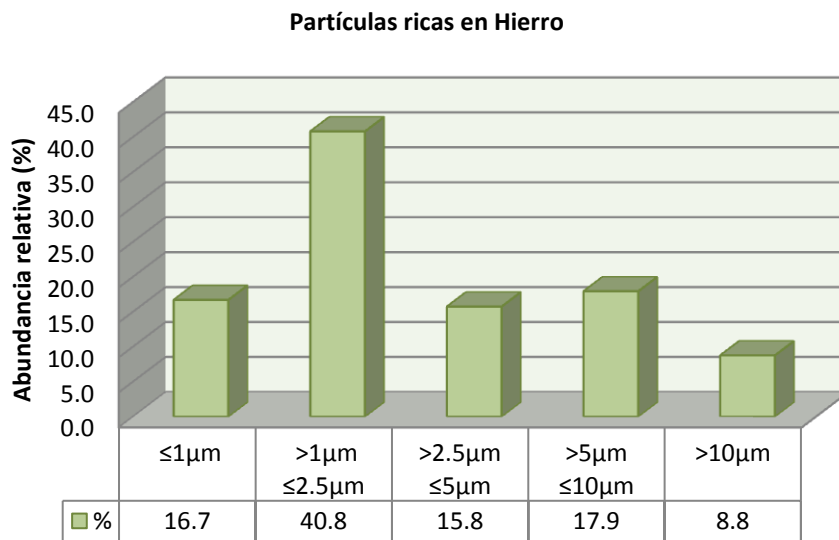


Figura 5.17. Distribución de tamaños de partículas ricas en Hierro.

5.2.2.4. Partículas ricas en Calcio

Se observaron partículas de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (yeso) con la posibilidad de ser originadas secundariamente como las encontradas en Barcelona (Duarte, 2010), estas partículas de sulfato de calcio antropogénico se encuentran de forma importante en la atmósfera de ciudades con altas concentraciones de SO_2 (Característica de Salamanca), donde la sulfatación se da por la deposición de SO_2 produciendo la erosión de la calcita y la propiedad higroscópica de la partícula. Este tipo de partículas presentan una morfología de agregados radiales de cristales aciculares como agujas (**Figura 5.18A**), o sulfatos de calcio (CaSO_4) irregular (**Figura 5.18B**). El yeso en partículas se atribuye posiblemente a la industria de la construcción (Aragón, 2011), sin embargo se ha determinado su presencia en lugares con actividades metalurgias, debido a la resuspensión de polvo de yeso originado por precipitados de drenaje ácido de mina (Dold, 2003), incluso se puede formar a causa de alimentación de piedra caliza (CaCO_3) usada en el control de azufre a nivel deseado. La sulfatación de calcita se presenta por la deposición de SO_2 produciendo la erosión de la calcita en función de la porosidad de la calcita y lo higroscópico de la partícula. Por lo tanto el sulfato de calcio (yeso) en Salamanca se le atribuye principalmente a la industria de la construcción y combustión.

También se observó calcita (CaCO_3) (**Figura 5.18C**) y carbonatos de calcio en forma de agregados esferoidales (**Figura 5.18D**) con indicio de ser antropogénico; así como la posible fase apatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ (**Figura 5.18E**) y fosfatos de calcio irregulares (**Figura 5.18F**). Lo anterior indica que la zona estudiada está siendo impactada en este tipo de partículas por resuspensión del sustrato rocoso, por lo mencionado en la sección de partículas ricas en silicio, además la industria de la construcción interfiere en lo referente a origen antropogénico. La fase mineral fluorita (CaF_2) (**Figura 5.18G**) fue la menos abundante dentro de esta clasificación, posiblemente se debe al transporte eólico de material triturado almacenado. La **Figura 5.19** muestra la distribución de tamaños de las partículas ricas en Ca, donde se muestra con un 61.4 % la presencia de partículas menores a $2.5 \mu\text{m}$. Los tamaños corroboran la presencia de algunas fases minerales ya mencionadas anteriormente. La clasificación de partículas con fotomicrografías se desglosa en el **Apéndice J**.

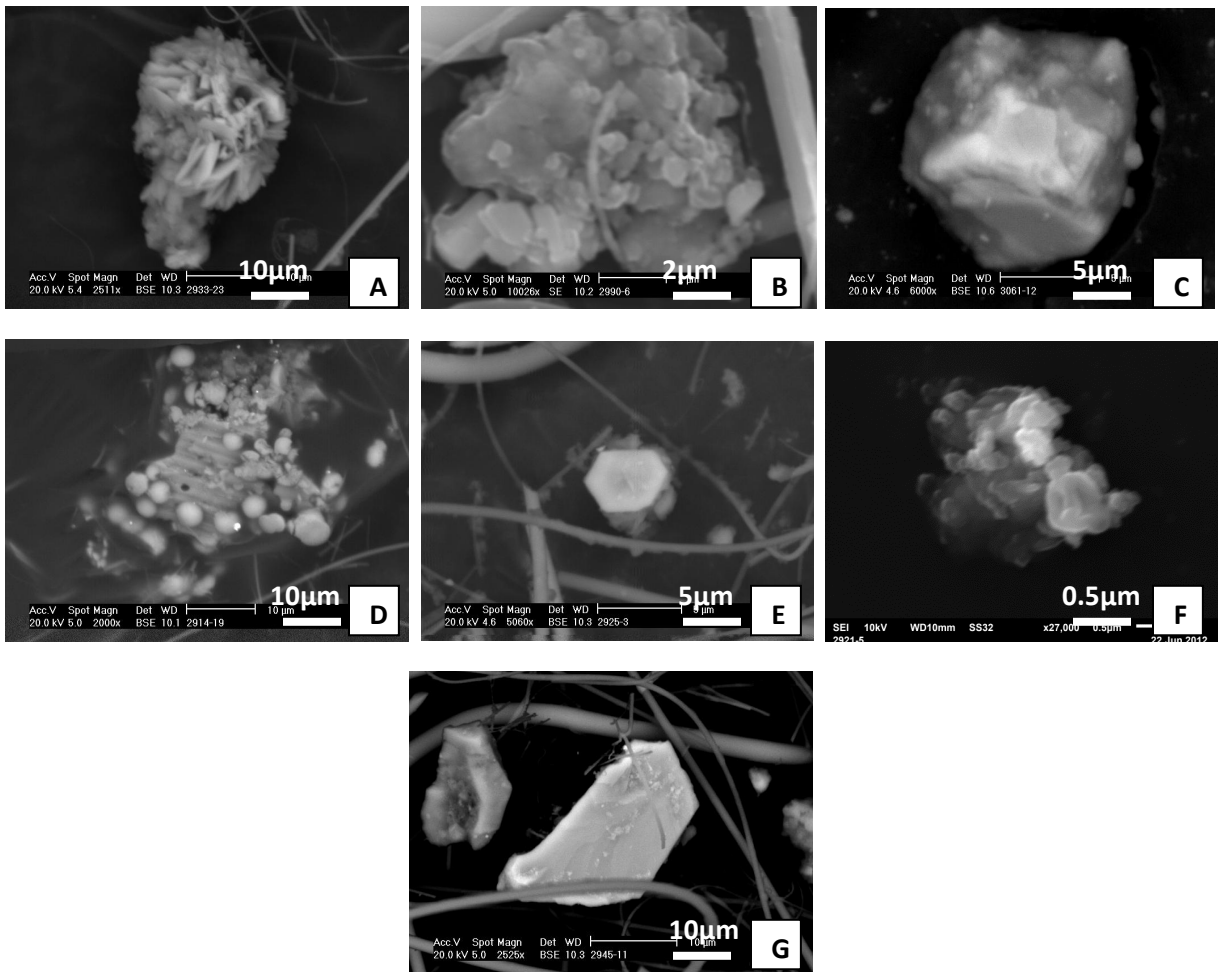


Figura 5.18. Fotomicrográficas de partículas ricas en Ca: A) yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), B) sulfatos de calcio (CaSO_4) irregular, C) calcita (CaCO_3), D) carbonatos de calcio esferoidal, E) posible apatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, F) fosfatos de calcio irregular, G) fluorita (CaF_2).

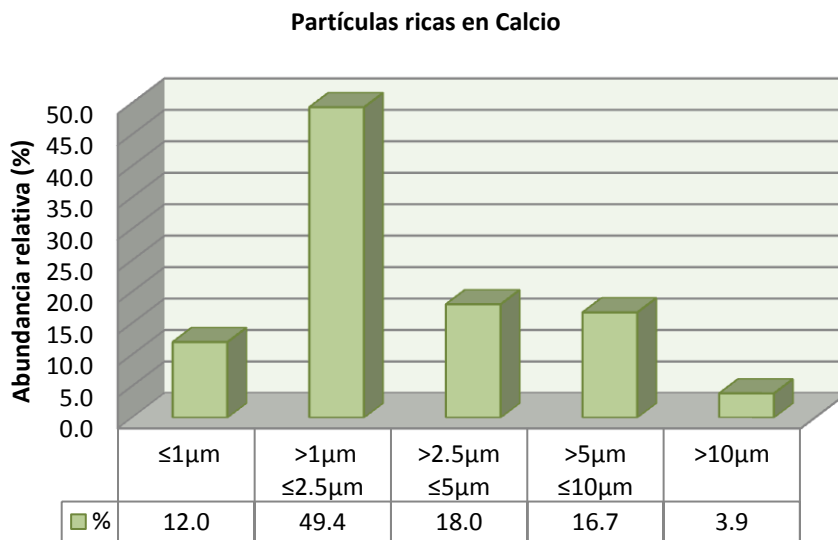


Figura 5.19. Distribución de tamaños de partículas ricas en Calcio.

5.2.2.5. Partículas ricas en Cobre

Representan el 2.1 % del total de partículas analizadas. Se observaron partículas de Cu-Fe-S cuya composición química coincidió con la calcopirita (CuFeS_2) (**Figura 5.20A**) con morfología mineral (ángulos y clivajes característicos), parecidas a las encontradas en la ZMVM (Labrada, 2006), debido a que se observó de manera ocasional lo más probable es que estas partículas sean de origen natural y su presencia se debe al transporte por corrientes de aire, más fotomicrografías de partículas ricas en Cu se encuentran en el **Apéndice K**. EDS también determinaron la presencia de partículas con Cu-S con morfología irregular (**Figura 5.20B**), esta fase de sulfuro de cobre también se observó en la ZMVM (Labrada, 2006) y Barcelona (Duarte, 2010), por lo cual esta fase fue muy difícil identificar su origen, sin embargo es posible que se libere de emisiones fugitivas de industrias donde utilizan la covelita (Aragón, 2011). También se identificó Cu metálico irregular (**Figura 5.20C**) y con arborescencias (**Figura 5.20D**) además de la esferoidal (**Figura 5.20E**) situadas dentro de las partículas generadas por procesos de alta temperatura. Las partículas de Cu-Zn en aglomerado de partículas esferoidales (**Figura 5.20F**) e irregular con textura porosa (**Figura 5.20G**) son asociadas al desgaste de llantas o procesos de vulcanización (Duarte, 2010). Por último otra fase encontrada fue Cu-O irregular (**Figura 5.20H**) atribuida al uso de cobre metálico en manufactura (dispositivos electro-electrónicos) expuesto a degradación por el intemperismo. En general las fases ricas en cobre se encuentran distribuidas en rangos de tamaño menor a $5\mu\text{m}$ (78 %) aproximadamente (**Figura 5.21**), es importante mencionar que se presentan las fotomicrografías con mayor resolución.

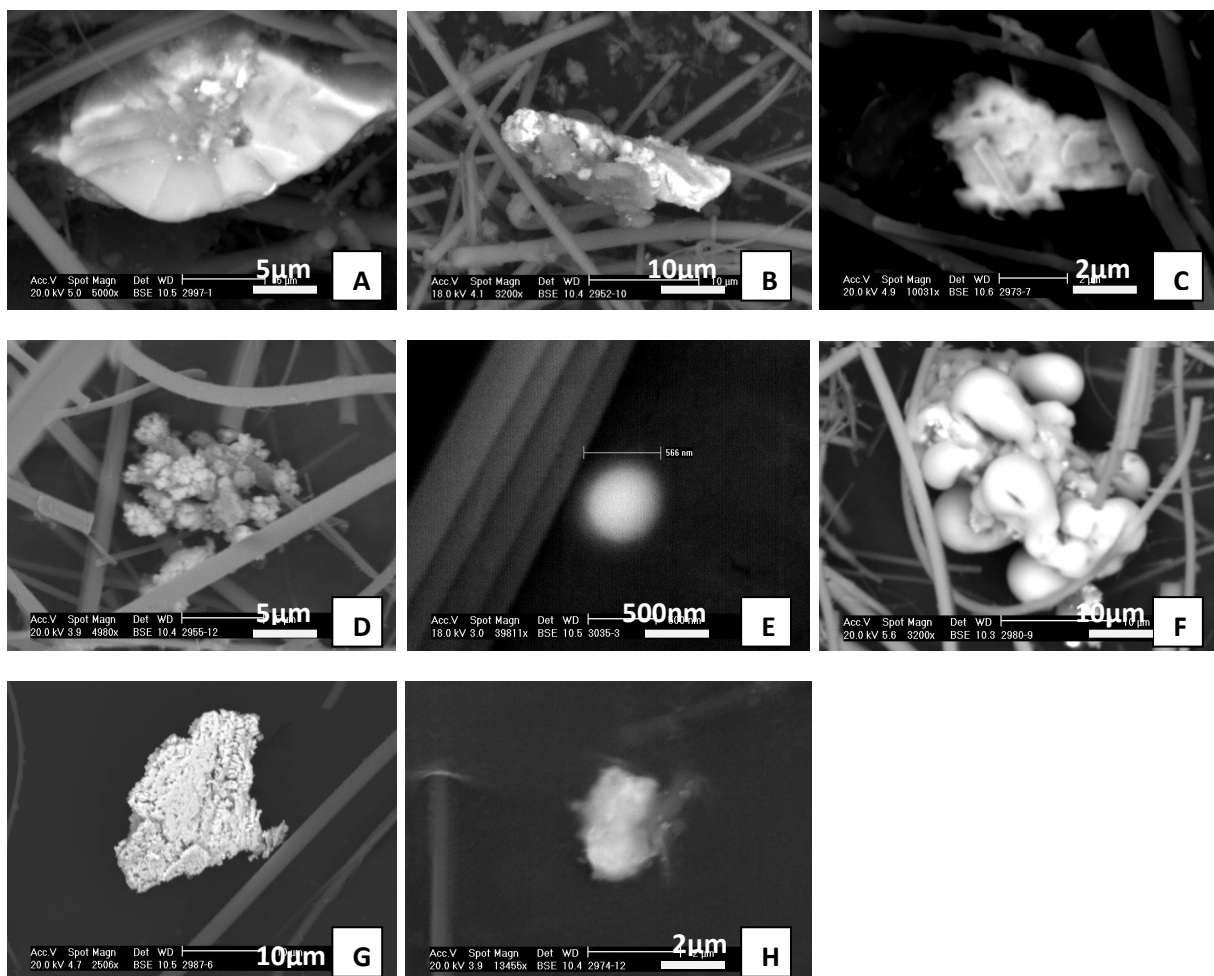


Figura 5.20. Partículas ricas en Cu: A) Calcopirita (CuFeS_2), B) Cu-S irregular, C) Cu metálico irregular, D) Cu metálico esférico, E) Cu metálico en forma de arborescencias, F) Cu-Zn en aglomerado de partículas semirredondas, G) Cu-Zn irregular con textura porosa, H) Cu-O irregular.

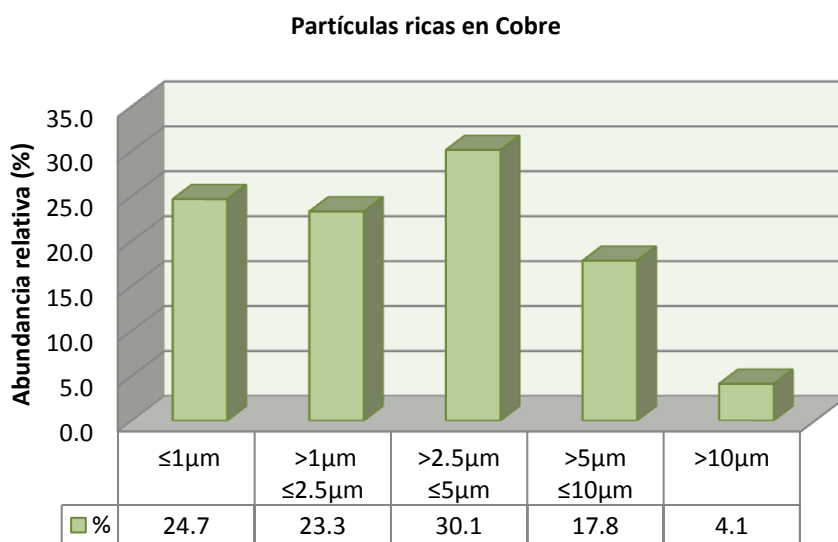


Figura 5.21. Distribución de tamaño de partículas ricas en Cobre.

5.2.2.6. Partículas ricas en Bario

Representan el 2.1 % del total de las partículas analizadas. Se observaron asociaciones con azufre y oxígeno, cuya fórmula describe la posible fase mineral; barita (BaSO_4), (**Figura 5.22A**) con morfología mineral (cristales prismáticos a tabulares y masas) e irregular (**Figura 5.22B**), así como óxidos de bario irregulares en su mayoría, indicando origen antropogénico debido a la relativa abundancia de las partículas en las muestras y en relación a actividades industriales, más fotomicrografías de partículas ricas en Ba se pueden observar en el **Apéndice L**. Además, como lo indica Campos (2005) la barita es la mena principal de bario que se utiliza en la fabricación de pigmentos blancos, pinturas, vidrieras, cerámicos, ladrilleras, balatas de sistemas de frenos, plásticos, entre otros. También fue identificada esta especie en otros lugares como Barcelona (Duarte, 2010) y ZMVM (Labrada, 2006). Salamanca cuenta con las fuentes anteriores al ser un sitio industrial y de servicios. De hecho en el 2006 las ladrilleras ya generaban 1.16 ton/a de PM_{10} (IEEG, 2007). Aunque en México el 5% lo consume la industria de pintura (industria de automóviles), sus características fisicoquímicas lo hacen de fácil dispersión en el ambiente (SE, 2012).

La mayoría de las partículas de Ba-S-O presentaron la distribución granulometría $\geq 2.5 \mu\text{m} \leq 5 \mu\text{m}$, indicativo de que sufre transformaciones en su morfología con respecto al tiempo de residencia en la atmósfera, ya que además pueden estar presentes por emisiones fugitivas de industrias del corredor industria del bajío del cual forma parte Salamanca como por ejemplo industrias maquiladoras y de autopartes, como las encontradas en Rumania atribuidas al desgaste de frenos y neumáticos (Magiera, 2011). Con respecto a la distribución de tamaños de partículas ricas en Ba se observa al intervalo $\geq 1 \mu\text{m} \leq 5 \mu\text{m}$ (**Figura 5.23**) como el más abundante con partículas de Ba-O principalmente.

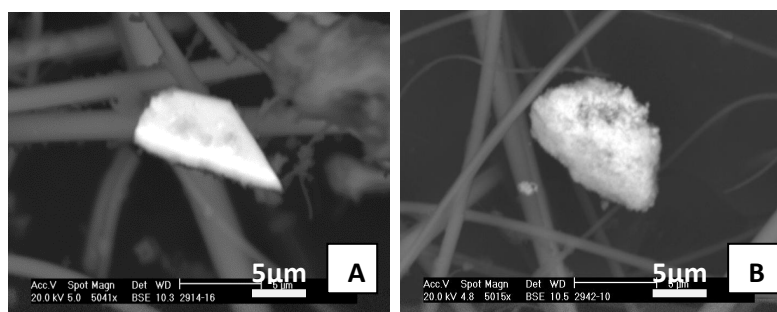


Figura 5.22. Fotomicrografías de partículas ricas en Bario: A) barita (BaSO_4), B) partícula de B-S-O irregular.

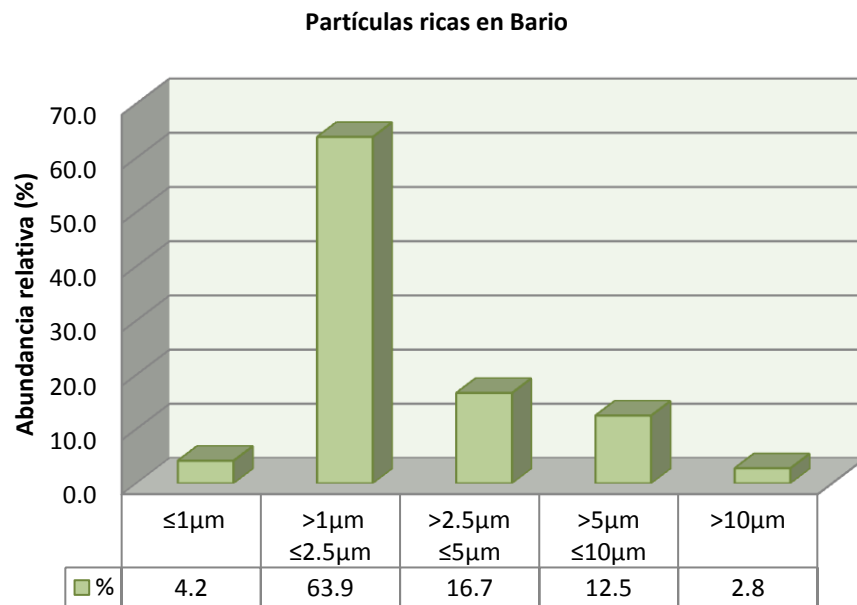


Figura 5.23. Distribución de tamaño de partículas ricas en Bario.

5.2.2.7. Partículas ricas en Titanio

Se identificaron partículas cuya composición química coincidió con el rutilo (TiO_2) (**Figura 5.24A**) con contornos definidos característicos de una fase mineral, también se identificaron óxidos de titanio irregulares (superficie porosa) (**Figura 5.24B**) con trazas de elementos como Fe-Mg-Cu-Si principalmente. Como antecedente se tiene partículas encontradas en Barcelona (Duarte, 2010) y ZMVM (Labrada, 2006), aunque en ZMVM su morfología es diferente pero su composición parecida, lo cual permite suponer que son de origen antropogénico (Otras fotomicrografías de partículas ricas en Ti se encuentran en el **Apéndice M**). En Salamanca se encuentran servicios de mantenimiento industrial (estructuras metálicas, pailera, pinturas, soldaduras especializadas, entre otras), que de hecho se encuentran en Morelos zona centro de la ciudad, a 2 km aproximadamente con respecto a las dos estaciones de monitoreo CR y DIF. Por lo anterior se infiere la posibilidad de que las partículas con estas características corresponden a la industria pailera, que como lo mencionó Gasca (2007) es consecuencia del uso de varillas con recubrimiento de titanio así como el uso de pinturas para autos que presentan en su composición concentraciones elevadas de titanio. Con base a la distribución granulométrica las partículas ricas en Ti presentan tamaños entre 1 µm y 5 µm principalmente (**Figura 5.25**).

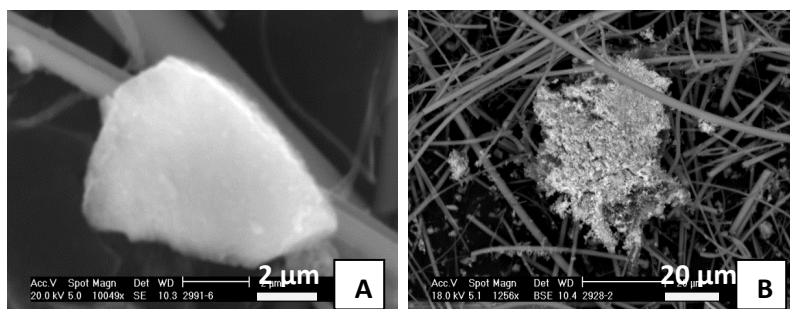


Figura 5.24. Fotomicrografías de partículas ricas en Titanio: A) Rutilo (TiO_2), B) partícula de Ti-O irregular.

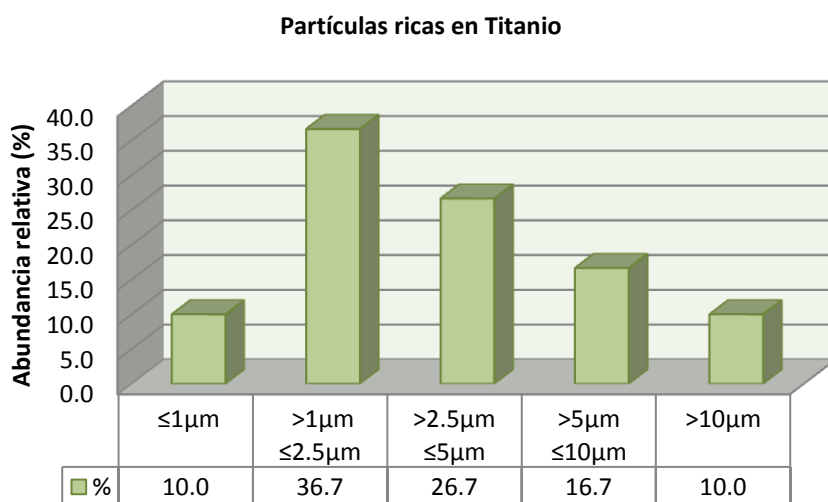


Figura 5.25. Distribución de tamaño de partículas ricas en Titanio.

5.2.2.8. Partículas ricas en Aluminio

Representaron el 1.3 % del total de partículas las cuales reportaron en el análisis morfo-químico; aluminio metálico (**Figura 5.26A**), óxidos de aluminio esferoidales (**Figura 5.26B**) e irregulares (**Figura 5.26C**), así como partículas de Al-Si-O (aluminosilicatos) con morfología esferoidal, aglomerados de partículas ultrafinas e irregulares (**Figura 5.26D**), con una distribución de tamaños concentrada en $\geq 1 \mu\text{m} \leq 5 \mu\text{m}$ (También observados en el **Apéndice N**). En términos generales las partículas de este metal son atribuidas a la industria de la construcción y metálica básica, por lo que su presencia en el aire ambiente se le asigna a fuentes antropogénicas. Con respecto a esto se menciona como posibles fuentes a cementeras ubicadas dentro del corredor del bajío (Celaya) que por emisiones fugitivas se hacen presentes en el aire ambiente de Salamanca, e industrias metal- mecánica y ladrilleras (Salamanca). Es importante mencionar que un óxido de aluminio existe en la naturaleza en forma de corindón y esmeril que junto con la sílice son importantes en la constitución de arcillas con un uso amplio en la producción de ladrillos, por ser material económico.

Como se observa en la **Figura 5.27**, las partículas ricas en aluminio son con tamaños entre $1 \mu\text{m}$ y $5 \mu\text{m}$ (54.6 %).

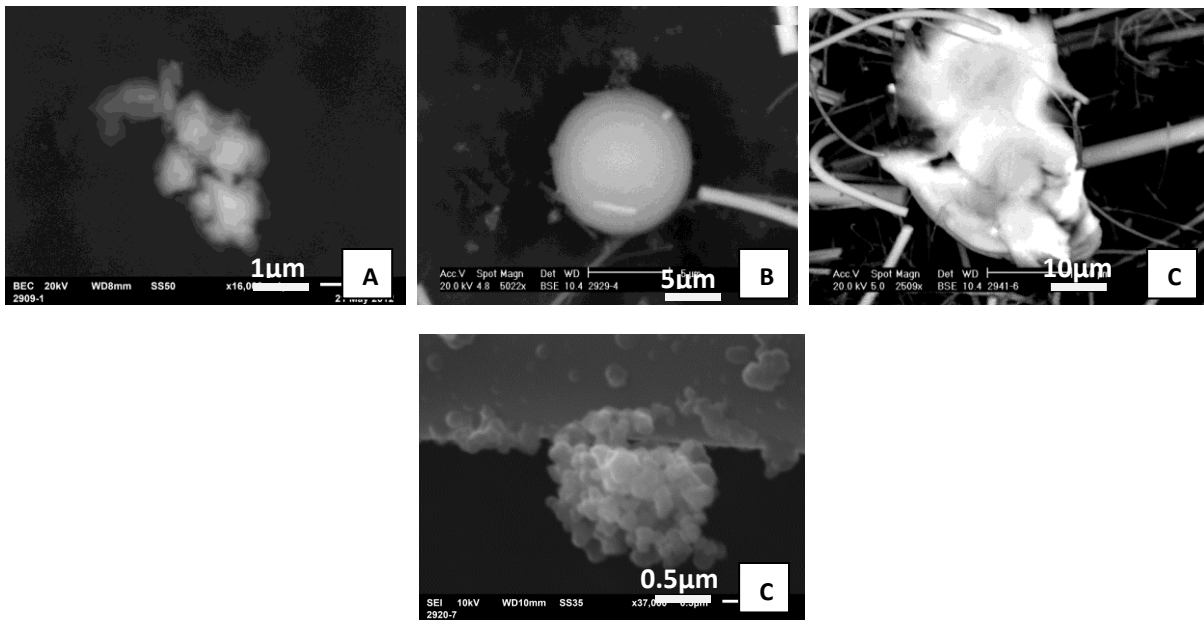


Figura 5.26. Fotomicrografías de partículas ricas en Aluminio: A) Al metálico, B) partícula de Al-O (óxidos de aluminio) esferoidal, C) partícula de Al-O (óxidos de aluminio) irregular, D) partícula de Al-Si-O aglomerado de partículas ultrafinas irregulares.

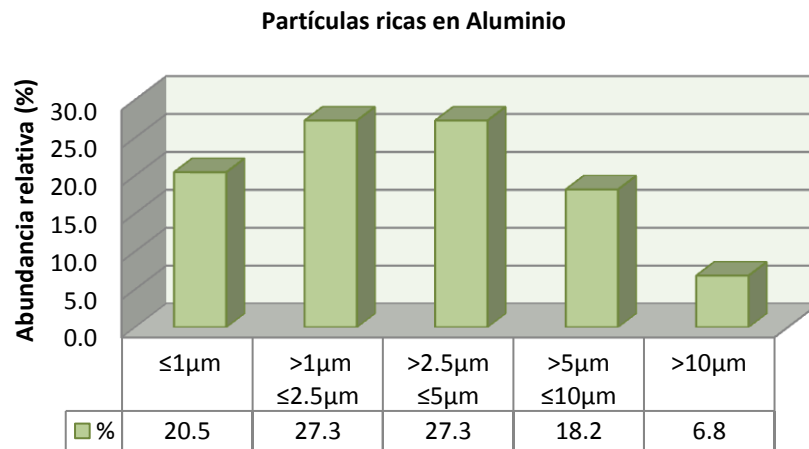


Figura 5.27. Distribución de tamaño de partículas ricas en Aluminio.

5.2.2.9. Partículas ricas en Plomo

Las partículas ricas en plomo representaron el 1.16 % del total de partículas analizadas. Estas partículas son de interés por contener un metal pesado considerado como tóxico al ocasionar daños a la salud humana. Las partículas se presentaron en forma de mineral galena (PbS) (**Figura 5.28A**), partículas de Pb-S irregulares (**Figura 5.28B**), plomo metálico (**Figura 5.28C**), óxidos de plomo con morfología esferoidal (**Figura 5.28D**), aglomerado de partículas esferoidales (**Figura 5.28E**) e irregular (**Figura 5.28F**), asociados a Zn- As -Ca-Mn, principalmente, muy probablemente en solución sólida (más partículas se observan en le **Apéndice O**). Partículas con morfología en agregados de plomo también fueron observadas en

Rumania como producto del uso de combustibles de tetraetilo de plomo como aditivo antidetonante (Olaru et al., 2012).

La proporción de la galena fue muy escasa dentro del grupo del plomo, donde la forma irregular predominó más en señal de origen antropogénico, como lo encontrado en Barcelona (Duarte, 2010) y ZMVM (Labrada, 2006). Según Graham (2005) esta fase tanto regular como irregular es mayormente encontrada en emisiones fugitivas de áreas de descarga de minerales o concentrados. Por la cercanía de Salamanca a zonas mineras como Guanajuato, se considera posible fuente de emisión debido a cambios en la dirección del aire NE-S identificadas en verano.

En lo mencionado por Zavala (2012) la morfología esferoidal, aglomerados esferoidales e irregulares de partículas de Pb-O se suelen observar en procesos de alta temperatura así como el uso de combustibles como petróleo residual, destilado o petróleo crudo, es por ello que la presencia de fuentes potenciales de origen industrial formulan la hipótesis de que el Pb en partículas suspendidas es de origen antropogénico por presentar procesos de alta temperatura como son la refinación de petróleo.

Es importante mencionar que Salamanca presenta un problema grave en cuanto a concentraciones por encima de la norma nacional e internacional de arsénico y plomo en su sistema acuífero urbano. Aunque no se ha determinado el origen de forma exacta, su presencia de fase libre en pozos y norias hace sospechar que el Pb pudiera ser de origen antropogénico, aunque su detección en pozos fuera del área en donde se ha detectado fase libre también permite suponer su origen natural. Con base a lo anterior y conociendo que las rutas de exposición del plomo son la inhalación y la ingestión de agua o alimentos contaminados, Berlín y col (2000) indican que en Salamanca se pueden tener rutas de exposición cruzada debido a la exposición laboral a la que están sujetos obreros de la refinería y de diferentes industrias que elaboran productos químicos.

Con respecto a la granulometría de las partículas ricas en plomo se puede observar en la que alrededor del 37.2 % presentaron rangos de tamaño $<1\ \mu\text{m}$ (**Figura 5.29**), específicamente la fase de óxidos de plomo con morfología irregular y esferoidal presentó una mayor abundancia.

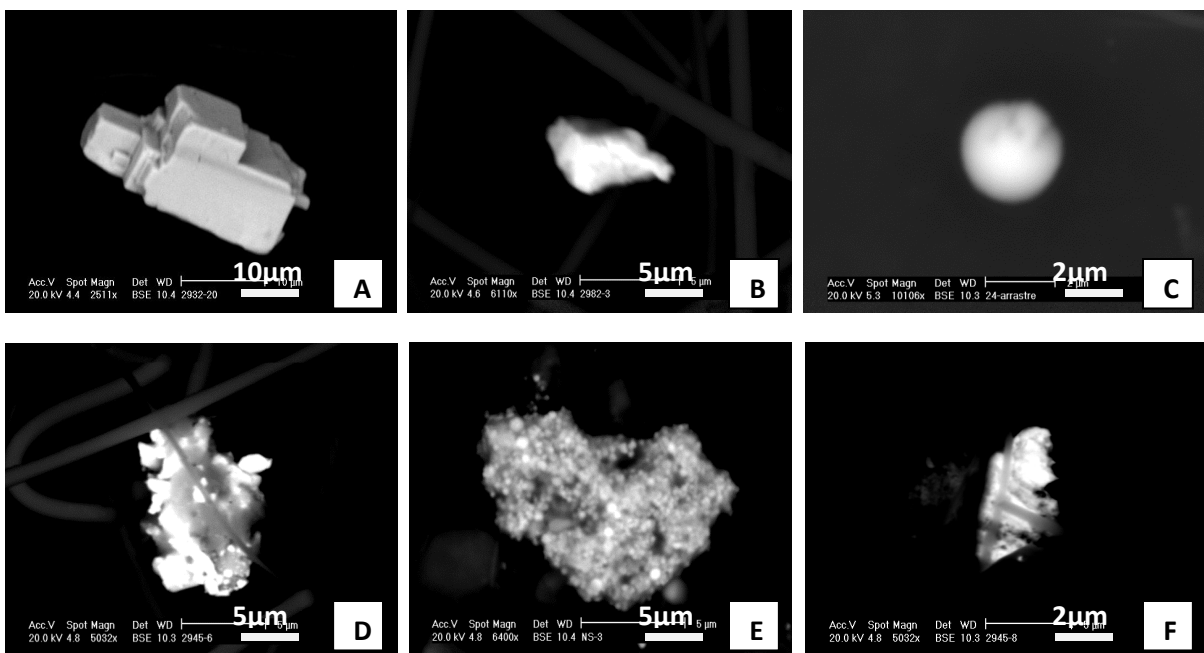


Figura 5.28. Fotomicrografías de partículas ricas en Plomo: A) partícula de la fase mineral galena (PbS), B) partícula de Pb-S con morfología irregular, C) óxido de plomo (Pb-O) esferoidal, D) óxido de plomo (Pb-O) irregular, E) aglomerado de partículas esferoidales e irregulares (Pb-O), F) plomo metálico.

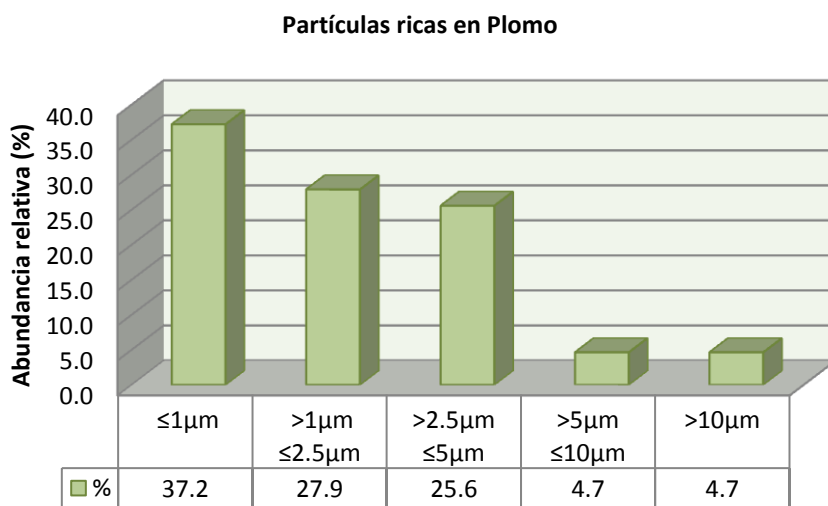


Figura 5.29. Distribución de tamaño de partículas ricas en Aluminio.

5.2.2.10. Partículas minoritarias (Ni, Zn, Cl, V, Au, Bi, Mn, W y Mg)

Se clasificaron como partículas minoritarias los grupos de partículas ricas en Ni (0.7 %), Zn (0.7 %), Cl (0.6 %), V (0.6 %), Au (0.3 %), Bi (0.1 %), Mn (0.1 %), W (0.1 %) y Mg (0.1 %). Cada grupo de partículas representó menos del 1% en el total global, tomándose este como criterio para clasificarlas como partículas minoritarias.

Partículas ricas en Níquel. El 0.7 % del total de partículas analizadas corresponden a partículas ricas en níquel con morfologías irregulares (**Figura 5.30A**), algunas con contornos definidos con trazas de V-Si-O principalmente, indicando origen antropogénico. El níquel es liberado a la atmósfera cuando se mina y por industrias que fabrican o usan níquel, aleaciones de níquel o compuestos de níquel. También es liberado a la atmósfera por plantas de energía que queman petróleo o carbón y por incineradores de basura (ATSDR, 2005). En cuanto a investigaciones de material particulado, se ha determinado que el níquel está presente en aleaciones de acero, colorantes y procesos de combustión por eso puede estar relacionado también a Zn (Duarte, 2010).

Partículas ricas en Zinc. Representaron el 0.67 % en abundancia con respecto al total de partículas. Con base en la composición estequiometría la fase mineral esfalerita o blenda (Zn,Fe)S con clivajes definidos se hizo presente (**Figura 5.30B**), coincidiendo con la morfología reportada para esta especie, se encontraron concentraciones de hierro en solución sólida. El origen de esta fase se atribuye principalmente a emisiones fugitivas generadas del transporte o almacenamiento de minerales hacia empresas que lo utilizan como materia prima (Labrada, 2006; USEPA, 1995). Se han identificado en otros estudios (Duarte, 2010) su morfología y clivajes para asociarlo a la fase esfalerita.

El estudio MEB-EDS arrojó partículas de Zn-Fe-S-O con morfología irregular, las cuales con base a lo indicado por Zavala (2012) se especifica que en operaciones de tostado de esfalerita se pueden formar fases como Zn-O y Zn-Fe-O. También se encontraron partículas con Zn asociadas a Cu y Cl de morfología irregular, por presentar cloro según lo propuesto por Moffet y col. (2008), la incineración de residuos municipales ha demostrado producir partículas de Pb, Zn y Cl, donde el cloro forma parte de plásticos y papel. De hecho el Zn está presente en una amplia gama de desechos electrónicos a causa de sus excelentes propiedades eléctricas, por lo que su presencia en la atmósfera se define como antropogénico.

Se identificaron partículas de óxidos de zinc sin una asociación definida, agregados de partículas con textura lisa e irregular (**Figura 5.30C**). Estudios anteriores en Querétaro (Gasca, 2007) y Barcelona (Duarte, 2010) describen que esta morfología es característica de partículas de procesos a elevadas temperaturas así como en la fabricación de pinturas y pigmentos. Además se identificaron partículas de Zn metálico (**Figura 5.30D**) posiblemente atribuido a galvanizado de acero.

Partículas ricas en Sodio. Las partículas ricas en Na representaron el 0.58 % del total analizado. De acuerdo a su composición química se encontraron partículas de Na-Cl con morfología de hábito cúbico característico del mineral halita (NaCl), de forma individual y en agregados, comúnmente llamado cloruro de sodio o sal (**Figura 5.30E**), ya identificadas en otros lugares como Torreón (Zavala, 2012) y Colima (Campos et al., 2011). También se encontraron partículas del mineral silvina (KCl) con ángulos y clivajes definidos (**Figura 5.30F**). Las fuentes de estos minerales son muy variadas, por lo que su presencia en el aire se puede derivar de múltiples fuentes. Por ejemplo la halita es ampliamente utilizada en la industria química como materia prima para la producción de cloro e hidróxido de sodio (NaOH) como subproducto, así como la producción de una gran diversidad de sales cloradas (Labrada, 2006). La silvina se utiliza principalmente en medicina y procesamiento de alimentos, se presenta en combinación con el cloruro de sodio. En general, se utilizan en la

mayoría de los rubros industriales como farmacéutica, procesamiento de metales, colorantes, textiles, curtidoras, huleras, alimentos, etc. (SE, 2006). La distribución granulométrica de estas partículas se encuentra en el intervalo $\geq 1 \mu\text{m} \leq 5 \mu\text{m}$, lo que indica que aunque conservan su morfología mineral son producto de actividades del hombre.

Partículas ricas en Vanadio. Representaron el 0.6 % de total de partículas analizadas. La morfología que presentaron en su totalidad fue irregular, indicio de ser de origen antropogénico, además de presentar asociación con Ni. La asociación de estos elementos V-Ni no se presenta en ninguna fase mineral, razón por la cual se atribuye a procesos meramente antropogénicos, y en efecto en estudios realizados a fuentes directas en Colima se observaron partículas resultantes de emisiones generadas por la quema de combustóleo con frecuencia en partículas menores a $2.5\mu\text{m}$ cuya composición es parecida a las presentadas en **Figura 5.30G** encontradas en Salamanca. Lo anterior indica que las partículas ricas en vanadio y níquel son usualmente asociadas a la combustión de combustóleo y coque de petróleo provenientes de termoeléctricas.

Partículas ricas en Oro. El oro metálico es utilizado en la industria y electrónica por su resistencia a la corrosión y Guanajuato se caracteriza por ser un productor de oro. Sin embargo el oro se ha utilizado como catalizador soportado en óxido de titanio en reacciones de desulfuración oxidativa (ODS) ya que en México se han restringido los contenidos máximos de azufre en las gasolinas y el diesel a menos de 50 ppm (NOM-086-SEMARNAT-2006). Esto implica el requerimiento para las refinerías de un ultra bajo contenido de azufre, donde la ODS es un complemento al proceso convencional de hidrodesulfuración (HDS) (Zanella et al., 2007). Al aumentar la demanda en catalizadores, aumentará la cantidad de catalizadores gastados que se descargarán como desechos sólidos en la industria de la refinación, y en consecuencia, el manejo de los mismos; y aunque se conoce que en la refinería de Salamanca se utilizan catalizadores de NiMo/ γ -alúmina (Alonso et al., 2008), en este tipo de partículas no fue posible encontrar su asociación. Se observaron partículas con morfología regular (contornos definidos) e irregular (**Figura 5.30G**).

Partículas ricas en Bismuto. Este grupo de partículas se presentó solo en un 0.1 % del total de partículas analizadas. Esta fase consiste en bismuto metálico (**Figura 5.30H**), observado también en ZMVM (Labrada, 2006), atribuido a actividades industriales, ya que el bismuto se utiliza en manufactura de aleaciones de bajo punto de fusión empleadas en soldaduras especiales y también tiene aplicaciones en la industria farmacéutica (ATSDR, 2005).

Partículas ricas en Manganeso. De este grupo solo se identificó el 0.1 % de las partículas analizadas. La principal fase mineral es la pirolusita (MnO_2), un óxido de manganeso en forma de fibras columnares radiadas, por lo que no coincide con lo observado naturalmente, por esta razón, se descarta su posible origen mineral. La morfología es irregular (**Figura 5.30I**) en forma oxidada y aunque sus contornos sean definidos su composición química no coincide con la fase mineral. Los compuestos de manganeso presentan variedad de aplicaciones industriales, por ejemplo; agente desecante o catalizador de pinturas y barnices, decolorante en la fabricación de vidrio, en pilas secas, como blanqueador para la decoloración de aceites y como agente oxidante en química analítica y preparativa (Labrada, 2006). Por las características que presenta Salamanca y la cercanía de las estaciones del muestreo de material

particulado a establecimientos de pinturas automotrices se consideran estas como la principal fuente de emisión.

Partículas ricas en Tungsteno. Es un grupo de partículas con abundancia del 0.12 % del total de partículas analizadas. Estas partículas se encuentran en forma metálica mostrando formas irregulares, lo cual indica un origen antropogénico; el tungsteno no se presenta de forma natural, sino que viene asociado químicamente a calcio en la forma mineral conocida como scheelita (CaWO_4) (Aragón, 2011). Las partículas analizadas no presentaron una composición parecida a la scheelita por lo que se considera tungsteno metálico (**Figura 5.30J**), muy parecidas a las identificadas en ZMVM (Labrada, 2006) y Rumania (Olaru et al., 2012) con formas irregulares, lugares donde existen industrias importantes del acero.

El tungsteno en el aire ambiente se atribuye a fuentes antropogénicas como puede ser la industria del acero, ya que utiliza este elemento para formar aleaciones de alta dureza, también está presente en la composición de las grandes maquinarias que se utilizan para pulir, cortar y moldear metales, por lo que el desprendimiento de partículas finas por desgaste es muy factible (Duarte, 2010).

Partículas ricas en Magnesio. Representaron el 0.1 % del total de partículas analizadas. Fueron las de mayor escasez en el aire de Salamanca. Solo tres partículas se identificaron sulfatos de magnesio asociados con V-Ni en partículas irregulares (**Figura 5.30K**) con tamaños menores a $1\mu\text{m}$. Se han encontrado estas partículas en Barcelona (Duarte, 2010) con morfología regular e irregular (como óxidos de magnesio) y asociados a Fe, As y Cu. Con lo cual se indica que el magnesio es utilizado en la industria química, construcción y automotriz (aleaciones de magnesio empleadas en componentes de llantas).

El complemento en fotomicrografías del grupo de partículas minoritarias se encuentra en el **Apéndice P**.

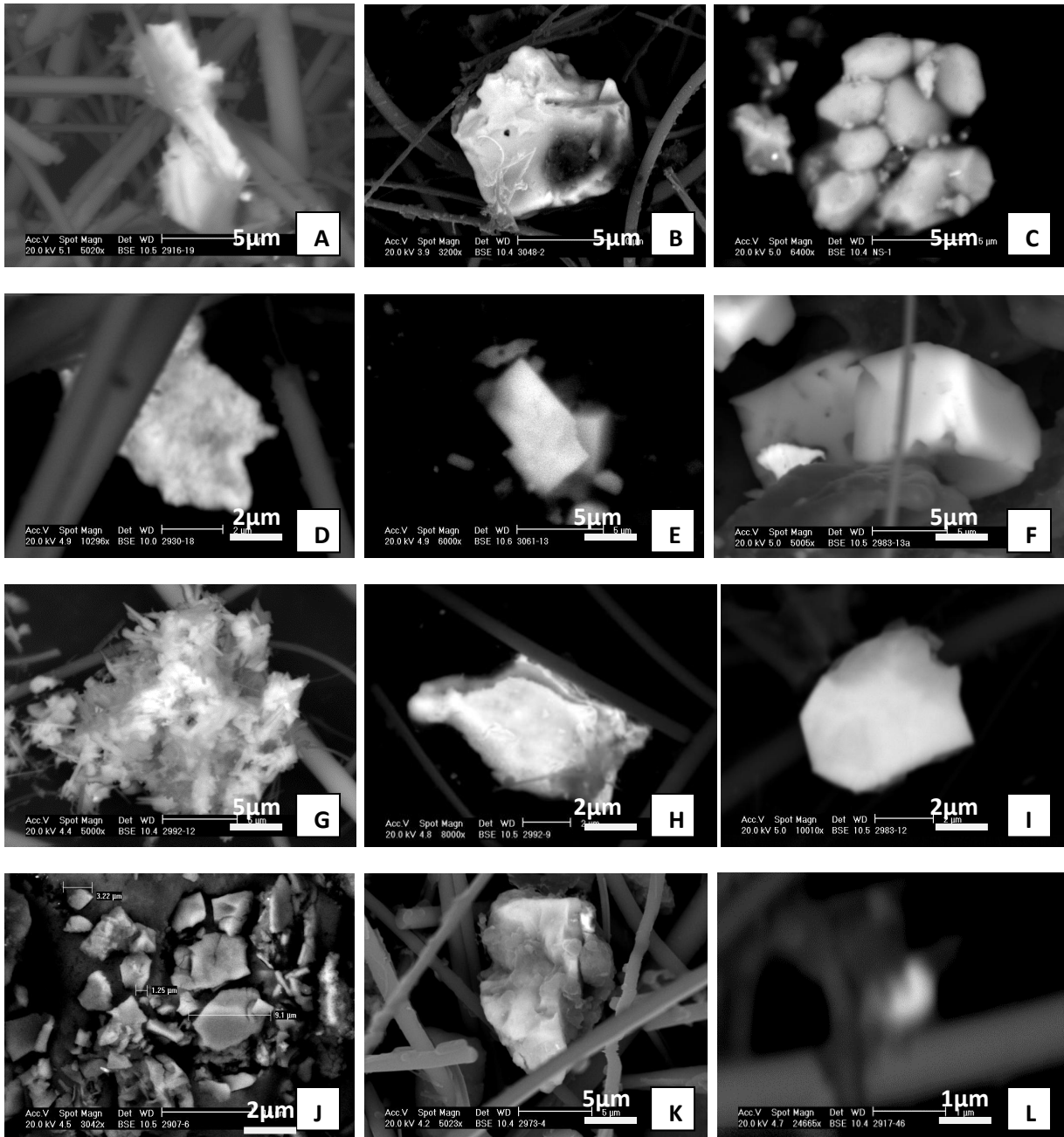


Figura 5.30. Fotomicrografías de partículas minoritarias: A) partícula de Ni irregular, B) esfalerita (Zn,Fe), C) Zn-O agregado de partículas irregulares, D) Zn metálico irregular, E) Halita (NaCl), F) Silvina (KCl), G) agregado de partícula rica en V-Ni, H) partículas ricas en Au morfología regular e irregular, I) Bi metálico irregular, J) Mn con morfología irregular y superficie lisa, K) W metálico, L) Mg-sulfato irregular.

5.2.2.11. Partículas biológicas (material orgánico)

La abundancia de partículas biológicas se incluyó en el porcentaje de partículas de carbono, sin embargo se mencionan en este apartado por la variedad que se observó. Según la Secretaría de Salud el 35 % de la población mexicana muestra hipersensibilidad al contacto de partículas de polen. Un polen está constituido por la exina e intina (en esta cubierta existe un poro que puede ser más o menos visible), en su interior se encuentra la célula vegetativa que contiene un núcleo y los gametos masculinos (Trigo-Pérez et al., 2007).

El aerosol biogénico (polen, esporas, fragmentos de plantas, etc) se caracteriza por presentar elementos como C, P, K y Si principalmente. Shripad y Caulton (2009) encontraron en un análisis de la exina o pared de diversos pólenes productos de combustión como el diesel y otras partículas de origen inorgánico como Al, Si y S en polen *fraxinus*.

En México los pólenes más frecuentes son los de *Fraxinus*, *Cupressaceae*, y *Alnus*, con alta alergenicidad, así como *Liquidambar*, *Eucaliptos*, *Pinus* y *Casuarina*, con baja alergenicidad (Shripad y Caulton (2009).

Cada especie de planta produce granos de polen específicos en su forma, tamaño, color, estructura, simetría, polaridad, sistema de apertura y propiedades químicas. Sin embargo, la morfología del grano de polen es característica de cada especie. Las partículas de polen inidentificadas en este estudio se clasificaron tomando como referencia principalmente el catalogo proporcionado por el Instituto Nacional de Ecología (INE, 2011).

Los pólenes identificados son: *malvaceae* (familia) (**Figura 5.31A**) característico de las malvas, plantas que se distinguen por su flor como atractivo principal; *sphraeraleca* (género) *malvaceae* (familia) (**Figura 5.31B**) son plantas con flores; *Helianthus annuus* (especie) *asteraceae* (familia) (**Figura 5.31C**) llamado comúnmente girasol y utilizada para aceites y semillas; *olea* (género) *oleaceae* (familia) (**Figura 5.31D**) comúnmente llamado olivo; *fraxinus* (género) *oleaceae* (familia) (**Figura 5.31E**) conocidos como fresnos, es uno de los aeroalérgenos que causan la polinosis en México y son los más abundantes en el Distrito Federal; *Cupressaceae* (familia) (**Figura 5.31F**) son árboles o arbustos con madera y follaje muchas veces aromático y muy utilizados por su madera (Forcone et al., 2012); *pinus* (genero) *pinaceae* (familia) (**Figura 5.31G**) comúnmente llamados pinos y *Quercus* (género) *fagaceae* (familia) (**Figura 5.31H**) designa al roble y encinos (Shripad y Caulton, 2009).

La cubierta vegetal del estado de Guanajuato ha sido alterada en su mayor parte, donde es común observar grandes cambios en su fisonomía y estructura, básicamente por la presencia de matorrales o pastizales secundarios. Las cinco principales formaciones vegetales registradas son; bosque de encino, bosque de coníferas (*pinus* y *juniperus*), bosque tropical caducifolio y matorral subtropical, matorral xerófilo (*crasicausale*, *submontano* y *micrófilo*) y pastizal. Además se registran pequeños escaves de bosque mesófilo de montaña, vegetación acuática y subacuática, así como bosque de galería (Carranza, 2001).

Dentro de esta clasificación se introducen las partículas llamadas brochosomas ya encontradas en Colima (Campos et al., 2009) y Valle de Toluca (Reyes et al., 2009) como resultado de la quema de biomasa. Las actividades agrícolas como la quema de la caña de azúcar o esquilmos (como ocurre en Salamanca), ocasionan el desprendimiento de biomasa y un tipo particular de

esta corresponde a brochosomas (**Figura 5.31I**) producidos por grillos (Cicadelliae), que consisten en partículas esféricas de morfología muy peculiar, ya que las esferas están conformadas por una red de hexágonos y pentágonos con tamaños menores a 0.5 μm , el término brochosoma se deriva de las raíces brocho (retícula) y soma (cuerpo), donde su apariencia exhibe una red estructural parecida a balones de fútbol (Aragón, 2011). El complemento en fotomicrografías de partículas biológicas se encuentra en el **Apéndice Q**.

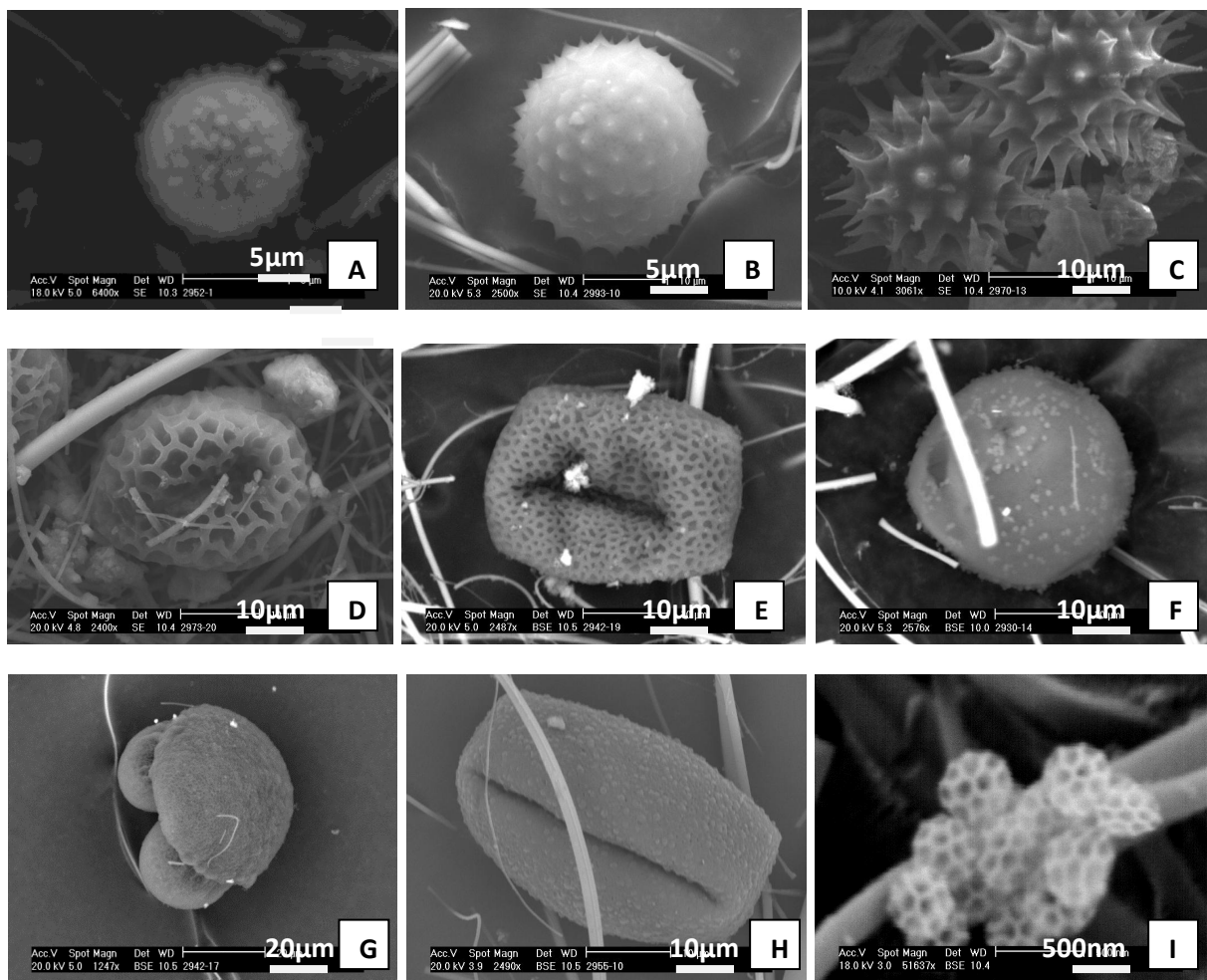


Figura 5.31. Fotomicrografías de partículas biológicas (polen): A) *malvaceae* (familia), B) *sphaeraleca* (género) *malvaceae* (familia), C) *helianthus annuus* (especie) *asteraceae* (familia), D) *olea europea* (especie) *oleaceae* (familia), E) *fraxinus* (género) *oleaceae* (familia), F) *cupressaceae* (familia), G) *pinus* (género) *pinaceae* (familia) y (H) *quercus* (género) *fagaceae* (familia), I) Brochosoma.

5.2.3. Caracterización mediante microscopia electrónica de transmisión

La microscopia electrónica de transmisión permite ampliar la capacidad de resolución, lográndose observar partículas del orden de nanómetros. Además, permite conocer la composición de las partículas mediante la espectrometría de dispersión de rayos-X (EDS). Incluso el potencial de la técnica radica en que es posible determinar la estructura cristalina de una fase, mediante un patrón de difracción de electrones, lo cual es imposible con MEB. En este estudio se empleó la microscopia electrónica de transmisión para observar el material particulado del orden de nanómetros que conforma el material suspendido de dos muestras, consideradas las de mayor concentración de $PM_{2.5}$ recolectado de la ciudad de Salamanca.

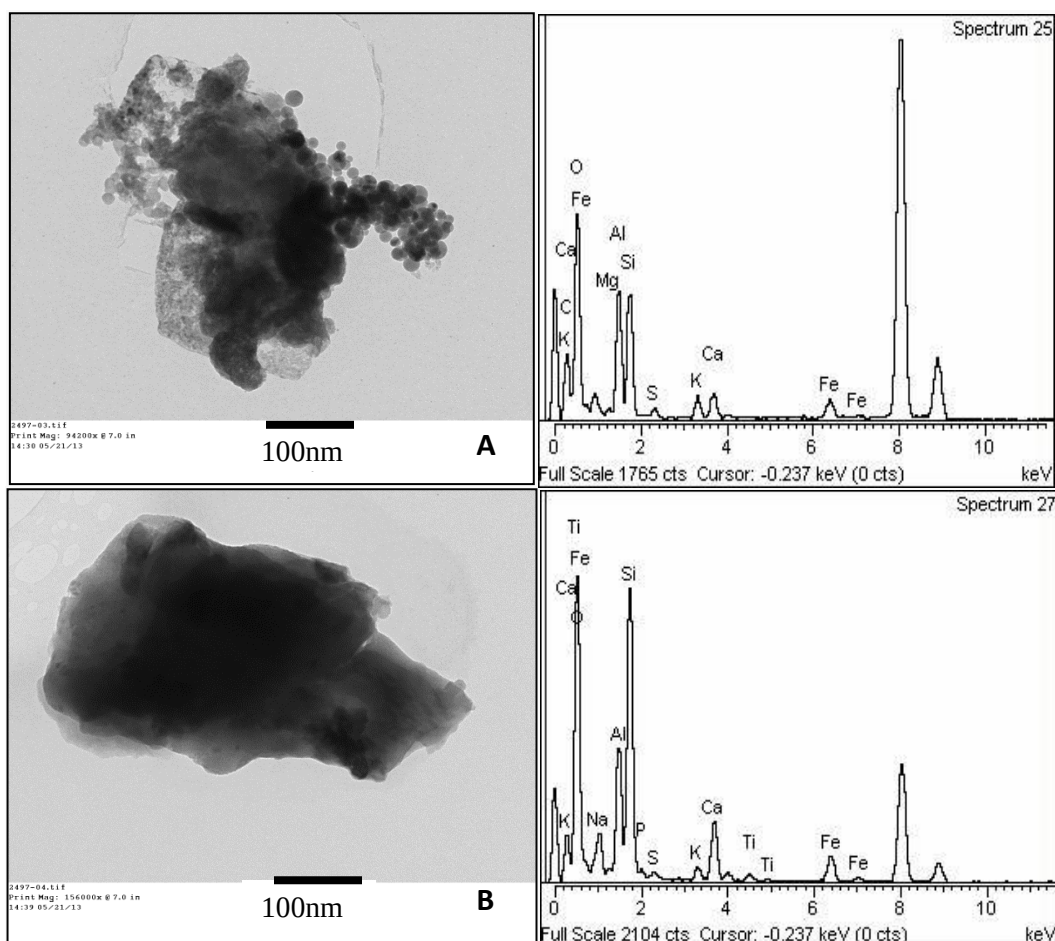
5.2.3.1. Partículas analizadas

Partículas ricas en Silicio. Se observaron silicatos de Ca, Al y Fe comúnmente llamados sorosilicatos asociados a una variedad de elementos en menor proporción como K-Mg-S-O. De acuerdo a su análisis químico concuerda con la fase epidota ($Ca_2FeAl_2(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$) (**Figura 5.32A**), con una morfología variada en aglomerados esferoidales ($<77nm$) e irregular. Estas partículas también fueron encontradas durante el análisis por MEB, lo cual confirma su posible existencia en el aire ambiente. Es importante mencionar que aunque la partícula es irregular el análisis químico de la partícula fue uniforme. Por otra parte se identificaron feldespatos ricos en Al-O-Ca-Na ($<100 nm$) con trazas de Fe-P-Ti-K-S, de los cuales su análisis químico concuerda con las fases determinadas ya anteriormente como la anortita ($CaAl_2Si_2O_8$) y albita ($NaAlSi_3O_8$) (**Figura 5.32B**), este tipo de partículas son comunes en la atmósfera a causa de que los feldespatos constituyen un 60 % de volumen en la corteza terrestre. Es importante destacar que se utilizó esta técnica principalmente para determinar las partículas contaminantes que podrían estar asociadas a ladrilleras, ya que como se observó en el análisis por MEB las partículas ricas en Silicio son las que más abundan, adicionado a esto en su mayoría con morfología irregular, lo que atribuye a un origen antropogénico.

Partículas ricas en Hierro. Se observaron partículas de hierro metálico (**Figura 5.32C**) en tamaños inferiores a los 100nm en forma de aglomerados irregulares, indicativo de ser partículas antropogénicas. Como ya se mencionó anteriormente la presencia de esta fase se asocia a emisiones generadas por desgaste de partes metálicas, principalmente de frenos, señalado en vehículos de carga pesada (Labrada, 2006).

Partículas ricas en Carbono. Se observaron partículas de carbono elemental antropogénico, con morfología de aglomerado de partículas ultrafinas ($<100 nm$) (**Figura 5.32D**). El origen de estas partículas se debe a procesos de combustión de carbón, así como de emisiones vehiculares (Labrada, 2006). La exposición a este tipo de partículas resulta en daños a la salud, además, la composición química es muy importante ya que este tipo de partículas pueden contener compuestos carcinógenos por ejemplo en el caso de las emisiones vehiculares los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), están unidos a partículas de hollín (Fernández-Camacho et al., 2010).

Partículas ricas en Plomo. Se observaron partículas de óxidos de plomo con morfología esferoidal e irregular, de origen antropogénico con tamaños ultrafinos (**Figura 5.32E**). La morfología esférica indica la fundición de minerales sulfurosos en condiciones oxidantes (Aragón ,1999). Es importante señalar que las fases minerales presentes en el aire cuya abundancia se debe a procesos como molienda, trituración, transporte y/o almacenamiento, se clasifican como fases antropogénicas por su elevada concentración en el aire, como por ejemplo los óxidos de plomo.



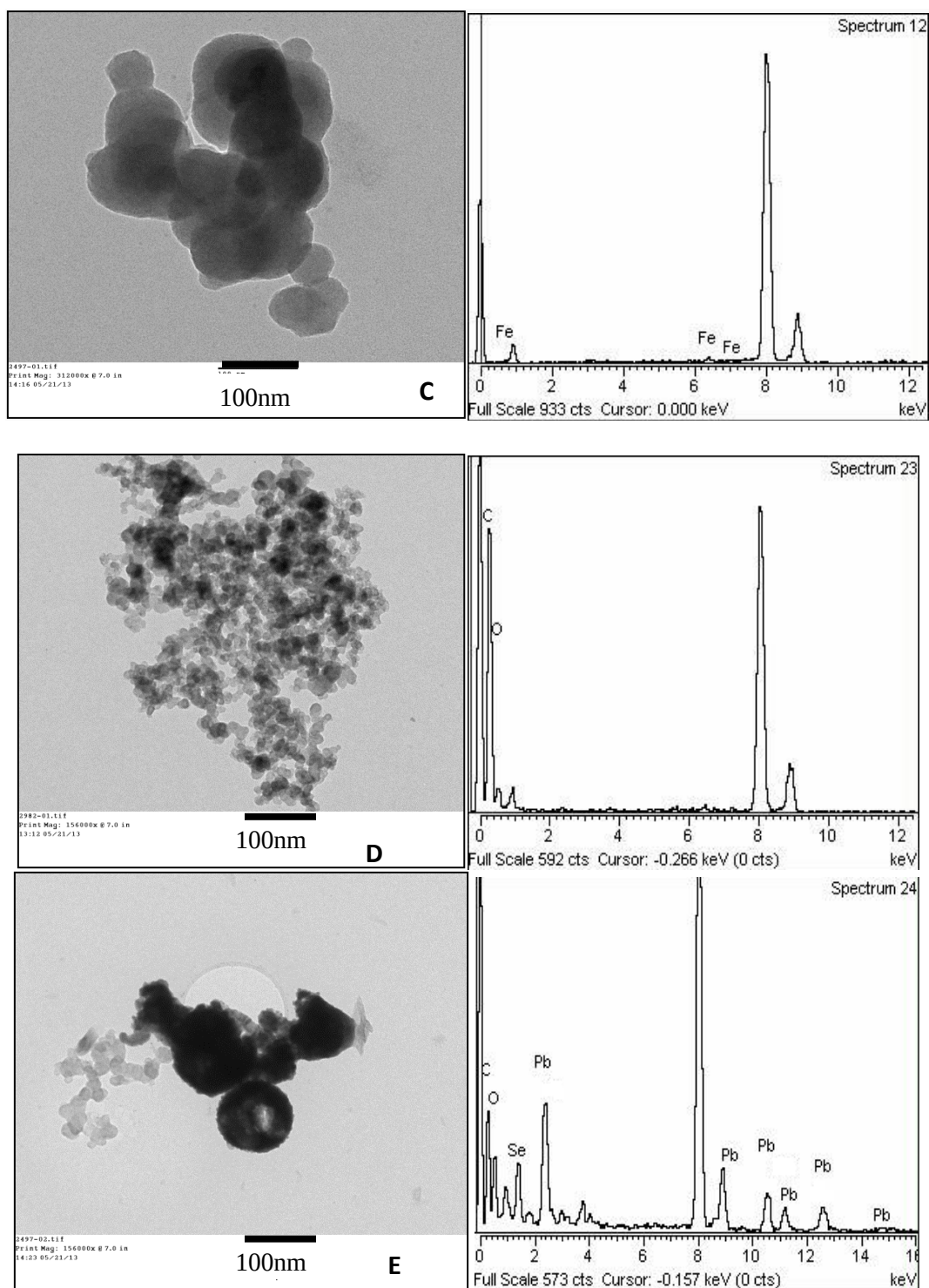


Figura 5.32. Fotomicrografías y espectros de partículas analizadas mediante MET: A) Partícula rica en Si-Ca-Al-Fe-O asociada a K-Mg-S, fase posible: epidota ($\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$). B) Partícula rica en Si-Al-O-Ca-Na asociada a Fe-P-Ti-K-S, fase posible: anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). C) Partículas ricas en hierro metálico con morfología irregular. D) Partícula de carbono como aglomerado de partículas ultra-finas esferoidales e irregulares. E) Partículas ricas en Pb-O con morfología esferoidal e irregular.

Con lo anterior se observa que los resultados obtenidos por el microscopio electrónico de barrido donde destacan en abundancia las partículas ricas en silicio, carbono y hierro. Lo cual nos indica que las fuentes de emisión que están impactando fuertemente la ciudad salamantina son la combustión de derivados de petróleo, re suspensión de suelo, producción de ladrillos artesanales, entre otros.

La sinergia de las técnicas de microscopia electrónica de transmisión y espectrometría EDS da las bases adecuadas para caracterizar el aerosol ultra fino, es un tema que va tomando fuerza día con día. Ya que el material ultra fino no está debidamente cuantificado en términos de $PM_{2.5}$ y PM_{10} , por ello, la necesidad de regularlo es un tema de interés y de discusión (Utsunomiya et al., 2004; Fernández- Camacho et al., 2010).

5.2.3.2. Identificación de fases empleando el patrón de difracción de electrones

Sólo de tres partículas de las muestras $PM_{2.5}$ fue posible extraer el patrón de difracción de electrones, a causa de que las partículas presentaban un grosor considerable y el equipo usado (JEOL JSM-6610LV) sólo cuenta con un voltaje de aceleración de hasta 120 KV lo cual dificultó la obtención del patrón de electrones. No obstante, la información obtenida se analizó a detalle.

➤ *Identificación de un aluminosilicato de potasio y aluminio*

El patrón de difracción de electrones de la **Figura 5.33** muestra anillos, por tanto, su origen se liga a un poli-cristal (que forma los anillos). Del patrón de difracción se midieron los radios R_x de los anillos y mediante la ecuación $\lambda L = R_x dx$ se obtienen las distancias interplanares “d” mostradas en la **Tabla 5.1**. Para realizar la comparación se calculan los valores de R, mediante las distancias interplanares, o bien empleando el ángulo 2θ de una fase posible; éstos datos provienen de las tarjetas JCPDS. El patrón de difracción fue obtenido a: $V= 100$ KV y $L= 80$ cm. Donde $\lambda=0.039$ Å, es la longitud de onda correspondiente al voltaje de aceleración.

En este caso el análisis EDS realizado a la partícula arrojó la siguiente información de mayor a menor abundancia Si-O-Al-K-Fe-Na-Mg-Ca-S, por tanto se buscó una fase mineral que presentara estos elementos. Se realizó la comparación con fases detectadas por MEB, cuarzo: SiO_2 , anortita: $CaAl_2Si_2O_8$, epidota: $Ca_2(Al,Fe)_3(Si_2O_7)(SiO_4)(OH)_2$ trikalsilita: $(K,Na)AlSiO_4$, moscovita: $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$, ortoclase: $KAlSi_3O_8$, por mencionar algunas. De las cuales la que tuvo mayor correlación con los parámetros de la tarjeta de difracción fue la Moscovita (tarjeta JCPD 07-0042). Esta fase presenta un sistema hexagonal, con los parámetros de red:

$$a = 5.203 \text{ Å} \quad c=29.988 \text{ Å}$$

Los valores de R medidos se compararon con los valores teóricos de R calculados con base a la información de la tarjeta de difracción JCPD. El cálculo de R teórico se realizó con las distancias interplanares correspondientes a la fase de la moscovita. La comparación de radios se muestra en la **Tabla 5.1**.

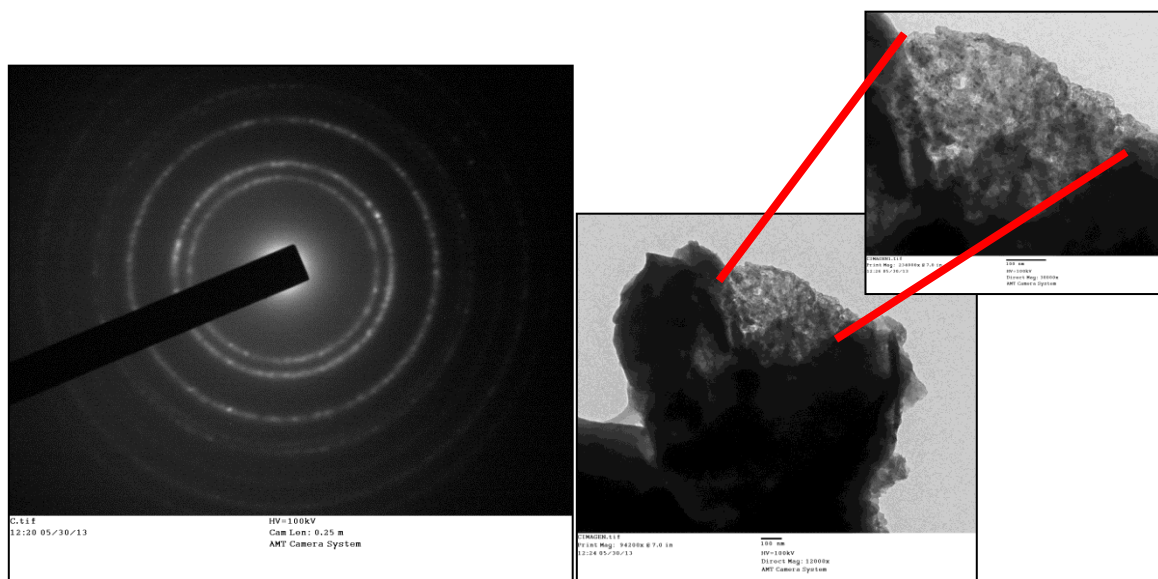


Figura 5.33. Patrón de difracción de electrones y fotomicrografía correspondiente a una fase de moscovita: $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

Tabla 5.1 Identificación de planos a partir de los radios medidos en el patrón de anillos de una red recíproca por comparación con la fase moscovita.

Patrón de difracción de e-		Tarjeta de difracción:					
R medida (cm)	d cal. (Å)	2θ	θ	R calculada (cm)	d (Å)	plano	Intensidad (%)
0.9	3.466	26.763	13.381	0.936	3.330	0,0,9	100
1.1	2.836	31.008	15.504	1.081	2.883	1,0,8	16
1.9	1.642	56.151	28.075	1.904	1.638	2,1,5	4
2.1	1.485	61.761	30.880	2.077	1.501	3,0,0	12

➤ Identificación de una fase cristalina de Si-O

Este tipo de partículas si se analizaron mediante MEB-EDS. El patrón de difracción se muestra en la **Figura 5.34**. El cual indica haber sido obtenido de un mono-cristal, con él se obtuvo los valores requeridos para obtener el patrón de la red recíproca en CaRIne Crystallography 3.1: $R_1 = 1.8$ cm, $R_2 = 2.8$ cm y Ángulo entre R_1 y R_2 , $\delta = 42^\circ$. El patrón de difracción fue obtenido a: $V = 100$ KV y $L = 80$ cm

Donde $\lambda = 0.039$ Å, es la longitud de onda correspondiente al voltaje de aceleración. Con lo anterior y mediante $\lambda L = R_X d_X$ se obtienen las distancias interplanares: $d_1 = 1.733$ Å y $d_2 = 1.114$ Å. Empleando el análisis EDS de la partícula que mostraba Si-O-Al con trazas de Mg-K-Ca-Na-Fe-Ti, se realizó una búsqueda de fases obteniéndose que la fase cuarzo (SiO_2) se adapta adecuadamente.

Esta fase presenta un sistema hexagonal, con los siguientes parámetros de red, obtenidos de la tarjeta de difracción JCPD 46-1045:

$$a = 4.91344 \text{ \AA} \quad c = 5.40524 \text{ \AA}$$

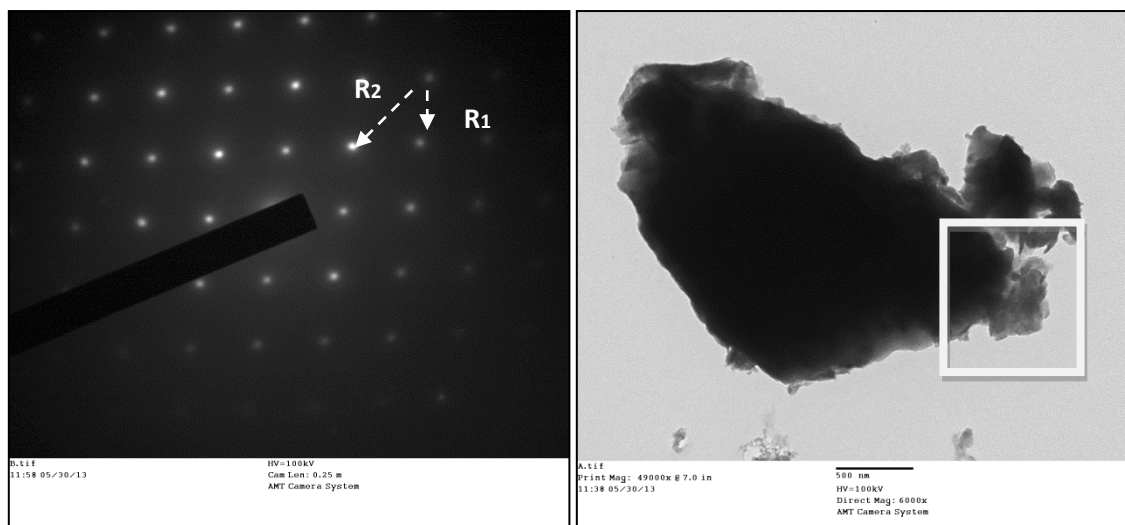


Figura 5.34. Patrón de difracción de electrones y fotomicrografía (recuadro en línea blanca) seleccionada para obtener el patrón de electrones correspondiente a una fase de cuarzo (SiO_2) analizada por TEM.

Para obtener el patrón de la red recíproca se determinó con base a CaRIne una serie de ejes zonales que bajo las condiciones de operación reproducen los valores de R_1 , R_2 y δ (**Tabla 5.2**). En este patrón de difracción con el eje zonal $[1\ 2\ -1]$, los planos $[2\ 0\ 2]$ y $[0\ 2\ 4]$ con un ángulo de 42.88° y entre los planos $[0\ 2\ 4]$ y $[-1\ 2\ 1]$ con un ángulo de 39.47° , se puede observar que ambos ángulos son muy cercanos al medido en el patrón de difracción con un error pequeño de 8.0% . Los demás planos mostrados pueden corresponder a átomos acomodados de tal forma que generan planos adicionales. Por lo tanto es importante mencionar que los elementos como el Al-Mg-K-Ca-Na-Fe-Ti que se encuentran como traza según el EDS podría ser indicio de una posible solución sólida, con características similares de los aluminosilicatos.

Tabla 5.2. Identificación de posibles ejes zonales relacionados a la red recíproca de Cuarzo (SiO_2). El porcentaje de error muestra la diferencia entre las distancias interplanares y ángulos medidos contra los calculados por el programa CaRIne crystallography.

(hkl)#1	(hkl)#2	d _{hkl1}	d _{hkl2}	ángulo($^\circ$)	Error(%)	Eje zonal
2,-2,-2	4,-1,-2	1.67	1.08	41.68	7.2	1,-2,3
2,-2,2	1,-4,2	1.67	1.08	41.68	7.2	-2,1,3
2,0,-2	1,-3,-2	1.67	1.08	41.68	7.2	3,1,3
0,2,2	2,0,4	1.67	1.14	42.88	8.0	2,1,-1
<u>2,0,2</u>	<u>0,2,4</u>	<u>1.67</u>	<u>1.14</u>	<u>42.88</u>	<u>8.0</u>	<u>1,2,-1</u>
2,-2,2	2,0,4	1.67	1.14	42.88	8.0	2,1,-1
2,0,-2	0,2,-4	1.67	1.14	42.88	8.0	1,2,1
2,0,2	2,-2,4	1.67	1.14	42.88	8.0	-1,1,1
2,-2,-2	2,0,-4	1.67	1.14	42.88	8.0	2,1,1
0,1,3	3,0,3	1.66	1.11	43.72	8.4	1,3,-1

1,0,3	0,3,3	1.66	1.11	43.72	8.4	3,1,-1
1,-1,3	3,0,3	1.66	1.11	43.72	8.4	-1,2,1
1,0,-3	3,-3,-3	1.66	1.11	43.72	8.4	3,2,1
1,-2,-2	4,-3,-2	1.82	1.08	40.73	10.8	2,6,-5
2,-1,2	3,-4,2	1.82	1.08	40.73	10.8	6,2,-5
2,-1,-2	3,-4,-2	1.82	1.08	40.73	10.8	6,2,5
1,1,-2	4,-1,-2	1.82	1.08	40.73	10.8	4,6,5
0,1,3	1,3,2	1.66	1.08	44.3	12.7	7,-3,1
1,0,-3	4,-1,-2	1.66	1.08	44.3	12.7	3,10,-1
1,0,-3	3,-1,-2	1.66	1.08	44.3	12.7	-3,7,1

5.3. Análisis estadístico (ACP): identificación de posibles fuentes de emisión

Tomando como base los EDS de cada partícula analizada mediante microscopia electrónica de barrido y descartando los elementos que se encontraron en muy pequeñas concentraciones (con la finalidad de eliminar interferencias), fue posible obtener las correlaciones entre elementos presentes en el aire de Salamanca Gto., por lo tanto el ACP se utilizó para confirmar asociaciones ya encontradas e identificar posibles asociaciones de elementos de partículas primarias y secundarias, y con ello determinar las fuentes (factores) de emisión. Éste análisis consideró el método del porcentaje acumulado de la variación total, donde usualmente se usa un porcentaje acumulado de 80 %, es decir, buscar un número determinado que expliquen un 80 % de la dispersión de los datos, en este caso se cumple al tomar en cuenta 6 factores (**Tabla 5.3**).

Tabla 5.3. Porcentaje de contribución de las variables del $PM_{2.5}$ en ACP tras rotación Varimax.

	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Variabilidad (%)	24.025	17.143	15.561	14.450	12.854	11.751
% acumulado	30.127	61.875	69.634	73.377	76.969	86.552

Las combinaciones lineales permitieron definir la contribución de cada uno de los factores de emisión. La **Tabla 5.4** permite explicar la contribución de los 26 componentes utilizados en el ACP, con base al porcentaje de contribución de las variables (los valores en negritas son los compuestos más representativos de cada factor).

Tabla 5.4. Contribución de las variables (%) a cada factor principal tras rotación varimax.

	Factor Procesos de combustión	Factor Industria ladrillera y construcción	Factor Industria del hierro y acero	Factor Desgaste mecánico	Factor Pigmentos y colorantes	Factor Industria química
Fe	1.979	0.209	16.136	4.456	0.000	4.054
Cr	1.704	0.306	11.788	2.436	0.005	1.389
Ni	14.650	0.222	5.171	0.319	0.002	0.428
Si	0.061	30.458	16.843	3.946	0.025	0.115
O	1.832	36.844	24.011	2.487	17.200	1.396
Cu	0.033	0.247	1.873	29.882	0.001	0.133
Mn	0.177	0.588	0.192	0.026	25.326	0.005
Al	0.307	8.753	11.479	2.713	2.091	0.002
C	41.836	0.652	0.112	2.009	0.203	0.363
S	9.097	2.410	0.517	2.164	0.017	1.401
Ca	1.006	5.105	3.934	2.712	0.569	1.138
Cl	1.419	0.064	0.252	2.865	0.006	31.126
F	1.827	0.043	2.396	1.133	0.273	0.338
Ti	0.594	3.734	0.085	3.301	0.267	1.031
Mg	0.523	1.612	1.273	0.190	5.665	0.078
Na	5.032	0.458	0.102	0.231	0.003	30.931
As	0.363	0.006	0.340	0.143	0.008	0.080
Zn	0.174	1.574	1.574	32.792	0.361	1.593
K	0.005	1.281	0.259	2.755	0.019	22.231
P	1.681	0.457	0.557	0.401	0.813	0.083
Pb	1.376	0.430	0.230	0.109	1.275	0.007
W	0.057	0.012	0.022	1.480	7.187	0.055
Bi	0.743	1.119	0.086	0.258	3.299	0.001
Au	0.034	0.832	0.693	0.295	0.364	0.115
V	13.183	2.061	0.031	0.650	0.283	1.796
Ba	0.308	0.521	0.045	0.247	34.724	0.113

Las actividades que más impactan el aire de Salamanca está representada por los giros de generación de energía eléctrica, refinación de petróleo, petroquímica, química, automotriz y alimentos, así como quema de esquilmos y tiraderos, ladrilleras, caminos sin pavimentar y tránsito vehicular (IEEG, 2007). Por lo tanto los factores de mayor importancia son:

1. *Procesos de combustión.* Este factor representa el 24.02 % del total de PM_{2.5} y los elementos con mayor carga porcentual son C (41.83 %), Ni (14.65 %), S (9.09 %), Pb (1.37 %), V (13.83 %). Los niveles de estos elementos son atribuidos a procesos de alta temperatura como la combustión de centrales eléctricas y refinación de petróleo (Duarte, 2010), las asociaciones C-V-S fueron observadas en el MEB con morfología esferoidal y textura porosa así como también textura lisa. En relación con el Pb se asocia a procesos de alta temperatura (Zavala, 2012) así como el uso de combustibles como petróleo residual, destilado o petróleo crudo. Por otro lado la presencia de S alude la adsorción del SO₂ (contaminante característico de Salamanca) para la formación de fases secundarias. En efecto este factor hace referencia a la combustión del carbón, del aceite, de la gasolina, del diesel o de la madera que son los principales combustibles en Salamanca.

2.- *Industria ladrillera y procesos de construcción.* Con un 17.14 % del total de partículas analizadas y con mayor carga porcentual de Si (30.45 %), O (36.84 %), Al (8.73 %), Ti (3.73 %). La alta concentración de Si-O-Al llamó la atención en el análisis individual por MEB, debido a sus tamaños menores 2.5µm y morfologías esferoidales e irregulares, sin dejar de

tomar en cuenta que la materia prima de este factor propuesto proviene del sustrato rocoso, por lo cual estará relacionado con altas concentraciones de Si.

Las morfologías mencionadas y lo observado en esta fase indica que son producto de procesos de alta temperatura como lo es la cocción de tierras y arcillas de diversas calidades para la producción de ladrillos donde utilizan como combustibles residuos sólidos urbanos, plásticos, aceites gastados, y en el mejor de los casos: madera, leña, aserrín o combustóleo, generando emisiones de PM de hasta 1,668.34 toneladas al año (INEEG, 2007).

3.- *Industria del hierro y acero.* Es el tercer factor (15.4 %) con alta concentración de Fe (16.13 %), O (24.01 %), Al (11.47 %), Si (16.84 %) y Cr (11.78 %), con concentraciones trazas de Pb, Ni y Zn. Los óxidos de hierro y zinc considerados en este factor con morfologías esferoidales e irregulares principalmente son asociados a la corrosión y desgaste de estructuras metálicas expuestas a la intemperie (Aragón, 2006). La asociación con el cromo y aluminio se atribuye a que provienen de la actividad antropogénica como de la industria metálica y se comprueba al presentar morfologías irregulares y tamaños finos.

Dentro de Salamanca se encuentran paileras, producción de estructuras metálicas y hierro forjado, otras se caracterizan a nivel mundial por sus procesos en laminado de acero, ubicadas en el tramo Celaya-Salamanca y Salamanca-Irapuato con procesos para el sector automotriz (autopartes) con clientes como; Honda, Mazda, General Motors, entre otros. Los cuales forman parte del corredor industrial del Bajío.

4.- *Desgaste mecánico.* Representa el 14.45 % de variabilidad con concentraciones sobresalientes en Zn (32.79 %), Cu (29.88 %), Fe (4.45 %) y en menor proporción Ti, S, Cr, Si. La alta asociación del Cu- Zn ayuda a establecer el cuarto factor como Desgaste mecánico, la abundancia en morfologías irregulares de partículas de Cu y Zn ya encontradas en otros lugares como Barcelona (Duarte, 2010), San Luis Potosí (Aragón, 1999), ZMVM (Labrada, 2006) con asociación al desgaste de llantas o procesos de vulcanización.

Se ha determinado que un 50 % de las partículas en suspensión salen del desgaste de componentes como los frenos, el embrague o los neumáticos (EFEVERDE, 2014) y Salamanca cuenta con desechos de llantas a cielo abierto, además son comunes las emisiones del tráfico con concentraciones elevadas de Zn o abrasión mecánica de neumáticos y frenos en ciudades industrializadas (Moreno et al., 2011).

5.- *Pigmentos y colorantes.* Representa el 12.85 % de la abundancia de las PM_{2.5}, tras rotación varimax se observa al Ba (34.72 %), Mn (25.32 %) y O (17.2 %). La posible asociación de Ba y Mn presenta una variedad de aplicaciones industriales, por ejemplo; producción de pinturas y barnices, decolorante en la fabricación de vidrio y cerámica, principalmente (Di Marco et al., 2006). Su presencia con morfologías irregulares se atribuye el origen antropogenico como fuente principal, y su influencia radica en pequeñas empresas ubicadas dentro de la zona urbana de Salamanca que distribuyen estos productos, además en la parte sureste de Salamanca se encuentra la industria Henkel con una capacidad de producción de 113 000 ton/año en productos (adhesivos, pigmentos, impermeabilizantes, etc.), su ubicación y la respectiva dominación de los vientos de sureste hace posible la detección de este tipo de partículas en las dos estaciones de monitoreo CR y DIF.

6.- *Industria química.* Con base en su 11.77 % de variabilidad con concentraciones de Cl (31 %), Na (30 %), K (22.23%) y Fe (4.05 %), entre otros. Este último factor se establece como industria química ya que sus concentraciones Cl-Na indican la influencia de industrias químicas presentes en Salamanca y que además forman parte del corredor industrial del Bajío, con giro farmacéutico, alimenticio, textiles y procesamiento de metales, principalmente (IEEG, 2007) . La industria química general 298 ton/año de PM_{10} lo cual lo adjudica como uno de los sectores influyentes de las emisiones de material particulado a la atmósfera. Al este y oeste de la mancha urbana de Salamanca se encuentran industrias con producción de polímeros (plásticos) y Químicos y derivados Quidesa.

Las correlaciones principales se pueden apreciar de manera gráfica en la **Figuras 5.35**, en las cuales, cuando dos variables están lejos del centro del gráfico, y cerca unas de otras, estas están con una correlación positiva y significativa (correlación cercana a 1), pero si se encuentran ortogonales unas de otras, entonces tienen correlación cercana a cero, y si se encuentran simétricamente opuestas con respecto al centro. Se puede observar claramente la asociación que presenta en Ca-S-O atribuido a sulfatos de calcio formados principalmente como aerosoles secundarios, Si-Al-Mg asociados principalmente por emisiones de ladrilleras, construcciones e incluso producto del sustrato rocoso suspendido, el Fe-Cr-Ni a la presencia de acero inoxidable (primer plano factorial), en el segundo plano factorial se observa asociación entre As-Mn-Bi, esta fase antropogénica no fue identificada en el análisis por MEB, en este caso se asocia principalmente a procesos combustión.

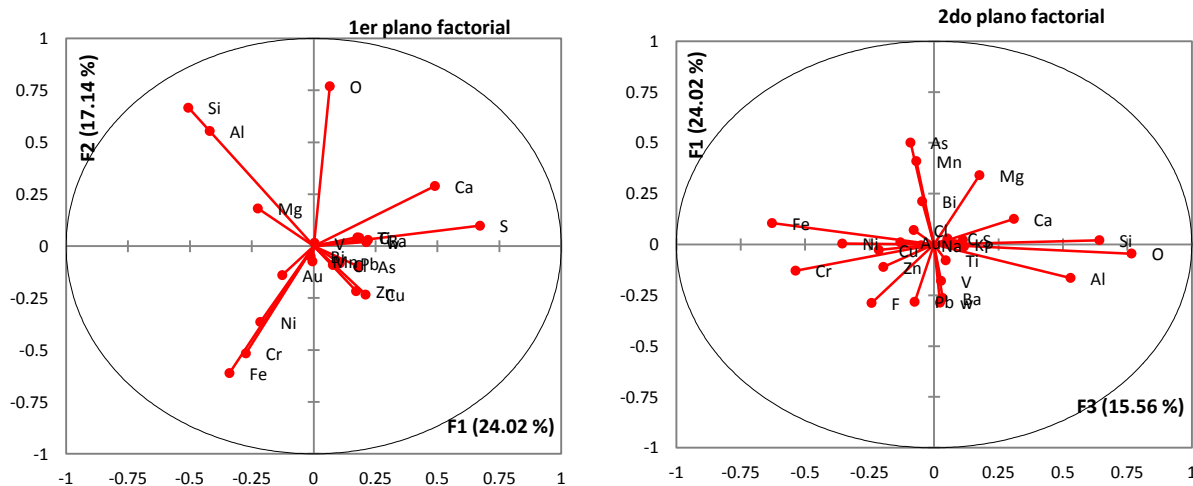


Figura 5.35. Algunos planos factoriales con rotación ortogonal de $PM_{2.5}$.

5.4. DETERMINACIÓN DE LOS HAP: Un estudio químico que identifica los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), absorbidos en partículas provenientes de la ciudad de Salamanca, Gto.

5.4.1. Concentraciones atmosféricas

Se evaluó la presencia y concentración de 16 HAP considerados como compuestos peligrosos señalados por la EPA (1998) debido al potencial cancerígeno en función de la concentración y del tiempo de exposición. Como se puede observar en la **Tabla 5.5** el HAP con mayor concentración es el benzo[a]pireno con un rango de concentración en ng m^{-3} (0.04-17.2) y un promedio de 7.32 ng m^{-3} , dicho compuesto esta normado por la Unión Europea en la Directiva 2004/107/CE para el cual se establece un límite máximo de 1 ng m^{-3} , en el Reino Unido, Inglaterra, Gales y Escocia es de 0.25 ng m^{-3} (EPAQS, 1999) y aunque es referido al contenido total de PM_{10} como promedio durante un año, su promedio sobrepasa más de 7 veces dichos límites, lo cual indica que el benzo[a]pireno es un indicador característico de contaminación por HAP en $\text{PM}_{2.5}$ de Salamanca. Otros HAP considerados como representativos por sus mayores concentraciones promedio son benzo[b+k]pireno (2.79 ng m^{-3}), fluoranteno (2.36 ng m^{-3}) e ideno[123-cd]perileno (2.26 ng m^{-3}) con respecto a los demás para este estudio. El acenafteno con un rango de concentración en ng m^{-3} de 0.01 fue el compuesto con la concentración más baja, probablemente porque es uno de los HAP más volátiles ya que suele encontrarse en fase gaseosa, razón por la cual su aparición en $\text{PM}_{2.5}$ es escasa (Ravindra et al., 2008).

Es importante mencionar que el benzo[b]fluoranteno y benzo[k]fluoranteno se reportan juntos como la suma de benzo[b+k]fluoranteno debido a que no fue posible determinar por separado la concentración de dichos HAP durante el proceso de integración de espectros.

Tabla 5.5. HAP identificados durante el periodo de muestreo en Salamanca.

HAP	LDM (ng/m ³)	n	Mediana	Máximo	Mínimo
Naftaleno	0.0015	19	0.10	0.25	0.03
Acenaftileno	0.0004	18	0.04	0.11	0.006
Acenafteno	0.0001	6	0.01	0.02	0.001
Fluoreno	0.0004	18	0.04	0.08	0.004
Fenantreno	0.0003	18	0.29	0.56	0.09
Antraceno	0.0007	17	0.05	0.12	0.001
Fluoranteno	0.0006	19	2.36	4.70	0.15
Pireno	0.0010	19	1.07	2.53	0.14
Benzo[a]antraceno	0.0002	19	0.30	0.59	0.10
Criseno	0.0004	19	0.34	0.64	0.11
Benzo[b+k]fluoranteno	0.0045	19	2.79	7.60	0.24
Benzo[a]pireno	0.0036	19	7.32	17.02	0.40
Ideno[1,2,3-cd]pireno	0.0050	19	2.26	6.09	0.09
Dibenzo[a,h]antraceno	0.0176	17	0.42	1.07	0.03
Benzo[ghi]perileno	0.0024	19	1.71	4.25	0.14

LDM: límite de determinación del método, n: número de determinaciones por encima del LDM.

La **Tabla 5.6** muestra una comparación de las concentraciones atmosféricas de los HAP de Salamanca con otras ciudades con condiciones de muestreo similares, sin embargo, se debe tomar en cuenta las condiciones meteorológicas de cada ciudad, así como las características del sitio de muestreo, esto incluye fuentes de emisión potenciales.

El análisis de las concentraciones mostró que la mayor mediana del estudio ($n=19$) se observó para el benzo[a]pireno (7.32 ng m^{-3}) con mayores concentraciones en comparación con otras ciudades como Rio de Janeiro (Brasil) (0.052 ng m^{-3}), Florencia (Italia) (0.47 ng m^{-3}), Atlanta (USA) (0.219 ng m^{-3}), Guadalajara (1.11 ng m^{-3}) y el Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM) (0.23 ng m^{-3}) pero menor que Beijín (China) (17.83 ng m^{-3}), considerada como una de las ciudades más contaminadas del mundo. Se puede observar similitud en los valores de fluoreno con Atlanta, el benzo[a]antraceno con Rio de Janeiro y Florencia, criseno con Rio de Janeiro, Florencia, Atlanta y Guadalajara, ideno[1,2,3-cd]pireno con Guadalajara, donde lo común en la mayoría de ellas es la presencia en alto tráfico vehicular.

Tabla 5.6. Concentraciones atmosféricas (ng m^{-3}) promedio de HAP determinadas en $\text{PM}_{2.5}$ en Salamanca y otras ciudades.

HAP	Rio de Janeiro Brasil	Florencia Italia	Beijín China	Atlanta USA	Coimbatore India	Guadalajara (México)	AMCM (México)	Este estudio
Naftaleno	-	ND	2.20	0.019	-	2.36	0.17	0.10
Acenaftileno	-	ND	0.25	0.010	-	0.14	0.04	0.04
Acenafteno	-	ND	0.53	0.005	-	0.10	ND	0.01
Fluoreno	0.032	0.05	3.84	0.044	-	ND	0.02	0.04
Fenantreno	0.049	0.15	11.61	0.044	5.5	.32	0.16	0.29
Antraceno	0.006	0.19	1.15	0.009	25.4	0.00	0.08	0.05
Fluoranteno	0.042	0.24	181.51	0.071	-	0.22	0.30	2.36
Pireno	0.059	0.26	12.34	0.079	-	0.34	0.34	1.07
Benzo[a]antraceno	0.027	0.34	12.34	0.091	40.1	0.44	0.15	0.30
Criseno	0.038	0.40	8.27	0.053	27.2	0.45	0.14	0.34
Benzo[b+k]fluoranteno	0.056	0.52	44.38	0.279	-	1.09	0.36	2.79
Benzo[a]pireno	0.052	0.47	17.83	0.219	6.1	1.11	0.23	7.32
Ideno[1,2,3-cd]pireno	0.126	0.50	27.64	0.299	-	2.19	0.21	2.26
Dibenzo[a,h]antraceno	0.010	0.41	6.27	0.033	-	0.13	0.09	0.42
Benzo(ghi)perileno	0.076	0.13	25.19	0.445	17.4	2.26	0.74	1.71
Características del sitio	Zona urbana cerca de complejo petroquímico y autopista	Zona urbana, tráfico pesado, periodo frio	Zona urbana e industrial.	Zona suburbana-residencial. Autopista	Zona suburbana-residencial. Autopista	Zona urbana, tráfico pesado.	Zona urbana e industrial.	Zona urbana cerca de complejo petroquímico y termoeléctrica.

AMCM: Murillo, 2012, Guadalajara: Cuevas-Lomas 2011, India: Mohanraj et al., 2012, USA: Li et al., 2009, China: Wang et al., 2008, Italia: Martellini et al., 2012, Brasil: Lopes et al., 2014.

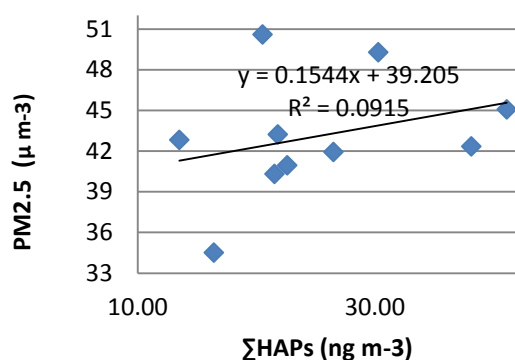
5.4.2. Variación por temporada

Con base en los días de muestreo se establecieron dos temporadas seca-fría (febrero) y seca-caliente (marzo), donde las características de cada una de ellas influyen en el comportamiento de los contaminantes que cada día se emiten a la atmósfera, en la época seca-fría la baja dispersión y posibles fenómenos de inversión térmica favorecen la presencia de HAP en fase gas y partícula. Caso contrario se observa en la época seca-caliente, al existir un incremento en

la temperatura se observa un descenso en las concentraciones de los HAP, esto se puede deber a fenómenos tales como reacciones fotoquímicas entre los HAP y otros contaminantes o al escape de los HAP de la fase particulada sobre todo los de fase gas o gas-partícula (Ravindra et al., 2008).

Como se puede observar en la **Figura 5.36** no se logra establecer ninguna relación significativa entre la concentración de partículas $PM_{2.5}$ y la concentración de los HAP, se esperaba una relación directamente proporcional ya que los HAP se encuentran adheridos o absorbidos en las $PM_{2.5}$, aunque no siempre el aumento del material particulado genera un aumento de estas especies de hidrocarburos ya que depende de las condiciones atmosféricas y de características de la fuente en particular.

A) Temporada seca-fría



B) Temporada seca- caliente

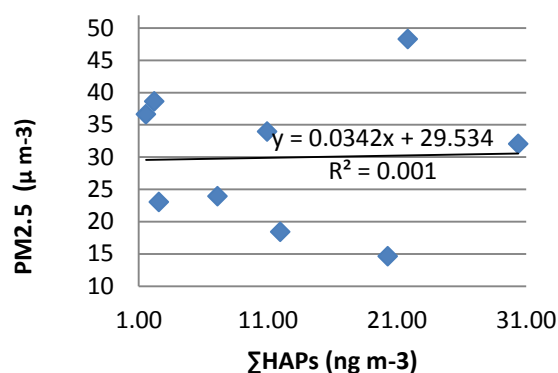


Figura 5.36. Relación de la concentración de la ΣHAP (ng m⁻³) con respecto a la concentración de $PM_{2.5}$ (μg m⁻³) para cada época.

Con respecto a la velocidad y dirección de vientos durante el muestreo de los HAP se observa que los vientos dominantes provienen principalmente del sector O (oeste) (frecuencia 15 %) y SO (suroeste) (frecuencia 12 %) y en menor frecuencia del E (este) (frecuencia 8 %) con velocidades de viento que oscilan entre 2.1 y 3.6 m/s (ver **Figura 5.37**). Lo mencionado anteriormente permite atribuir las concentraciones de HAP a procesos de combustión de la zona urbana de la ciudad de Salamanca como alto tránsito vehicular seguido de industrias (Refinería y Termoeléctrica) cercanas a la zona de Tekchem ubicada al E (este) de la zona urbana de Salamanca.

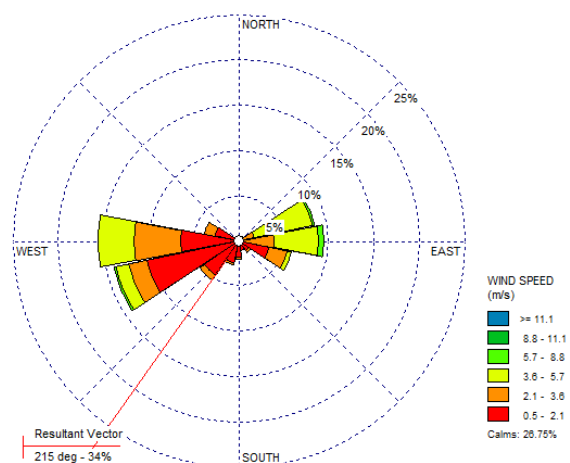


Figura 5.37. Rosa de vientos para el periodo de muestreo de los HAP (31 de Enero 2014-29 de Marzo de 2014).

Las concentraciones de los HAP ligeros (peso molecular $\leq 202 \text{ g mol}^{-1}$), desde naftaleno a pireno, y HAP pesados (peso molecular $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$) desde benzo[a]antraceno a benzo[ghi]perileno, se consideraron en este estudio por separado debido a que los HAP de 2 anillos se encuentran en la fase gaseosa y los que tienen 3 y 4 anillos se distribuyen entre las fases gas y particulada, mientras que los de más de 5 anillos se encuentran adsorbidos o absorbidos en la fase particulada (Finlayson-Pitts y Pitts 2000), como se observa en la **Tabla 5.7** las mayores medianas son para el benzo[a]pireno, seguido del benzo[b+k]fluoranteno e ideno[1,2,3-cd]pireno consistente entre las dos épocas, aunque con mayor valor en la época seca-fría (SF).

Tabla 5.7. Medianas de las concentraciones (ng m^{-3}) individuales de HAP por dos temporadas en las $\text{PM}_{2.5}$ de Salamanca.

HAP	Temporada: Seca-Fría				Temporada: Seca-Caliente			
	Mediana	Percentil			Mediana	Percentil		
		90	10	n		90	10	n
Naftaleno	0.09	0.20	0.05	10	0.09	0.16	0.05	9
Acenaftileno	0.05	0.07	0.04	10	0.02	0.06	0.01	8
Acenafteno	0.01	0.02	0.00	5	0.00	0.00	0.00	1
Fluoreno	0.06	0.08	0.04	10	0.02	0.03	0.01	8
Fenantreno	0.36	0.49	0.18	10	0.19	0.35	0.09	8
Antraceno	0.05	0.10	0.03	10	0.04	0.09	0.00	7
Fluoranteno	0.35	0.54	0.26	10	0.15	0.38	0.10	9
Pireno	0.44	0.58	0.32	10	0.18	0.39	0.11	9
Benzo[a]antraceno	3.16	4.66	2.00	10	0.84	3.19	0.20	9
Criseno	1.29	1.87	0.81	10	0.53	1.43	0.21	9
Benzo[b+k]fluoranteno	3.02	5.21	2.33	10	1.51	3.73	0.28	9
Benzo[a]pireno	9.07	13.94	6.79	10	3.71	8.62	0.58	9
Ideno[1,2,3-cd]pireno	2.59	3.69	1.99	10	1.61	3.01	0.18	9
Dibenzo[a,h]antraceno	0.37	0.65	0.25	10	0.25	0.67	0.08	7
Benzo[ghi]perileno	1.94	2.79	1.51	10	1.28	2.09	0.15	9

n: número de determinaciones por encima del LCM.

Complementando lo anterior y para conocer si difieren los HAP con respecto a cada temporada se realizó la prueba Mann-Whitney (Statistica), cuando $p < 0.05$ las medianas difieren significativamente con un 95 % de confianza.

En cada temporada las medianas de los HAP $\leq 202 \text{ g mol}^{-1}$ individuales mostraron una similitud en el orden de abundancia (pireno > fenantreno > fluoranteno). De esta manera, las medianas difieren significativamente ($p < 0.05$) para pireno, fenantreno, fluoranteno y acenaftileno entre las dos temporadas (secas frías > secas calientes) (**Figura 5.38**).

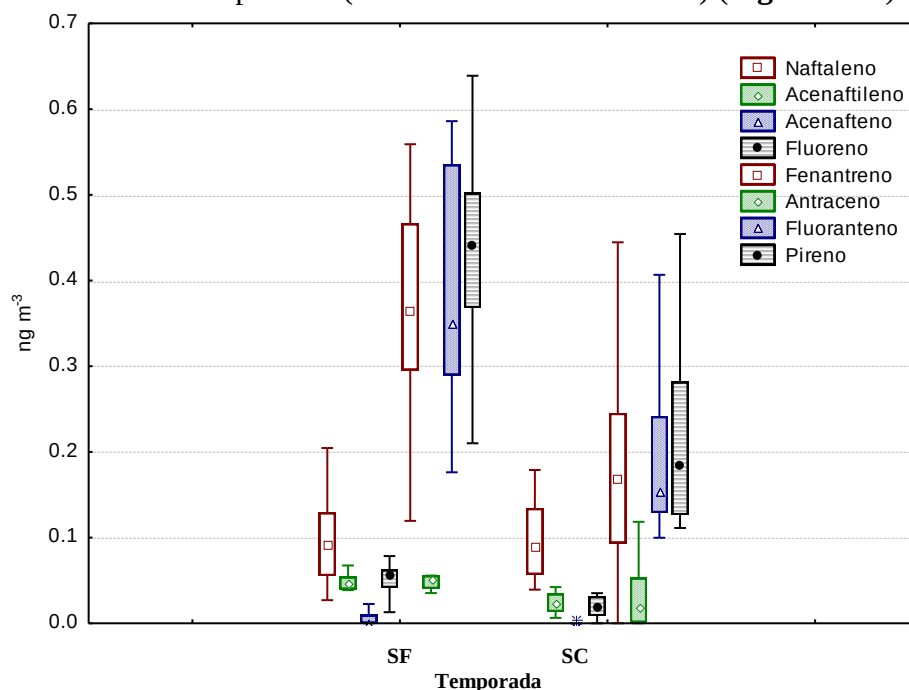


Figura 5.38. Medianas de las concentraciones individuales de HAP $\leq 202 \text{ g mol}^{-1}$ en las dos temporadas del 2013 en Salamanca. SF: secas frías (febrero), SC: secas calientes (marzo). El número de muestras (n) corresponde al reportado en la **Tabla 4.7**. Mediana (símbolo interno), intercuartiles 25-75 % (rectángulo), percentiles 10-90 (barras).

En cada temporada, las medianas de los HAP $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$ individuales, a diferencia de los HAP $\leq 202 \text{ g mol}^{-1}$, mostraron un distinto orden de abundancia, sin embargo en las dos temporadas el benzo[a]pireno tuvo las mayores medianas y similarmente a través de las temporadas sus valores experimentaron también una reducción (secas frías > secas calientes) con distinto grado de significancia y comportamiento para todos los compuestos respecto a los HAP $\leq 202 \text{ g mol}^{-1}$ (**Figura 5.39**). Las medianas ideno[1,2,3-*cd*]pireno y dibenzo[a,h]antraceno mostraron una similitud en las dos temporadas para estos compuestos. Con respecto al benzo[a]antraceno, criseno, benzo[*b+k*]fluoranteno, benzo[*ghi*]perileno difieren significativamente ($p < 0.05$) en épocas secas frías respecto a secas calientes, con reducciones secas frías > secas calientes.

En general, ambos grupos de compuestos describen una variación temporal con mayores concentraciones en la temporada de secas frías que en secas calientes. En la temporada de secas frías las medianas más abundantes sugieren la emisión directa de HAP o un incremento de sus emisiones debido a la contribución de factores meteorológicos, los cuales juegan un

papel importante, así las menores temperaturas favorecen la mayor presencia de HAP en la fase particulada y el incremento de las inversiones térmicas disminuyen la dispersión de estos y otros contaminantes que ayudan a su acumulación, además la degradación es mucho menor y decae la fotodegradación de los HAP. En la temporada de secas calientes el incremento de la temperatura favorece la menor presencia de HAP en la atmósfera lo que explica las menores medianas en secas calientes con respecto a secas frías, donde la disminución en las inversiones térmicas provocan mayor dispersión de los contaminantes y una reducción de las concentraciones atmosféricas (Shimmo et al., 2002).

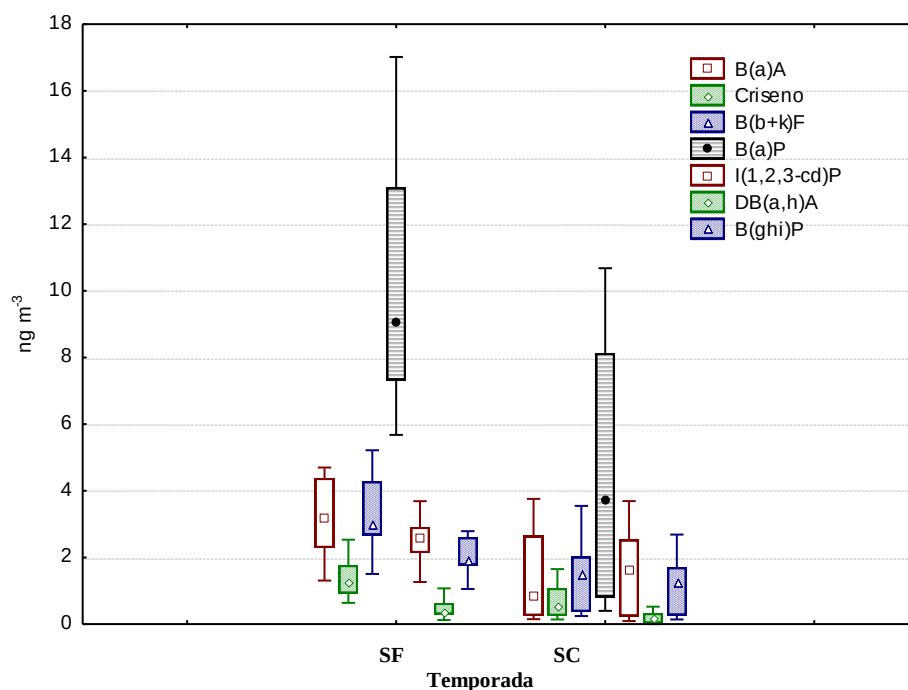


Figura 5.39. Medianas de las concentraciones individuales de HAP ≥ 228 en las dos temporadas del 2013 en Salamanca. SF: secas frías (febrero) y SC: secas calientes (Marzo). El número de muestras (n) corresponde al reportado en la **Tabla 4.19**. Mediana (símbolo interno), intercuartiles 25-75 % (rectángulo), percentiles 10-90 (barras).

5.4.3. Evaluación de posibles fuentes

Muchos cocientes que buscan relacionar los HAP son usados para caracterizar potenciales fuentes de emisión de distintos sitios, éstos se utilizan para diferenciar entre las posibles fuentes generadoras de HAP cuando provienen de procesos de combustión o de volatilización de combustibles fósiles. La utilidad de estas proporciones deben manejarse considerando que la determinación de cocientes de diagnóstico se llevó a cabo por diferentes procedimientos y la naturaleza química de los HAP puede ser afectada por variables meteorológicas, fotodegradación (Guo et. al, 2003) y reactividad de algunas especies de HAP con otras especies tales como el ozono y/o los óxidos de nitrógeno (Robinson et al., 2006).

El benzo[ghi]perileno y el ideno[1,2,3-cd]pireno han sido reportados entre los compuestos más estables de la serie de HAP, el benzo[ghi]perileno en su mayoría es producto de fuentes móviles y el cociente del benzo[ghi]perileno con el ideno[1,2,3-cd]pireno generalmente

aumenta cuando hay un alto aporte de HAP por fuentes móviles con respecto a fuentes fijas (Oda et al., 1998). Los valores de estas proporciones reportadas < 1 son indicativo de emisiones de fuentes fijas de combustión y ≥ 3 provienen de emisiones vehiculares, en el presente estudio el valor del benzo[ghi]perileno/ideno[1,2,3-cd]pireno es de 0.76, lo cual indica la principal influencia de fuentes fijas como la refinera y termoeléctrica basados en procesos de combustión.

La información del cociente diagnóstico entre el benzo[a]pireno/(benzo[a]pireno + criseno) es usada para hallar el estimativo a las contribuciones por fuentes vehiculares, si la relación es alrededor de 0.49 la fuente son motores a diesel y si esta cerca de 0.73 son motores a gasolina (Guo et al., 2003); en este estudio la relación es de 0.47, esto evidencia el aporte principal de HAP a la atmósfera de Salamanca por vehículos de carga pesada que usan el diesel como combustible, otras relaciones corroboran lo anterior como el cociente de ideno[1,2,3-cd]pireno/benzo[ghi]perileno que indica para gasolina cerca de 0.4 y cercano a 1 motores a diesel, en este estudio se obtuvo 1.3. Se tuvo en cuenta otro tipo de indicador benzo[ghi]perileno/benzo[a]pireno que busca determinar el combustible utilizado por vehículos que transitan la zona de estudio, si el indicador es cercano a 0.5 la fuente de emisión es primordialmente gasolina y si dicho indicador es 1 las fuentes son vehículos a diesel, en este caso la relación fue de 0.23 lo cual es inconsistente con lo anterior, confirmando no solo una contribución de motores a diesel sino también un aporte de estos compuestos por vehículos con motores a gasolina. Por otro lado los valores de fenantreno/(fenantreno + antraceno) en un rango de 0.75-0.94 son típicos de combustibles fósiles y lubricantes, en este caso el valor se encuentra en 0.85. Los HAP cuyo origen son asociados a diesel en una concentración promedio son fluoranteno (0.31 ng m^{-3}), pireno (0.18 ng m^{-3}) y benzo[b]fluoranteno (0.85 ng m^{-3}) (Kulkarni y Venkatarman, 2000), en este estudio los promedios son relativamente altos; fluoranteno (2.36 ng m^{-3}), pireno (1.07 ng m^{-3}) y benzo[b]fluoranteno (2.79 ng m^{-3}), debido a que el sitio de estudio (Salamanca) forma parte del corredor industrial del bajío y por lo tanto presenta vías principales de transporte; al norte la autopista Federal 45 de cuota y al sur la autopista federal libre, además de Salamanca se inicia la autopista federal 43 a Morelia, Michoacán sin dejar de lado que presenta dos principales vías de transporte como lo es el Blvd. Faja de Oro y Tenixtepec que comunican al centro de Salamanca principalmente. Las autopistas se caracterizan por el transporte de carga pesada del bajío y por lo tanto su principal combustible es el diesel.

Para el año 2006 se reportaron en el sector transporte emisiones de PM_{10} un total de 188.83 ton/año de emisiones de vehículos a diesel y gasolina 33.74 ton/año de las cuales se considera que el 40 % son las $\text{PM}_{2.5}$ con respecto a las PM_{10} y por lo tanto los HAP forman parte de esta cantidad.

Lo descrito anteriormente se complementa con la **Tabla 5.8** que muestra las diferentes relaciones mencionadas por Ravindra (2008) y lo encontrado en Salamanca. Estos resultados son consistentes al indicar que la presencia de $\text{HAP} > 228$ en $\text{PM}_{2.5}$ provienen principalmente de combustión incompleta y comprueban la contribución significativa que tiene la actividad vehicular en las partículas finas (Amador-Muñoz et al., 2011).

Tabla 5.8. Proporciones promedio de las concentraciones de HAP para evaluar la contribución de fuentes.

Relación de diagnóstico	Valor	Fuente	En este estudio
Ideno[1,2,3-cd]pireno/(Ideno[1,2,3-cd]pireno + Benzo[ghi]perileno)	0.18 0.37 0.56 0.62 0.35-0.70	Gasolina Diesel Carbón Quema de Madera Emisiones de diesel	0.57
Fluoreno/(fluoreno + pireno)	>0.5 <0.5	Diesel Gasolina	0.04
Benzo[a]pireno/(Benzo[a]pireno + criseno)	0.5 0.73	Diesel Gasolina	0.47
Benzo[a]pireno / Benzo[ghi]perileno	0.5-0.6 >1.25	Emisiones de tráfico Lignito (operación industrial y calefacción)	4.29
Ideno[1,2,3-cd]pireno / Benzo[ghi]perileno	<0.4 ~1	Gasolina Diesel	1.32
Fluoranteno/pireno	0.6	Vehicular	2.19
Pireno/ Benzo[a]pireno	~10 ~1	Motor de diesel Motor de gasolina	0.14
Benzo[a]antraceno/(Benzo[a]antraceno + criseno)	>0.5	Región industrial, hornos de fundición	0.68
benzo[ghi]perileno/ideno[1,2,3- cd]pireno	<1 ≥3	Fuentes fijas de combustión Emisiones vehiculares	0.76

Tomando en cuenta las 19 muestras y obteniendo resultados de las concentraciones atmosféricas (ng m^{-3}) de los 16 HAP, con 304 observaciones tras rotación varimax, conviene que los factores o componentes expliquen la mayor variabilidad, se considera que un 70 % a 90 % es aceptable, por lo que en este caso se tomó el 80 % como mínimo aceptable (**Tabla 5.9**).

Tabla 5.9. A) Valores propios, porcentaje de varianza absoluta y acumulada de los componentes principales. B) Proporciones de contribución de las variables de HAP en ACP.

	F1	F2	F3
A)			
Valor propio	9.96	1.49	1.12
Variabilidad (%)	66.44	9.94	7.47
% acumulado	66.44	76.38	83.85
B)	Emisiones vehiculares (motor a gasolina)	Emisiones vehiculares (motor a diesel)	Procesos industriales
Naftaleno	2.86	23.03	5.86
Acenaftileno	4.36	0.16	3.94
Acenafteno	0.39	37.13	17.62
Fluoreno	6.03	0.33	20.86
Fenantreno	5.94	4.30	16.57
Antraceno	5.17	11.63	5.05
Fluoranteno	7.81	10.26	0.11
Pireno	8.10	5.03	0.29
Benzo[a]antraceno	8.95	2.03	3.39
Criseno	8.79	1.50	0.11
Benzo[b+k]fluoranteno	8.81	0.10	5.28
Benzo[a]pireno	8.89	0.42	2.07
Ideno[1,2,3-cd]pireno	8.39	1.86	4.49
dibenzo[a,h]antraceno	6.76	0.06	13.08
Benzo[ghi]perileno	8.76	2.16	1.28

Descripción de factores:

1.- *Factor emisiones vehiculares (motor a gasolina).* Describe el 66.44 % de la variabilidad total, un factor alto de fluoranteno, pireno y especialmente benzo[ghi]perileno, sugieren ser marcadores de emisión por gasolina (Khalili et al., 1995), otros incluyen benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno y el ideno[123-cd]perileno (Guo et al., 2003). En este estudio la contribución es alta para este factor con los HAP como el pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b+k]fluoranteno, benzo[a]pireno y benzo[ghi]perileno, los cuales coinciden con lo obtenido al aplicar los cocientes de diagnóstico.

2.- *Factor vehículos de carga pesada (motor a diesel).* Describe el 9.94 % de la variabilidad del total de datos, emisiones de diesel tienen un factor alto de fluoranteno, fenantreno, antraceno y pireno (Ho et al., 2002); también se suma el benzo[b+k]fluoranteno como indicadores de vehículos con motor a diesel (Khalili et al., 1995).

3.- *Factor procesos industriales.* Fluoranteno e ideno[1,2,3-cd]perileno se generan probablemente por fuentes industriales (Daisey et al., 1986), acenaftileno, acenafteno, criseno y benzo[b+k]fluoranteno apuntan a fuentes estacionarias (Venkataraman, 2000), un factor alto de fluoreno es originado por combustión de aceites, y el naftaleno o HAP de 2-3 anillos son generado por refinación de petróleo.

Con base a lo anterior podemos decir que los cocientes de diagnóstico y el ACP revelaron a las emisiones vehiculares con motor a gasolina y diesel como fuentes predominantes de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

5.5. Influencia de las medidas de mitigación en los resultados de la caracterización por MEB

Con el fin de revertir las tendencias de deterioro de la calidad del aire en Salamanca, se utilizan instrumentos como el PROAIRE desarrollado con el propósito de reducir las emisiones de las principales fuentes de contaminación, o prevenir futuras contingencias que provoque cualquier deterioro ambiental y de salud a la población.

La **Tabla 5.10** muestra las medidas de mitigación que han tomado con respecto a gestión de la calidad del aire así como los resultados que se han observado en la reducción de su respectiva emisión. En el cumplimiento de las acciones en la reducción de emisiones en el sector industrial mediante el fomento al mejoramiento tecnológico, utilización de combustibles limpios y eficiencia energética se ha observado una importante reducción en los contaminantes SO_2 y PM_{10} . Dichas acciones han contribuido a la disminución de concentraciones de material particulado en el aire de Salamanca, se observó en esta investigación que los niveles de $\text{PM}_{2.5}$ están por debajo de los límites establecidos por la norma, ya mencionados anteriormente, además, las partículas de carbono analizadas por MEB contenían pequeñas concentraciones de azufre (6-8 %) y comprobado con la baja correlación de éstos elementos en el análisis estadístico por ACP afirman el efecto positivo de las éstas acciones.

Tabla 5.10. Acciones tomadas en fuentes de emisión potenciales de PM (IEEG, 2007).

Actividad industrial	Reducción de emisiones	Acciones tomadas	Resultados observados	Relación con el análisis individual de $\text{PM}_{2.5}$ por MEB
Refinación de petróleo	SO_2 y PM_{10}	Sistemas de recuperación de azufre y mejora la eficiencia en sus procesos de combustión	Reducción del SO_2 (36%) y PM_{10} (25 %) del 2006 al 2008. y del 93.2% para el 2010 en cuanto al SO_2 .	Se observaron partículas de S-V-Ni (esferoidal porosa) donde las concentraciones fueron bajas (no hay correlación alta) (ACP).
Producción de energía eléctrica	SO_2 y PM_{10}	Utilizar en sus procesos de combustión una mezcla combustibles del 65 % de gas y 35% de combustóleo y operar con bajo factor de planta 29.37 %.	Reducción del SO_2 y PM_{10} (54.5 %) de emisiones de del 2006 al 2008.	
Ladrilleras Resuspensión de suelo Construcción	SO_2 , PM_{10} , HCT, CO y NO_x	Reubicación de parque ladrillero e inspección de proceso de cocción.	En seguimiento	Se observaron partículas ricas en Si-Al-O con trazas de Na, K, Fe. (regulares, irregulares, ultrafinas, esferoidales, aglomerados)
Tránsito vehicular	SO_2 , PM_{10} , HCT, CO y NO_x	Verificación vehicular	En seguimiento	

HCT: hidrocarburos gaseosos totales.

En cuanto a ladrilleras, tránsito vehicular e incluso presencia de sustrato rocoso en la atmósfera entre otras fuentes, es difícil tener con exactitud si están siendo efectivas las medidas de mitigación hasta el momento. Con base en los estudios por MEB observamos la presencia de elementos que se asocian a dichas fuentes, aunque hay que destacar que en cuanto a las partículas como producto de combustóleo presentaron un nivel de asociación alto de acuerdo al análisis por ACP, lo que puede evidenciar que otras fuentes están potenciando su

presencia como el uso de combustóleo en vehículos de carga pesada y/o en la quema de ladrillo artesanal (Salamanca utiliza como combustible principal el combustóleo).

Se tiene evidencia suficiente de que los niños de la ciudad de Salamanca presentan mayor frecuencia de síntomas respiratorios y enfermedades alérgicas como asma y rinitis (INEEG, 2007). Existe evidencia suficiente de que los niños de Salamanca presentan mayor frecuencia de alteraciones de la función pulmonar, sin embargo, estas frecuencias son semejantes a la media nacional, los factores más asociados a estos daños a la salud fueron los niveles de contaminantes principalmente SO_2 y PM_{10} (Linares et al., 2010).

Con lo anterior es necesario remarcar la importancia del desarrollo de instrumentos para la gestión del aire, así como adquirir otros ejes como educar y sensibilizar a la población en temas del aire, generar investigación científica para lograr tomar decisiones efectivas, implementar nuevas redes de vigilancia para contaminantes no monitoreados.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

- El presente trabajo muestra la aplicación del MEB, MET y CG-EM como técnicas analíticas útiles para describir con mayor claridad las características de los componentes químicos que conforman el material particulado, en especial aquellas partículas que contienen metales pesados, minerales y carbono.
- El análisis de variación espacial y temporal mostró que la contaminación en Salamanca por $PM_{2.5}$ presenta mayores concentraciones en la estación DIF durante los meses diciembre, enero y febrero (época seca-fría) con respecto a la estación CR. Este resultado sugiere la influencia de emisiones de ladrilleras ubicadas en su mayoría al sur de la ciudad y con cercanía a la estación DIF.
- Con relación a la norma NOM-025-SSA1-1993 se observó que la media de 24 h de $PM_{2.5}$ para las estaciones CR ($20.7 \mu g m^{-3}$) y DIF ($22.8 \mu g m^{-3}$) se encuentran por debajo de la norma oficial ($65 \mu g m^{-3}$, media de 24 h), sin exceder ningún día lo que demuestra una disminución en las concentraciones de las emisiones así como la eficacia de las medidas de mitigación que se tomaron en cuenta en el PROAIRE a partir del 2007.
- De acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis individual de $PM_{2.5}$ se observó una gran contribución de partículas antropogénicas con elementos como Si (32.9%), C (27.3%) y Fe (21.2%); en el caso del silicio las morfologías irregulares y tamaños ultrafinos sugieren su presencia a la producción de ladrillo, quema de biomasa e industria de la construcción; en cuanto al carbono abundaron morfologías esférica porosa, esférica lisa y aglomerados ultrafinos atribuidos al uso de combustóleo, diesel y gasolina principalmente. En lo referente al hierro presentó variedad en cuanto a morfologías, destacando las ferritas esféricas; las partículas de hierro se adjudicaron a procesos de fundición de acero, siderúrgicas y paileras.
- Con base a la importancia que tiene el tamaño de las partículas atmosféricas en los efectos a la salud, el 64 % analizado está por debajo de $2.5 \mu m$ y de éste el 25 % es menor a $1 \mu m$, y en su mayoría son partículas de Si y C. Es importante mencionar que si bien no son considerados como elementos pesados, el carbono puede absorber sobre su superficie cantidades significativas de sustancias tóxicas que potencia sus efectos nocivos como los HAP.
- Dentro de los metales pesados se encontraron Pb, Ni y como metaloide el As. El más importante de ellos por su efecto nocivo es el Pb, bajo la forma de óxido de plomo esférica e irregular principalmente, su presencia se relaciona a procesos de alta temperatura como refinación de petróleo (petróleo residual, destilado o petróleo crudo).

- Dentro de las posibles fases minerales se encontraron aluminosilicatos, lo cual fue confirmado con el patrón de difracción de electrones (MET), propios del tipo de suelo de Salamanca; óxidos de hierro recurrentes al desgaste de piezas metálicas, carbonatos y sulfatos de calcio, posiblemente producto de la industria de la construcción.
- Es importante señalar la contribución de componentes de carbono (13 %) que de acuerdo a las características morfológicas corresponden al material biológico. De las encontradas como polen destacan *Fraxinus* (género) *Oleaceae* (familia) y *Cupressaceae* (familia) consideradas con alto nivel alergénico e indicador importante para correlacionar estudios de alergias en la salud de la población. Además partículas antropogénicas como los brochosomas dan indicio de la quema de cultivos de esquilmos, una actividad muy común en Salamanca.
- El análisis por ACP permitió establecer la relación que presentan las fases de Fe-Cr-Ni, Si-Al-Mg, Ca-S-O y As-Mn-Bi, ya identificada por microscopia electrónica de barrido.
- Con base a los resultados obtenidos por ACP se sugiere como posibles fuentes principales de contaminación por PM_{2.5} a los procesos de combustión (24 %), industria ladrillera (17 %), industria del hierro y acero (15 %), desgaste mecánico (14 %), pigmentos y colorantes (13 %) e industria química (12 %). En comparación con el inventario de emisiones 2006, la industria (energía eléctrica, petroquímica, química) (47.8 %), comercios y servicios (caminos sin pavimentar, quema de esquilmos) (40.7 %), vegetación y suelo (8.6 %) y transporte (autobuses a diesel y gasolina) (3 %); son los sectores con mayor influencia en la emisión de PM₁₀, donde el 40 % corresponde a las PM_{2.5}. Lo anterior sugiere principalmente, poner atención a la industria ladrillera que como ya se comprobó se han detectado mayores concentraciones en CR.
- Con respecto al análisis de los HAP se destaca la alta concentración del benzo[a]pireno con 7.32 ng m⁻³, siete veces el límite permisible (1 ng m⁻³) (Unión Europea) y considerado como trazador de contaminación por HAP en la ciudad de Salamanca.
- De acuerdo a los resultados obtenidos se observó en Salamanca mayores concentraciones de benzo[a]pireno, benzo[b+k]fluoranteno, fluoranteno, pireno, ideno[1,2,3-cd]pireno y dibenzo[ah]antraceno en comparación con Guadalajara y Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM), lo que adjudica relevancia en toma de decisiones en cuestiones de mitigación y salud.
- Del análisis temporal se observó que las concentraciones de HAP experimentaron un aumento significativo en la estación seca-fría debido a las condiciones ambientales que favorecen la menor dispersión y la acumulación de contaminantes (menor velocidad de viento y mayor presencia de bajas temperaturas) y que no precisamente tienen el mismo comportamiento que las PM_{2.5}. Además se observó el dominio de vientos provenientes del sector oeste, lo cual sugiere al tránsito vehicular como principal fuente de emisión.

- La determinación y cuantificación de los HAP en las PM_{2.5} de la ciudad de Salamanca confirma el significativo efecto de las emisiones antropogénicas debido a que su presencia fue atribuida a la quema de combustibles fósiles proveniente de motores a gasolina (66.4 %) y diesel (9.94 %) principalmente, seguido de procesos industriales (7.47 %) como refinación de petróleo y generación de energía. Con base al inventario de emisiones del año 2006 los vehículos con motor a diesel (67.2 %) generan la mayor emisión de PM₁₀ dentro del sector transporte. Lo anterior demuestra la contribución significativa del uso de gasolina y diesel en vehículos.
- Se observó una mayor contribución de pireno, benzo[*a*]antraceno, criseno, benzo[*b+k*]fluoranteno, benzo[*a*]pireno y benzo[*ghi*]perileno como los HAP característicos de emisiones por motor a diesel, por su parte naftaleno, acenafteno, antraceno y fluoranteno de emisiones por motor a gasolina y acenafteno, fluoreno, fenantreno y dibenzo[*a,h*]antraceno por procesos industriales.

Recomendaciones

En los próximos trabajos se sugiere:

- Realizar una caracterización mediante microscopia electrónica de transmisión (MET) del material particulado, con el objetivo de corroborar y sobre todo ampliar el conocimiento sobre los principales componentes químicos presentes en PM_{2.5} así como su morfología, estructura cristalina y asociación de fases.
- Realizar un muestreo puntual a las principales fuentes de emisión como la refinería y termoeléctrica. Con ello se podría verificar la magnitud de contribución a la contaminación de Salamanca, de otras fuentes como ladrilleras o incluso industrias del corredor industrial del Bajío.
- Realizar un seguimiento a los diversos contaminantes en especial no criterio, para general información relevante y base para estudios posteriores a megaciudades como son HAPs, nitro-HAPs, oxi-HAPs, H₂S, COVs, metales pesados, con el fin de generar información que sirva de base para el establecimiento de límites permisibles en Normas Oficiales Mexicanas (NOM) ya que actualmente en México existe escases en el desarrollo normativo en el tema de calidad del aire.
- Complementar estudios de contaminación del aire con modelos de simulación ya que permitirá visualizar las zonas de mayor impacto de las plumas de contaminantes e informar a la población para decisiones futuras ya que los resultados pueden servir para validar la información obtenida en los inventarios de emisiones de acuerdo a los niveles de concentraciones obtenidos en las estaciones de monitoreo.
- Muestrear en diferentes épocas del año y diferentes estaciones de muestreo con la finalidad de determinar el comportamiento espacial y temporal en la ciudad de Salamanca.

- Considerar en el próximo Programa para el Mejoramiento del Aire de Salamanca (PROAIRE) e inventario de emisiones, programas para disminuir las emisiones provenientes del sector ladrillero ya que es una fuente emisora que no está considerada y que por las características de los elementos químicos observados en el presente estudio se debería considerar como una fuente emisora contaminante.

REFERENCIAS

- Ackerman, S., & Knox, J. (2012). *Meteorology* (third ed.). Canadá: Jones and Bartlett Learning, LLC.
- Ahrens, C. D. (2012). *Essentials of meteorology: an invitation to the atmosphere* (sixth ed.). Canada: Cengage Learning.
- Alastuey, A., Querol, X., Castillo, S., Escudero, M., Avila, A., Cuevas, E., Torres, C., Romero, P. M., Exposito, F., García, O., Díaz, J. P., Van Dingenen, R., Putaud, J. P., (2005). Characterisation of TSP and PM_{2.5} at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan dust episode (July 2002). *Atmospheric Environment* 39, 4715 - 4728.
- Alegria-Torres, J. A., Barretta, F., Batres-Esquivel, L. E., Carrizales-Yáñez, L., Pérez-Maldonado, I. N., Baccarelli, A., & Bertazzi, P. A. (2013). Epigenetic markers of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexican brickmakers: A pilot study. *Chemosphere*. 91(4), 475-480.
- Alonso, F., Ramírez, S., Ancheyta, J., & Mavil, M. (2008). Alternativas para la recuperación de metales a partir de catalizadores gastados del hidrotratamiento de hidrocarburos pesados: un caso de estudio. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 24(2), 55-69.
- Amador-Muñoz O., Villalobos-Pietrini R., Miranda J. y Vera-Avila L.E. (2011). Organic compounds of PM_{2.5} in Mexico Valley: spatial and temporal patterns, behavior and sources. *Science of the Total Environment* 409, 1453–1465.
- Aragón P. (2011). Cómo son las partículas atmosféricas antropogénicas y cuál es su relación con los diversos tipos de fuentes contaminantes. EUA: Palibrio.
- Aragón, P. (1999). Características fisicoquímicas y morfológicas del polvo suspendido en el aire de la ciudad de San Luis Potosí. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).
- Aragón-Piña A., Campos-Ramos A.A., Leyva-Ramos R., Hernández-Orta M., Miranda-Ortiz N., Luszczewski-Kundra A. (2006). Ambient Influence of industrial emissions on the atmospheric aerosol of San Luis Potosi, Mexico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 22, 5-19.
- Aránguez, E., Ordóñez, JM, Serrano, J., Aragonés, N., Fernández-Patier, R., Gandarillas, A., y Galán, I. (1999). Contaminantes atmosféricos y Vigilancia de. *Revista Española de Salud Pública* , 73 (2), 123-132.
- Araujo, J. A., & Nel, A. E. (2009). Particulate matter and atherosclerosis: role of particle size, composition and oxidative stress. *Part Fibre Toxicol*, 6(1), 24-42.
- Arciniégas Suárez, C. A. (2012). Diagnóstico y control de material particulado: partículas suspendidas totales y fracción respirable PM₁₀. *Luna Azul*, (34), 195-213.

Arimoto, R. (2001). Eolian dust and climate: relationships to sources, tropospheric chemistry, transport and deposition. *Earth-Science Reviews*, 54(1), 29-42.

ATSDR. (2005). Estaño y compuestos de estaño. Disponible en: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts55.html

ATSDR. (1995). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*. Obtenido de: <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=25>

Bai N., Khazaei M., Van Eeden SF., Laher I. (2007). The pharmacology of particulate matter air pollution-induced cardiovascular dysfunction *Pharmacology & Therapeutics* 113 16–29

Barrán-Berdón, A. L., García González, V., Pedraza Aboytes, G., Rodea-Palomares, I., Carrillo-Chávez, A., Gómez-Ruiz, H., & Verduzco Cuéllar, B. (2012). Hidrocarburos aromáticos policíclicos en una localidad manufacturera de ladrillos en el centro de México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 28(4), 277-288.

Barraza-Villarreal, A., Escamilla-Núñez, M. C., Hernández-Cadena, L., Texcalac-Sangrador, J. L., Sienra-Monge, J. J., del Río-Navarro, B. E., & Romieu, I. (2011). Elemental carbon exposure and lung function in schoolchildren from Mexico City. *European Respiratory Journal*, 38(3), 548-552.

Barrett, 2012. Nanotechnology: a brief overview. Barrett Research Group. Disponible en: <http://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/nanotechnology/nano02.htm>

Borrás. (2007). Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by gas chromatography–mass spectrometry.

Berlín. I., Joel, Ramiro, R. C., & Angel, M. G. J. METAL TENDENCY ANALYSIS, As AND Pb, IN AN URBAN AQUIFER SYSTEM. THE SALAMANCA CASE 2. (2000).

Betancourt, D., Martirena, F., Day, R., & Diaz, Y. (2007). Influencia de la adición de carbonato de calcio en la eficiencia energética de la producción de ladrillos de cerámica roja. *Revista ingeniería de construcción*, 22(3), 187-196.

Borrás E. y Tortajada-Genaro L.A. (2007). Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 583, 266-276. Doi:10.1016/j.aca.2006.10.043.

Brown, S. G., Herckes, P., Ashbaugh, L., Hannigan, M. P., Kreidenweis, S. M., & Collett Jr, J. L. (2002). Characterization of organic aerosol in Big Bend National Park, Texas. *Atmospheric Environment*, 36(38), 5807-5818.
<http://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/nanotechnology/nano02.htm>

Callén, M. S., De la Cruz, M. T., López, J. M., & Mastral, A. M. (2011). PAH in airborne particulate matter.: Carcinogenic character of PM10 samples and assessment of the energy generation impact. *Fuel Processing Technology*, 92(2), 176-182.

Callén, M. S., López, J. M., Iturmendi, A., & Mastral, A. M. (2012). Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. *Environmental Pollution*.

Camean-Fernández, A. M., Repetto-Jiménez, M., Jos-Gallego, Á., Moreno-Navarro, I. M., & Pichardo-Sánchez, S. (2012). *Tóxicos formados durante el procesado, preparación y almacenamiento de los alimentos*. Madrid: Diaz de Santos.

Campos, A. A., (2011). Diseño metodológico para la determinación y contribución de tipos de partículas atmosféricas en sitios contaminados por diversas fuentes emisoras predominantes. Tesis para obtener el grado de doctor en Ingeniería de Minerales, Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.

Campos-Ramos, A. A., Aragón-Piña, A., Alastuey, A., Galindo-Estrada, I., & Querol, X. (2011a). Levels, composition and source apportionment of rural background PM10 in western Mexico (state of Colima). *Atmospheric Pollution Research*, 2(4), 409.

Campos-Ramos, A., Aragón-Piña, A., Galindo-Estrada, I., Querol, X., & Alastuey, A. (2009). Characterization of atmospheric aerosols by SEM in a rural area in the western part of México and its relation with different pollution sources. *Atmospheric Environment*, 43(39), 6159-6167.

CARB-US. California Environmental Protection Agency.
<http://www.arb.ca.gov/research/aaqs/aaqs2.pdf>

Carranza, E. (2001). Contribución al conocimiento de las plantas del género *Ipomoea* L. (Convolvulaceae) en el estado de Guanajuato, México. Flora del Bajío y de Regiones Adyacentes. Fasc. Complementario XVIII. 72pp.

Carreras, A. C., Deluigi, M. T., & Riveros, J. A. (2004). ANÁLISIS DE AEROSOLAS ATMOSFÉRICOS DE LA CIUDAD DE SAN LUIS MEDIANTE XRF, XRD Y SEM. *Anales del IX Seminario Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X*.

Carreras, H. A., Calderón-Segura, M. E., Gómez-Arroyo, S., Murillo-Tovar, M. A., & Amador-Muñoz, O. (2013). Composition and mutagenicity of PAHs associated with urban airborne particles in Córdoba, Argentina. *Environmental Pollution*, 178, 403-410

Casas Úbeda José Manuel, López Francisca Gea, Javaloyes Tarí Esmeralda, Martín Peña Alberto, Pérez Navarro José Ángel, Triguero Sánchez Inmaculada, Vives Boix Francisco. 2007. Editorial Club Universitario, Education . 293 pp.

Castro, P., Vera, J., Cifuentes, L., Wellenius, G., Verdejo, H., Sepúlveda, L., & Llevaneras, S. (2010). Polución por material particulado fino (PM 2, 5) incrementa las hospitalizaciones por insuficiencia cardiaca. *Revista chilena de cardiología*, 29(3), 306-314.

CENICA/PT-APF-02, 2010. Procedimiento de Preparación y Pesaje de Filtros en el laboratorio.

Chen, J., Ying, Q., & Kleeman, M. J. (2009). Source apportionment of visual impairment during the California regional PM₁₀, PM_{2.5} air quality study. *Atmospheric Environment*, 43(39), 6136-6144.

Chen, Y., Shah, N., Braun, A., Huggins, F. E., & Huffman, G. P. (2005). Electron microscopy investigation of carbonaceous particulate matter generated by combustion of fossil fuels. *Energy & fuels*, 19(4), 1644-1651.

Chin M., Khan R., Remer L., Yu H., Rind D., Feingold G., Quinn P., Schwartz S., Streets D., Halthore, R y DeCola P., (2008), "Aerosol Properties and Their Impacts on Climate". Synthesis and Assessment Product 2.3. U.S. Climate Change Science Program.

Chow J., 1995. Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles. Air & Waste Management Association 45, 320-382.

Christenhusz, M.J.M, Reveal, J.L, Farjon, A., Gardner, M.F, Mill, R.R, y Chase, M.W. 2011. A new classification and linear sequence of extant gymnosperms. *Phytotaxa* 19: 55-70.

Comisión de Cooperación Ambiental, "Deposición ácida" (2013). Disponible en: http://www.cec.org/Storage/35/2619_SOE_AcidDep_es.pdf

Coz, E., Artíñano, B., Clark, L. M., Hernandez, M., Robinson, A. L., Casuccio, G. S. & Pandis, S. N. (2010). Characterization of fine primary biogenic organic aerosol in an urban area in the northeastern United States. *Atmospheric Environment*, 44(32), 3952-3962.

Cuevas-Lomas J. E (2011). Especiación química de PM_{2.5} en la ZMG: Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Reporte técnico de proyecto de aplicación profesional (PAP). ITESO, 36 p.

Daisey, J.M., Cheney, J.L., Lioy, P.J., 1986. Profiles of organic particulate emissions from air pollution sources-status and needs for receptors source apportionment modeling. *Journal of the Air and Pollution Control Association* 36, 17-33.

De Miranda, R. M., de Fatima Andrade, M., Fornaro, A., Astolfo, R., de Andre, P. A., & Saldiva, P. (2012). Urban air pollution: a representative survey of PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 5(1), 63-77.

Dergham, M., Lepers, C., Verdin, A., Billet, S., Cazier, F., Courcot, D., & Garcon, G. (2012). Prooxidant and proinflammatory potency of air pollution particulate matter (PM_{2.5-0.3}) produced in rural, urban, or industrial surroundings in human bronchial epithelial cells (BEAS-2B). *Chemical research in toxicology*, 25(4), 904-919.

Díaz Suárez, V., & Páez Pérez, C. (2011). Contaminación por material particulado en Quito y caracterización química de las muestras. *Revista Acta Nova*, 3(2). 24-27

Directiva 2004/107/CE. *Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.*

DOF. (2002). *Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-020-SSA1-1993. Diario Oficial de la Federación del 30 de Octubre de 2002.* http://www.nl.gob.mx/pics/pages/med_amb_mej_amb_sima_normas.base/nom-020-ssa1-1993.pdf.

DOF. (2010). *DOF. 2010. Norma Oficial Mexicana NOM-022-SSA1-2010.* . Obtenido de Diario Oficial de la Federación del 8 de Septiembre de 2010. http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5158348&fecha=08/09/2010

Dold, B., 2003. Aguas acidas: formación, predicción, control y prevención. Disponible en: http://www.unil.ch/webdav/site/cam/users/jlavanch/public/Le_personnel/Dold_2003_Agua
Duque, Z., Castilloa, J., Mejíasb, G., & Garcíab, S. (2010). SEM-EDS IN THE STUDY OF PM10. *Acta Microscopica*, 19(3), 312-321.

Duarte, M.A., 2010. Caracterización de partículas de polvo atmosférico de Barcelona y su relación con fuentes naturales y antropogénicas. Tesis para obtener el grado de maestría en Ingeniería de Minerales, Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.

EC. Environment Canada. (2012). Particulate matter. Disponible en: <http://www.ec.gc.ca/air/default.asp?lang=En&n=2C68B45C-0>:

EC. European Commission (2004), “Second Position Paper on Particulate Matter”. CAFÉ Working Group on Particulate Matter.

EC. European Commission (2011). European Commission. AIR QUALITY STANDARDS <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>

EC. EUROPA. (2011). Disponible en: <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>

Egerton R. (2005). Physical Principles of Electron Microscopy. An introduction to TEM, SEM, and AEM. Ed. Springer.

EFEVERDE (2014). Agencia EFE. Disponible en: <http://www.efeverde.com/>

El-Mubarak, A. H., Rushdi, A. I., Al-Mutlaq, K. F., Bazeyad, A. Y., Simonich, S. L., & Simoneit, B. R. (2013). Identification and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particulate matter of Riyadh, Saudi Arabia. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-10.

Emanuelsson, E. U., Hallquist, M., Kristensen, K., Glasius, M., Bohn, B., Fuchs, H., ... & Mentel, T. F. (2013). Formation of anthropogenic secondary organic aerosol (SOA) and its influence on biogenic SOA properties. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(5), 2837-2855.

EPA. (1990). *Clean Air Act, sec 112: hazardous air pollutants*. Disponible en: <http://www.epa.gov/ttn/atw/orig189.html>

EPA. (1995). Environmental Protection Agency. User's guide for the Industrial Source Complex (ISC3) dispersion models. Volume 2. Description of model algorithms.

EPA. (1996). (Environmental Protection Agency). Carcinogen Classifications, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development. Washington, EUA. EPA-600/R-93-089.

EPA (Environmental Protection Agency). (1999). Compendium method TO-13A: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Segunda edición. Cincinnati, EUA.

EPA. (2009). Environmental Protection Agency, "Integrated Science Assessment for Particulate Matter". EPA/600/R-08/139F.

EPA. (2013). Environmental Protection Agency. Air Quality Criteria for Particulate Matter, volumen I, pp 2-17 to 2-52.

EPAQS. (1999). Panel de Expertos en Normas de Calidad del Aire (EPAQS) Hidrocarburos aromáticos policíclicos. The Stationery Office, Londres (1999).

Ezcurra E. 1991. Las inversiones térmicas. *Revista Ciencias* 22, 51-53.

Fernández Bremauntz, A., Yarto Ramírez, M.A., & Castro Diaz, J., (2004). *Las sustancias tóxicas persistentes*. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), INNEC. Cap. 5. Disponible en: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/447/cap5.html>

Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A. M., Viana, M., Alastuey, A., Querol, X., 2010. Ultrafine particle formation in the inland sea breeze airflow in Southwest Europe. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 9615-9630.

Fernández González, D. (2012). Los alérgenos que respiramos. Disponible en: <https://buleria.unileon.es/handle/10612/1613>

Fon, T. Y. W., Noriatsu, O., & Hiroshi, S. (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aerosol of Higashi Hiroshima, Japan: pollution scenario and source identification. *Water, Air, and Soil Pollution*, 182(1-4), 235-243.

Forcone, A., & Ruppel, S. (2012). Polen de interés apícola del Noroeste de Santa Cruz (Patagonia Argentina): aspectos Morfológicos. *Boletín de la Sociedad Argentina de Botánica*, 47(1-2), 77-86.

Finlayson-Pitts B.J. y Pitts Jr. J.N. (2000). Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications. Academic Press. San Diego, EUA. 969 pp.

Gallego Picó, A., González Fernández, I. A., Sánchez Gimeno, B., Fernández Hernando, P., Garcinuño Martínez, R. M., Bravo Yague, J. C., et al. (2012). *Contaminación Atmosférica*. Madrid: Universidad Nacional de Educacion a Distancia.

Galvis, B., & Y Rojas, N. (2011). Relación entre PM_{2.5} y PM₁₀ en la ciudad de Bogotá. *Acta Nova*, 3(2).

Gasca J. M. 2007. Caracterización por SEM-EDS de aeropartículas antrópicas de la fracción respirable en la ciudad de Querétaro y su relación con fuentes contaminantes. Tesis de Maestría en Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro, México.

GEG. (2007). GEG (Gobierno del Estado de Guanajuato), SEMARNAT, SENER, IEGG(Instituto de Ecología del Estado de Guanajuato) y Presidencia municipal de Guanajuato. 2007. *Programa para mejorar la calidad del aire en Salamanca 2007-2012*. México. p. 168.

GEG. (2012). *PROAIRE(Programa para mejorar la calidad del aire en Salamanca 2007-2012)*. México. Disponible en <http://ecologia.guanajuato.gob.mx/sitio/>

Gélvez, I. M., Montañez, M. L. M., & Parra, A. Q. (2012). Actividad mutagénica y genotóxica en el material particulado fracción respirable MP. *Iatreia*, 25(4), 347-356.

Geron, C. (2009). Carbonaceous aerosol over a Pinus taeda forest in Central North Carolina, USA. *Atmospheric Environment*, 43(4), 959-969.

Gieré, R., & Querol, X. (2010). Solid particulate matter in the atmosphere. *Elements*, 6(4), 215-222.

Graham L. 2005. Chemical characterization of emission from advanced technology light-duty vehicles. *Atmospheric Environment* 39, 2385-2398.

Grantz, D.A., Garner, J.H.B., Johnson, D.W. (2003). Ecological effects of particle matter. *Environmental International* 29, 213-239.

Guo, H. Lee, Carolina del Sur, Ho, KF, Wang, XM, y Zou, SC (2003). Hidrocarburos aromáticos policíclicos de partículas asociada en la atmósfera urbana de Hong Kong. *Ambiente Atmosférico*, 37 (38).

Gyr, A. Rys Franz-S., 1995. Diffusion and transport of pollutants in atmospheric mesoscale flow. Ed. Springer.

Han, B., Ding, X., Bai, Z., Kong, S., & Guo, G. (2011). Source analysis of particulate matter associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial city in northeastern China. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(9), 2597-2604.

Harman, 1970. Modern Factor Analysis, Ed 2nd. The University of Chicago Press, Chicago and London.

Harrison R. M. y Yin J. 2000. Particulate matter in the atmosphere: wich particle properties are important for its effects on health. *The Science of the Total Environment* 249, 85-101.

Henestroza, O. R. (2009). Centrales. *Elementos: Ciencia y cultura*, 16(74), 39-44.

Heo, J-B., P. K. Hopke, and S-M. Yi. "Source apportionment of PM 2.5 in Seoul, Korea." *Atmospheric Chemistry and Physics* 9.14 (2009): 4957-4971.

Hernandez, H., & Rodriguez, R. (2012). Geochemical evidence for the origin of vanadium in an urban environment. *Environmental monitoring and assessment*, 184(9), 5327-5342.

Hernández, H., Rodríguez, R., Armienta, A., & Morales, P. (2007). Presencia de metales en suelos y agua subterránea en la zona urbana de Salamanca, Gto. *Technical report FOAM. COTAS Irapuato Valle de Santiago, CEAG* 72.

Hernández-Mena, L., Saldarriaga-Noreña, H., Carbajal-Romero, P., Cosío-Ramírez, R., & Esquivel-Hernández, B. (2010). Ionic species associated with PM_{2.5} in the City of Guadalajara, Mexico during 2007. *Environmental monitoring and assessment*, 161(1-4), 281-293.

Herrera Murillo, J., Campos Ramos, A., Ángeles García, F., Blanco Jiménez, S., Cárdenas, B., & Mizohata, A. (2012). Chemical composition of PM_{2.5} particles in Salamanca, Guanajuato Mexico: Source apportionment with receptor models. *Atmospheric Research*, 107, 31-41.

Holton, J. R., & Hakim, G. J. (2013). An Introduction to Dynamic Meteorology. USA: Elsevier Inc.

Hussein, T., Smolik, J., Kerminen, V. M., & Kulmala, M. (2012). Modeling dry deposition of aerosol particles onto rough surfaces. *Aerosol Science and Technology*, 46(1), 44-59.

IARC. International Agency for Research on Cancer. (2012). Disponible en: <http://www.iarc.fr/>

IARC (1987) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemical to humans 46:41–367.

IEEG. (2006). Inventario de emisiones Guanajuato 2006. http://ecologia.guanajuato.gob.mx/documentos/inventario_emisiones_2006.pdf

- IEEG. (2008). *Primer informe de resultados del programa para la calidad del aire en Salamanca (PROAIRES 2007-2012)*. Disponible en: www.ecologia.guanajuato.gob.mx.
- IEEG. (2009). *Segundo informe de resultados del programa para la calidad del aire en Salamanca (PROAIRES 2007-2012)*. Disponible en <http://ecologia.guanajuato.gob.mx/sitio/>
- IEEG. (2010). *Tercer informe de resultados del programa para la calidad del aire en Salamanca (PROAIRES)*. [http://ecologia.guanajuato.gob.mx/sitio/micro/biblioteca/aire_limpio/proaires/PROAIRE Salamanca 2007-2012 3er Informe.pdf](http://ecologia.guanajuato.gob.mx/sitio/micro/biblioteca/aire_limpio/proaires/PROAIRE_Salamanca_2007-2012_3er_Informe.pdf)
- IEEG. 2007. Programa para mejorar la calidad del aire en Salamanca 2007-2012. <http://ecologia.guanajuato.gob.mx/sitio/calidad-del-aire/7/PROAIRE-Salamanca>
- IEEG. 2013. Instituto de Ecología del estado de Guanajuato. Disponible en <http://calidadaire.guanajuato.gob.mx/>
- INE. (2009). Determinación de PM2.5, Compuestos Orgánicos Volátiles y H2S en la Ciudad de Salamanca. *Convenio INE-UAMI, Distrito Federal, México.* , 65.
- INE. (2009b). Evaluación preliminar del impacto ambiental por la producción artesanal de ladrillo: cambio climático, eficiencia energética y calidad del aire. Convenio No. INE/ADA-013/2009.
- INECC. (2007). Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. EL Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes y sus implicaciones para México. Disponible en: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/gacetas/422/convenio.html>
- INECC. (2007a). *Evaluación Preliminar de Tóxicos en Aire Ambiente con Alto Impacto Ecológico: Mercurio Total en Aire Ambiente y Emisiones de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos Producidos por Quema de Basura y Biomasa*. http://www.inecc.gob.mx/descargas/dgcenica/2007_estudio_cenica_fumec.pdf
- INECC. (2007b). Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Evaluación Preliminar de Tóxicos en Aire Ambiente con Alto Impacto Ecológico: Mercurio Total en Aire Ambiente y Emisiones de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos Producidos por Quema de Basura y Biomasa. Disponible en: http://www.inecc.gob.mx/descargas/dgcenica/2007_estudio_cenica_fumec.pdf
- INECC.(2008). Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. *Resultados de aplicación de modelos de simulación en Salamanca Guanajuato y en Tula Hidalgo*. Obtenido de [http://www.inecc.gob.mx/descargas/dgcenica/pres sem mon atm 08 hw.pdf](http://www.inecc.gob.mx/descargas/dgcenica/pres_sem_mon_atm_08_hw.pdf)
- INECC. (2011). *Cuarto almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en 20 ciudades mexicanas*. Obtenido de [http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/652/ebook/cuarto almanaque.html](http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/652/ebook/cuarto_almanaque.html)
- INECC. (2012). Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Guía metodológica para la estimación de emisiones de PM2.5. Primera ed. 106pag.

INECC. (2013). Programas para Mejorar la Calidad del Aire (Proaires) <http://www.inecc.gob.mx/calaire-indicadores/567-calaire-proaires>

INEGI. (2010). Instituto Nacional de Estadística y Geografía. *Censo de población y Vivienda*. Disponible en <http://www.inegi.org.mx/>

IPCC. (1996). Climate change. The science of climate change. Meira Filho LG Houghton JT, Callander BA, Harris N, Kattenberg A, Maskell k (Eds). Cambridge University Press, pp 584.

IPCC. (2001). Climate change. The scientific basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on climate change. Cambridge University press, Cambridge, Reino Unido y Nueva York, NY, Estados Unidos, 881 pp.

Janssen, N. A., Hoek, G., Simic-Lawson, M., Fischer, P., van Bree, L., ten Brink, H., ... & Cassee, F. R. (2011). Black carbon as an additional indicator of the adverse health effects of airborne particles compared with PM₁₀ and PM_{2.5}. *Environmental health perspectives*, 119(12), 1691.

Karnae, S., & John, K. (2011). Source apportionment of fine particulate matter measured in an industrialized coastal urban area of South Texas. *Atmospheric Environment*, 45(23), 3769-3776.

Khalili, N.R., Scheff, P.A., Holsen, T.M., 1995. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment* 29, 533–542.

Kulkarni, P., y Venkataraman, C. (2000). Hidrocarburos aromáticos policíclicos Atmosféricas en Mumbai, India. *Ambiente Atmosférico* , 34 (17), 2785-2790.

Kwon, H. J., Cho, S. H., Chun, Y., Lagarde, F., & Pershagen, G. (2002). Effects of the Asian dust events on daily mortality in Seoul, Korea. *Environmental Research*, 90(1), 1-5.

Labrada, G.J., (2006). Caracterización de partículas del polvo atmosférico de la zona metropolitana del Valle de México. Tesis para obtener el grado de maestría en Ingeniería de Minerales, Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.

Lavorato, M. B., Lakkis, S. G., Canziani, P. O., & Lacomí, H. (2010). Eventos de cirrus y múltiples tropopausas sobre Buenos Aires. *ANALES AFA* , 22, 109-113.

Leaderer, B. P., Naeher, L., Jankun, T., Balenger, K., Holford, T. R., Toth, C., & Koutrakis, P. (1999). Indoor, outdoor, and regional summer and winter concentrations of PM₁₀, PM_{2.5}, SO₄²⁻, H⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, NH₃, and nitrous acid in homes with and without kerosene space heaters. *Environmental Health Perspectives*, 107(3), 223.

Ledesma, M. (2011). *Principios de meteorología y climatología* (1a ed.). Madrid, España: Paraninfo.

Lee, JY, y Kim, YP (2007). Distribución de las fuentes de los HAP particulados en Seúl, Corea: Impacto del transporte a larga distancia de una megaciudad *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 (13), 3587-3596.

Leotz-Gartziandia, E., Tatry, V., & Carlier, P. (2000). Sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and oxygenated PAH in diesel exhaust and ambient air. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 20(1-4), 245-258.

Li, Z., Porter, E. N., Sjödin, A., Needham, L. L., Lee, S., Russell, A. G., & Mulholland, J. A. (2009). Characterization of PM 2.5-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta-Seasonal variations at urban, suburban, and rural ambient air monitoring sites. *Atmospheric Environment*, 43(27), 4187-4193.

Linares, B., Guizar, J., Amador, N., Garcia, A., Miranda, V., Perez, J., & Chapela, R. (2010). Impact of air pollution on pulmonary function and respiratory symptoms in children. Longitudinal repeated-measures study. *BMC pulmonary medicine*, 10(1), 62.

Lintelmann, J., Fischer, K., & Matuschek, G. (2006). Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter using high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1133(1), 241-247.

Lippmann, M. (2010). Targeting the components most responsible for airborne particulate matter health risks. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 20(2), 117-118.

Lippmann, M., & Chen, L. C. (2009). Health effects of concentrated ambient air particulate matter (CAPs) and its components. *Critical reviews in toxicology*, 39(10), 865-913.

Liu, M., Cheng, S. B., Ou, D. N., Hou, L. J., Gao, L., Wang, L. L., & Xu, S. Y. (2007). Characterization, identification of road dust PAHs in central Shanghai areas, China. *Atmospheric Environment*, 41(38), 8785-8795.

Lopes O. R., Varandas L., Arbilla G. (2014). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon levels in the vicinity of a petrochemical complex located in a densely populated area of the Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Pollution Research*. (5) 87-95.

Lucking, A. J., Lundback, M., Mills, N. L., Faratian, D., Barath, S. L., Pourazar, J., & Newby, D. E. (2008). Diesel exhaust inhalation increases thrombus formation in man. *European heart journal*, 29(24), 3043-3051.

Lundstedt S., White P.A., Lemieux C.L., Lynes K.D., Lambert L.B., Öberg L., Haglund P. y Tysklind M. (2007). Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic Aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites. *Ambio* 36, 475-485.

Machado, A., Velázquez, H., García, N., Acosta, L., Córdova, A., & Linares, M. (2007). Metales en PM10 y su dispersión en una zona de alto tráfico vehicular. *Interciencia: Revista de ciencia y tecnología de América*, 32(5), 312-317.

Magiera, T., Jabłońska, M., Strzyszcz, Z., & Rachwał, M. (2011). Morphological and mineralogical forms of technogenic magnetic particles in industrial dusts. *Atmospheric Environment*, 45(25), 4281-4290.

Mahmoud, K. F., Alfaro, S. C., Favez, O., Abdel Wahab, M. M., & Sciare, J. (2008). Origin of black carbon concentration peaks in Cairo (Egypt). *Atmospheric Research*, 89(1), 161-169.

Manoli, E., Kouras, A., & Samara, C. (2004). Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere*, 56(9), 867-878.

Marr, L. C., Dzepina, K., Jimenez, J. L., Reisen, F., Bethel, H. L., Arey, J., & Molina, M. J. (2006). Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(6), 1733-1745.

Martellini, T., Giannoni, M., Lepri, L., Katsoyiannis, A., 2012. One year intensive PM_{2.5} bound polycyclic aromatic hydrocarbons monitoring in the area of Tuscany, Italy. Concentrations, source understanding and implications. *Environmental Pollution* 164, 252-258.

Martinez Ataz, Ernesto., Diaz de Mera Morales Yolanda. (2004). Contaminación atmosférica. Nature. 288pages.

Martínez-Salinas, R. I., Leal, M. E., Batres-Esquivel, L. E., Domínguez-Cortinas, G., Calderón, J., Díaz-Barriga, F., & Pérez-Maldonado, I. N. (2010). Exposure of children to polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico: assessment of multiple sources. *International archives of occupational and environmental health*, 83(6), 617-623.

Matassoni, L., Pratesi, G., Centioli, D., Cadoni, F., Lucarelli, F., Nava, S., & Malesani, P. (2011). Saharan dust contribution to PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in urban and suburban areas of Rome: a comparison between single-particle SEM-EDS analysis and whole-sample PIXE analysis. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(3), 732-742.

Mejía, J. A., Rodríguez, R., & Berlín, J. (2001). Hydrodynamic and pollution of the urban aquifer system of Salamanca, Gto. The Salamanca Case 1. In *Proceedings of an international workshop on investigation, management and remediation of contaminated aquifers Alicante España* (pp. 335-346).

Melgarejo, J. C., Proenza, J. A., Galí, S., & Llovet, X. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62(1), 1-23.

Método EPA3540C. SOXHLET EXTRACTION.

<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3540c.pdf>

Millán M., Salvador R., Mantilla E. y Kallos G. (1997). Photo-oxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer, results from European research projects. *Journal of Geophysical Research* 102, 8811-8823.

Miller, K. A., Siscovick, D. S., Sheppard, L., Shepherd, K., Sullivan, J. H., Anderson, G. L. & Kaufman, J. D. (2007). Long-term exposure to air pollution and incidence of cardiovascular events in women. *New England Journal of Medicine*, 356(5), 447-458.

Moffet, Ryan, C., Desyaterik, Yury, Hopkins, Rebecca J., T ivanski, Alexei V., Gilles, Mary K., Wang, Y., Shuthanandan, V., Molina, Luisa T., Abraham, Rodrigo Gonzalez, Johnson, Kirsten S., Mugica, Violeta, Molina, Mario J., Laskin, Alexander., Prather, Kimberly A. 2008. Characterization of Aerosols Containing Zn, Pb, and Cl from an Industrial Region of Mexico City. US Department of Energy Publications. Paper 45.

Mohanraj, R., Dhanakumar, S., & Solaraj, G. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons bound to PM 2.5 in urban Coimbatore, India with emphasis on source apportionment. *The Scientific World Journal*, 2012.

Montenegro, R. A. (2011). Fukushima está más cerca de lo que creemos. *Publ. De la Fundación para la defensa del ambiente (FUNAM)*, 18.

MORENO, T., QUEROL, X., ALASTUEY, A., & Gibbons, W. (2011). Geoquímica Inorgánica Atmosférica: Elementos Trazadores de Fuentes Emisoras de Contaminantes. *Macla Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 15, 143-144.

Mugica V., Hernández S., Torres M. y García R. (2010). Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons exposure levels in Mexico City. *Journal Air & Waste Management Association* 60, 548-555. Doi 10.3155/1047-3289.60.5.548.

Murillo-Tovar, M. A., Amador-Muñoz, O., Villalobos-Pietrini, R., & Marriott, P. J. (2010). Selective Separation of Oxy-PAH from n-Alkanes and PAH in Complex Organic Mixtures Extracted from Airborne PM2. 5. *Chromatographia*, 72(9-10), 913-921.

Murillo-Tovar, M.A. (2012). OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES ANALÍTICAS PARA LA DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE *n*-ALCANOS, HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICICLICOS Y SUS DERIVADOS OXIGENADOS EN LAS AEROPARTÍCULAS $\leq 2.5 \mu\text{m}$. Tesis para obtener el grado de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México.

NAAQS-EPA. Agency, California Environmental Protection. (2010). Disponible en: <http://www.arb.ca.gov/research/aaqs/aaqs2.pdf>

Negral, L., Moreno-Grau, S., Moreno, J., Querol, X., Viana, M. M., & Alastuey, A. (2008). Natural and anthropogenic contributions to PM10 and PM2. 5 in an urban area in the western Mediterranean coast. *Water, air, and soil pollution*, 192(1-4), 227-238.

Nestor Y. Rojas, H. A. (2011). Characterizing priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in particulate matter from diesel and palm oil-based biodiesel B15 combustion. *Atmospheric Environment* , 45 (34), 6158–6162.

NOAA. (2008). *National Oceanic and atmospheric administration*. Retrieved from National weather service: disponible en:

http://www.srh.noaa.gov/srh/jetstream_sp/atmos/capas_atmos.htm

NOM-023-SSA1-1993. "SALUD AMBIENTAL. CRITERIO PARA EVALUAR LA CALIDAD DEL AIRE AMBIENTE, CON RESPECTO AL BIOXIDO DE NITROGENO (NO₂). VALOR NORMADO PARA LA CONCENTRACION DE BIOXIDO DE NITROGENO (NO₂) EN EL AIRE AMBIENTE, COMO MEDIDA DE PROTECCION A LA SALUD DE LA POBLACION".

<http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/023ssa13.html>

NOM-025-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana. Criterios para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto a material particulado. Valor de concentración máxima de material particulado para partículas suspendidas totales PST, partículas menores de 10 micrómetros PM₁₀ y partículas menores de 2.5 micrómetros PM_{2.5} en el aire ambiente como medida de protección a la salud. Secretaria de Salud. Diario Oficial de la Federación. D.O.F. 26 de Septiembre de 2005.

NOM-035-ECOL-1993 (Mexican Regulation). Methods of Measurement to Determine the Total Suspended Particle Concentration in the Air and the Procedure for the Calibration of the Measurement Equipment.

NOM-035-SEMARNAT-1993. Norma Oficial Mexicana. Establece los métodos de medición para determinar la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente y el procedimiento para la calibración de los equipos de medición. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación. D.O.F. 18 DE Octubre de 1993.

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-021-SSA1-1993. "SALUD AMBIENTAL. CRITERIO PARA EVALUAR LA CALIDAD DEL AIRE AMBIENTE CON RESPECTO AL MONOXIDO DE CARBONO (CO). VALOR PERMISIBLE PARA LA CONCENTRACION DE MONOXIDO DE CARBONO (CO) EN EL AIRE AMBIENTE, COMO MEDIDA DE PROTECCION A LA SALUD DE LA POBLACION".<http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/021ssa13.html>

NPI, 2012. Particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) Health effects. National Pollutant Inventory. Disponible en: <http://www.npi.gov.au>

Oda, J., Maeda, I., Mori, T., Yasuhara, A., y Saito, Y. (1998). Las proporciones relativas de los hidrocarburos aromáticos policíclicos y derivados oxigenados en partículas orgánicas acumuladas como afectada por las fuentes de contaminación del aire. *Tecnología Ambiental* , 19 (10), 961-976.

Olaru, E. A., Offer, Z. Y., Ruta, F., & Udrea, I. (2012). Chemical and micromorphological properties of TSP and PM10 particles: case study in Bucharest urban area. *Environmental monitoring and assessment*, 184(8), 4737-4745.

OYARZÚN G, M. A. N. U. E. L. (2010). Contaminación aérea y sus efectos en la salud. *Revista chilena de enfermedades respiratorias*, 26(1), 16-25.

Paramonov, M., Virkkula, A., Grönholm, T., Göke, S., & Laakso, L. (2011). Below-cloud scavenging of aerosol particles by snow at an urban site in Finland. *Boreal Environment Research*, 16(4), 304-320.

Parra, A. Q., Vargas, M. J. Q., & Gélvez, I. (2014). INFLUENCIA DE LOS HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS (HAPs) Y METALES EN LA CALIDAD DEL AIRE DE PAMPLONA Y SUS EFECTOS GENOTOXICOS. *REVISTA AMBIENTAL AGUA, AIRE Y SUELO*, 4(2).

Petruk, W., 2000. Applied mineralogy in the mining industry. Ed. Springer.

Pey, J., Querol, X., & Alastuey, A. (2009). Variations of levels and composition of PM10 and PM2.5 at an insular site in the Western Mediterranean. *Atmospheric research*, 94(2), 285-299.

Pineda-Martinez, L. F., Carbajal, N., Campos-Ramos, A. A., Noyola-Medrano, C., & Aragón-Piña, A. (2011). Numerical research of extreme wind-induced dust transport in a semi-arid human-impacted region of Mexico. *Atmospheric Environment*, 45(27), 4652-4660.

PNUMA. (2010). *Anuario del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente*. Disponible en: http://www.uncclearn.org/sites/www.uncclearn.org/files/unep132_spn.pdf#page=43

Pope III, C. A., & Dockery, D. W. (2006). Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(6), 709-742.

Priego-Capote, F., y Luque de Castro, MD (2004). Usos analíticos de ultrasonido I. Preparación de la muestra. *Trac Tendencias en Química Analítica*, 23 (9), 644-653.

Querol, X., Pey, J., Minguillón, M. C., Pérez, N., Alastuey, A., Viana, M., ... & Artinano, B. (2008). PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(1), 111-128.

Rodríguez, I., Galí, S., Marcos, C., 2009. Atmospheric inorganic aerosol of a non-industrial city in the centre of an industrial region of the North of Spain, and its possible influence on the climate on a regional scale. *Environ Geol.* 56, 1551-1561.

Ramanathan, V., & Carmichael, G. (2008). Global and regional climate changes due to black carbon. *Nature geoscience*, 1(4), 221-227.

Ravindra, K., Sokhi, R., & Van Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42(13), 2895-2921.

RED LADRILLERAS (2011). PROGRAMA DE EFICIENCIA ENERGÉTICA EN LADRILLERAS ARTESANALES DE AMÉRICA LATINA PARA MITIGAR EL CAMBIO CLIMÁTICO. <http://www.redladrilleras.net/website/>

Redaire, Red de vigilancia de la calidad del aire. (2013). Protocolo para el muestreo de partículas suspendidas totales (PST) utilizando el equipo muestreador de alto volumen Hi-Vol. Disponible en: www.unalmed.edu.co/redaire/protocolos/protocolo%20PM10.pdf.

Reyes, J. G., Guzmán, E. T. R., Gutiérrez, A. S. P., & Aguirre, C. E. BIOAEROSOL DEPOSITADOS VÍA HÚMEDA-SECA EN LA ZONA METROPOLITANA DEL VALLE DE TOLUCA.

Rissanen, T., Hyötyläinen, T., Kallio, M., Kronholm, J., Kulmala, M., & Riekkola, M. L. (2006). Characterization of organic compounds in aerosol particles from a coniferous forest by GC-MS. *Chemosphere*, 64(7), 1185-1195.

Robinson, A.L., Subramanian, R., Donahue, N.M., Bernardo- Bricker, A., Rogge, W.F., (2006). Source apportionment of molecular markers and organic aerosols 1. Polycyclic aromatic hydrocarbons and methodology for data visualization. *Environmental Science and Technology* 40, 7813–7820.

Saldarriaga-Noreña, H., Hernández-Mena, L., Ramírez-Muñiz, M., Carbajal-Romero, P., Cosío-Ramírez, R., & Esquivel-Hernández, B. (2009). Characterization of trace metals of risk to human health in airborne particulate matter (PM_{2.5}) at two sites in Guadalajara, Mexico. *Journal of Environmental Monitoring*, 11(4), 887-894.

Salinas A. J. (2011). Caracterización fisicoquímica del material particulado en la comunidad foral de Navarra. Universidad de Navarra, Facultad de Ciencias. Pampola: Tesis Doctoral .

Sánchez-Guerra, M., Pelallo-Martínez, N., Díaz-Barriga, F., Rothenberg, S. J., Hernández-Cadena, L., Faugeron, S., & Quintanilla-Vega, B. (2012). Environmental polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure and DNA damage in Mexican children. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 742(1), 66-71.

Satsangi, A., Pachauri, T., Singla, V., Lakhani, A., & Kumari, K. M. (2012). Organic and elemental carbon aerosols at a suburban site. *Atmospheric Research*, 113, 13-21.

Scandoleira, F. C., Lima, J. R. B., & Hidalgo Falla, P. (2012). Metodología innovadora para la determinación de material particulado en suspensión y sus aplicaciones en la industria minera. *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica*, 12(23), 7-11.

SMA, 2012. Meteorología. Secretaria del Medio Ambiente. Disponible en:

<http://www.sma.df.gob.mx>

SE. Secretaria de Economía. (2005). “Catálogo de Normas Oficiales Mexicanas”. Disponible en: <http://www.economia.noms.gob.mx>

SE. Secretaria de Economía. (2012). Perfil del mercado de la Barita. Disponible en: <http://www.economia.gob.mx>

Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2012). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. Segunda edición. John Wiley & Sons. New York, EUA. 1326 pp.

SENER. (2013). Secretaria de Energía. Disponible en: http://www.sener.gob.mx/res/85/Refinacion_Web.pdf

Shi, Z., Shao, L., Jones, T. P., Whittaker, A. G., Lu, S., Berube, K. A., ... & Richards, R. J. (2003). Characterization of airborne individual particles collected in an urban area, a satellite city and a clean air area in Beijing, 2001. *Atmospheric environment*, 37(29), 4097-4108.

Shimmo M., Adler H., Hyötyläinen T., Hartonen K., Kulmala M. y Riekkola M-L. (2002). Analysis of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons by on-line coupled supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry. *Atmospheric Environment* 36, 2985-2995.

Shindell, D. T., Faluvegi, G., Koch, D. M., Schmidt, G. A., Unger, N., & Bauer, S. E. (2009). Improved attribution of climate forcing to emissions. *Science*, 326(5953), 716-718.

Shripad N. Agashe. Eric Caulton. (2009) Pollen and Spores Applications with Special Emphasis on Aerobiology and Allergy. Published by Science Publishers, Enfield, NH, USA.

Sienra MR, Préndez M. Metodología para la extracción, fraccionamiento y cuantificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en material particulado urbano. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química* 2:1-19. 2002.

Silvy, R. P. (2004). Future trends in the refining catalyst market. *Applied Catalysis A: General*, 261(2), 247-252.

SIMAT. Sistema de monitoreo atmosférico. (2014). Disponible en: <http://www.calidadaire.df.gob.mx/calidadaire/index.php?opcion=6&opcioninfoconsultas=7>

Sosa Ferrera Zoraida, C. P. (2004). The use of micellar systems in the extraction and pre-concentration of organic pollutants in environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23 (7), 469–479.

Sosa Iglesias, G. (2003). Caracterización intensiva de la calidad del aire local y regional en la ciudad de Salamanca, Gto.: Campaña de monitoreo atmosférico 2003. *Instituto Mexicano de Petróleos*.

Spedding D.J. 1981. Contaminación atmosférica. Barcelona. Ed. Reverte.

Susan, S. (Ed.). (2007). *Climate change 2007-the physical science basis: Working group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC* (Vol. 4). Cambridge University Press.

Szidat, S., Jenk, T. M., Synal, H. A., Kalberer, M., Wacker, L., Hajdas, I., & Baltensperger, U. (2006). Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by ^{14}C . *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 111(D7).

Tabazadeh, A. (2005). Organic aggregate formation in aerosols and its impact on the physicochemical properties of atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 39(30), 5472-5480.

Thornhill, D. A., Foy, B. D., Herndon, S. C., Onasch, T. B., Wood, E. C., Zavala, M., & Marr, L. C. (2008). Spatial and temporal variability of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(12), 3093-3105.

Thurman E.M. y Mills M.S. (1998). Solid-phase extraction: principles and practice. En: *Chemical Analysis: a series of monographs on analytical chemistry and its applications* (Winefordner J.D, Ed). John Wiley & Sons. New York, EUA. 339 pp.

TO-13A (EPA). (1999). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).
<http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-13arr.pdf>

Tran T., Amador-Muñoz O., Purcaro G. y Marriott P.J. (2007). Gas chromatographic analysis of polyaromatic hydrocarbons. En: *Environmental Impact of Polynuclear AromaticHydrocarbons* (Chimezie Anyakora, Ed.). Kerala, India. pp. 1-48.

UDA. 2012. Microscopia electrónica de transmisión. Universidad de Alicante. Disponible en:
http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/microscopia/tem.html

Umbría, A., Galán, M., Muñoz, M. J., & Martín, R. (2004). Characterization of atmospheric particles: analysis of particles in the Campo de Gibraltar. *Atmósfera*, 17(4), 191-206.

USEPA, (1995) . Primary Zinc Smelting. United States Environmental Protection Agency. Disponible en: <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/bgdocs/b12s07.pdf>

USEPA, 2004. Air quality criteria for particulate matter, Octubre 2004. United States Environmental Protection Agency. Disponible en:
http://oaspub.epa.gov/eims/eimscomm.getfile?p_download_id=435945

USEPA. (2006). *United States Environmental Protection*. Retrieved from Particulate Matter, Health: disponible en: <http://www.epa.gov/pm/health.html>

USEPA. (2010). *Standards, Ambient Air Quality*. Disponible en: <http://www.epa.gov/air/criteria.html>

USEPA. (2011). *Air Quality Planning & Standards*. Retrieved from United States Environmental Protection Agency: Disponible en: <http://www.epa.gov/ord/ca/quick-finder/particulate.html>

Valavanidis A., Fiotakis K., Bakeas E. y Vlahogianni T. (2005). Electron paramagnetic resonance study of the generation of reactive oxygen species catalysed by transition metals and quinoid redox cycling by inhalable ambient particulate matter, *Redox Report* 10, 37-51.

Valle-Hernández, B. L., Amador-Muñoz, O., Jazcilevich-Diamant, A., Hernández-López, A. E., Villalobos-Pietrini, R., & González-Oropeza, R. (2013). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particulate Matter Emitted by the Combustion of Diesel and Biodiesel. *Combustion Science and Technology*, 185(3), 420-434.

Vega, E., Eidels, S., Ruiz, H., López-Veneroni, D., Sosa, G., Gonzalez, E., ... & Edgerton, S. A. (2010). Particulate air pollution in Mexico City: a detailed view. *Aerosol Air Qual. Res*, 10(3), 193-211.

Vega, E., Ruiz, H., Martinez-Villa, G., Sosa, G., Gonzalez-Avalos, E., Reyes, E., & Garcia, J. (2007). Fine and coarse particulate matter chemical characterization in a heavily industrialized city in central Mexico during winter 2003. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(5), 620-633.

Velázquez Zapata J. A. (2003). Modelación del transporte y difusión del SO₂ a partir de una fuente fija puntual en la ciudad de San Luis Potosí. Tesis de Maestría en Hidrosistemas. Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Viana M., Querol X., Alastuey A., Cuevas E. y Rodríguez S. 2002. Influence of Africandust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network. *Atmospheric Environment* 36, 5751-5875.

Villarroel, S., Morales, J. R., Miranda, J., Díaz, S., Arce, M., & Campos, C. (2009). Capture, quantification and characterization of the settleable particulated material on Copiapó city roofs. *IDESIA*, 27(3), 47-57.

Viñas, L., Franco, M. A., & González, J. J. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbon composition of sediments in the Ria de Vigo (NW Spain). *Archives of environmental contamination and toxicology*, 57(1), 42-49.

Mouradian, G., Oliver, K., Servin, T., 2001. Airborne Toxic Control Measure for emissions of Hexavalent Chromium and Cadmium from Motor Vehicle and Mobile. Equipment Coatings.. California Environ. Protection Agency, Air Resources Board, Staff Report, EUA.

- Walgraeve, C., Demeestere, K., Dewulf, J., Zimmermann, R., & Van Langenhove, H. (2010). Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence. *Atmospheric environment*, 44(15), 1831-1846.
- Wang, W., Huang, M. J., Kang, Y., Wang, H. S., Leung, A. O., Cheung, K. C., & Wong, M. H. (2011a). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban surface dust of Guangzhou, China: Status, sources and human health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 409(21), 4519-4527.
- Wang, X., Cheng, H., Xu, X., Zhuang, G., Zhao, C., (2008). A wintertime study of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} and PM_{2.5-10} in Beijing: Assessment of energy structure conversion. *Journal of Hazardous Materials* 157, 47-56.
- Wang, Y. C., Qiao, M., Liu, Y. X., Arp, H. P. H., & Zhu, Y. G. (2011). Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbon uptake pathways and risk assessment of vegetables from waste-water irrigated areas in northern China. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(2), 433-439.
- Wark, K., & Warner, C. (2002). Contaminacion del Aire, Origen y Control. México: Limusa.
- Watkins, M., Adams, N., Gallenstein, Ch., Jorgensen, M., Mahdavi, R., Mehl, D.,
- WHO (2006), "WHO Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide". Global update 2005. Summary of Risk Assessment.
- WHO. (2003). Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide: Report on a WHO Working Group. World Health Organization, WHO, Regional Office for Europe.
- WHO. (2011). *World Health Organization*. Public Health and Environment (PHE), database: outdoor air pollution in cities. Disponible en: http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/en/
- WHO. (2011b). *World Health Organization*. Obtenido de air quality and health: disponible en: <http://www.who.int/es/>
- Wingfors, H., Sjödin, Å., Haglund, P., & Brorström-Lundén, E. (2001). Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden. *Atmospheric Environment*, 35(36), 6361-6369.
- Wöhrnschimme Henry. (2008). Aplicación de modelos de simulación en Salamanca Gto. y en Tula Hidalgo. INE-CENICA. http://www.inecc.gob.mx/descargas/dgcenica/pres_sem_mon_atm_08_hw.pdf
- Yang, D., Qi, S., Devi, N. L., Tian, F., Huo, Z., Zhu, Q., & Wang, J. (2012). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} and PM₁₀ in Tanggu District, Tianjin Binhai New Area, China. *Frontiers of Earth Science*, 6(3), 324-330.

Yassi, A., Kjellström, T., de Kok, T., & L. Guidotti, T. (2002). Salud ambiental básica. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, Organización Mundial de la Salud.

Yttri, K. E., Myhre, C. L., & Tørseth, K. (2009). Los aerosoles carbonosos: un desafío pendiente. *Boletín de la OMM*, 58(1), 55.

Yue, W., Li, X., Liu, J., Li, Y., Yu, X., Deng, B., ... & Yang, S. (2006). Characterization of PM_{2.5} in the ambient air of Shanghai city by analyzing individual particles. *Science of the Total Environment*, 368(2), 916-925.

Zanella, R., Cedeño-Caero, L., Viveros, O., & Mireles, E. (2007). DESULFURACION OXIDATIVA DE ORGANOAZUFRADOS CON CATALIZADORES DE ORO Y PLATA SOPORTADOS EN OXIDO DE TITANIO OXIDESULFURIZATION OF ORGANOSULFUR COMPOUNDS WITH GOLD AND SILVER CATALYSTS SUPPORTED ON TITANIA. *Revista Mexicana De Ingenieria Quimica*, 6(2), 147-156.

Zanón, M. P., & Triola, M. D. C. (2008). *Medio atmosférico, El. Meteorología y contaminación* (Vol. 36). Edicions Universitat Barcelona.

Zavala-Reyes J. C. 2012. Caracterización microscópica de material particulado proveniente de actividades minero-metalúrgicas y modelación numérica de su dispersión en la ciudad de Torreón Coahuila. Tesis para obtener el grado de maestría en Ingeniería de Minerales, Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, S.L.P. México.

Zuluaga Quintero, M., Valencia Ruiz, A. M., & Ortiz Trujillo, I. C. (2009). Efecto genotóxico y mutagénico de contaminantes atmosféricos. *Medicina UPB*, 28(1), 33-41.

Apéndice A. Validación del programa de muestreo

Para la validación del año se consideró el número de días indicados en el calendario de muestreo, para lo cual fue necesario contar con al menos tres trimestres válidos que cumplieran con el número de muestras aceptables (para cada trimestre se requiere un mínimo de 75 % de muestras válidas), por lo contrario no se aceptaría el muestreo o no se podría evaluar el cumplimiento de la norma NOM-035-SEMARNAT-1993. En este caso la **Tabla A1** indica la eficiencia en los días muestreados indica el 100 % en los dos primeros trimestres, 91 y 87 % para los siguientes, por lo cual el muestreo es válido y aceptable. Existen diferentes criterios de control para invalidar un muestreo (Campos, 2011) y en este monitoreo las causas por las que se invalidaron los tres filtros fue la ausencia de energía eléctrica que apagó el equipo y no permitió la toma de muestra.

Calendario de muestreo 2011- 2012

DICIEMBRE						
D	L	M	M	J	V	S
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	31

ENERO						
D	L	M	M	J	V	S
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

FEBRERO						
D	L	M	M	J	V	S
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29			

MARZO						
D	L	M	M	J	V	S
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	31

ABRIL						
D	L	M	M	J	V	S
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30					

MAYO						
D	L	M	M	J	V	S
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	31		

JUNIO						
D	L	M	M	J	V	S
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30

JULIO						
D	L	M	M	J	V	S
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

AGOSTO						
D	L	M	M	J	V	S
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	

SEPTIEMBRE						
D	L	M	M	J	V	S
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30						

OCTUBRE						
D	L	M	M	J	V	S
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30	31			

NOVIEMBRE						
D	L	M	M	J	V	S
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	

DICIEMBRE						
D	L	M	M	J	V	S
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31					

Tabla A1. Días muestreados en las estaciones de monitoreo CR y DIF.

	1er. trimestre	2do. trimestre	3er. trimestre	4to. trimestre
	05/12/2011	04/03/2012	02/06/2012	06/09/2012
	11/12/2011	10/03/2012	08/06/2012	12/09/2012
	17/12/2011	16/03/2012	14/06/2012	18/09/2012
	23/12/2011	22/03/2012	20/06/2012	24/09/2012
	29/12/2011	28/03/2012	26/06/2012	30/09/2012

	04/01/2012	03/04/2012	02/07/2012	06/10/2012
	10/01/2012	09/04/2012	08/07/2012	12/10/2012
	16/01/2012	15/04/2012	14/07/2012	18/10/2012
	22/01/2012	21/04/2012	20/07/2012	24/10/2012
	28/01/2012	28/04/2012	26/07/2012	30/10/2012
	03/02/2012	03/05/2012	01/08/2012	05/11/2012
	09/02/2012	09/05/2012	09/08/2012	11/17/2012*
	15/02/2012	15/05/2012	13/08/2012	17/11/2012*
	21/02/2012	21/05/2012	19/08/2012	23/11/2012
	27/02/2012	27/05/2012	25/08/2012*	29/11/2012
			31/08/2012	
Eficiencia:	100%	100%	91%	87%

*muestreos no válidos.

Apéndice B. Algunas fichas palinológicas

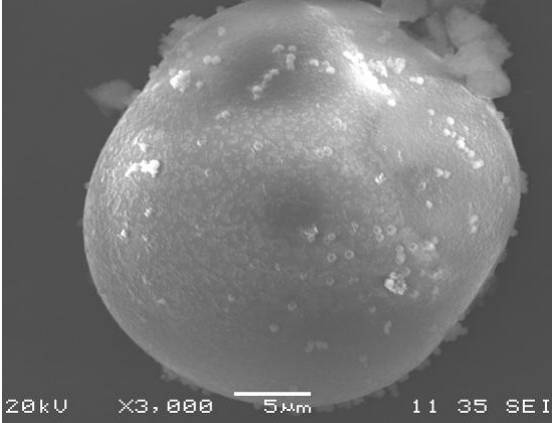
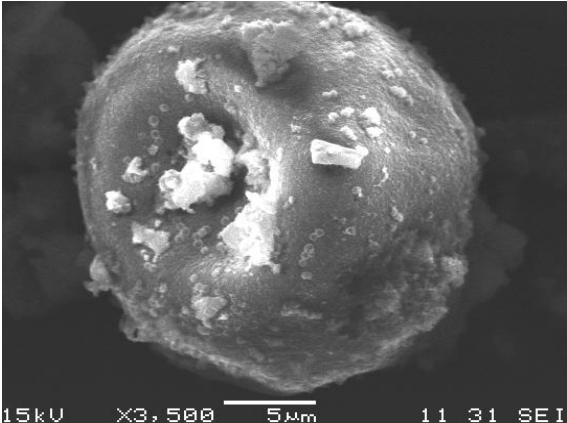
FICHA PALINOLÓGICA	Familia: <i>Cupressaceae</i>
	
IMAGEN 1063R	
Descripción palinológica: Grano de polen inaperturado, ornamentación gemada-verrugada, con depresiones en la superficie; eje polar de 28.59µm y eje ecuatorial de 29.90µm, forma prolato-esferoidal de acuerdo a la fórmula P/E= 28.59/29.90=0.95.	
	

IMAGEN T89_17

Descripción palinológica: Grano de polen inaperturado, ornamentación gemada-verrugada, con depresiones en la superficie; eje polar de 22.69µm y eje ecuatorial de 22.05µm, forma prolato-esferoidal de acuerdo a la fórmula P/E= 22.69/22.05=1.02.

FICHA PALINOLÓGICA

Familia: *Pinaceae*

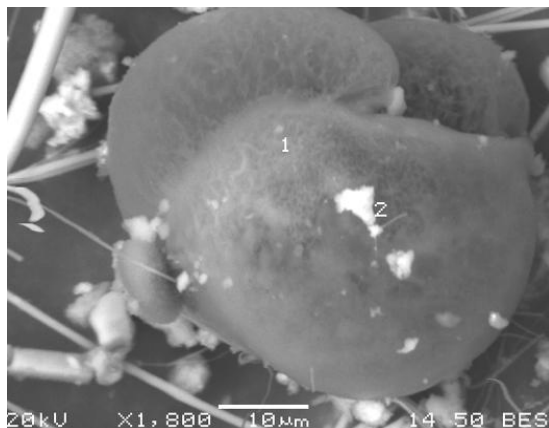


IMAGEN 1895

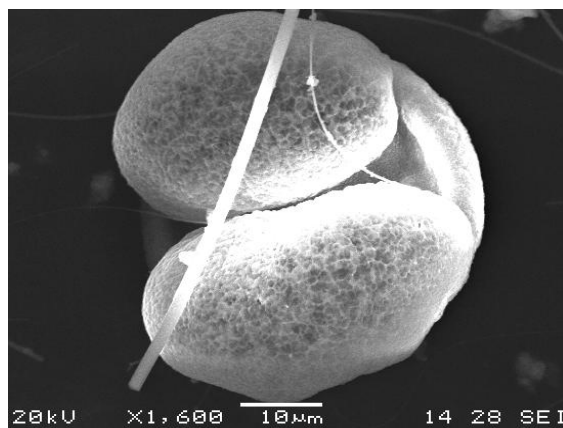


IMAGEN 1897J

Descripción palinológica: Grano de polen, provisto de dos sacos aéreos, con estructura alveolar reticulada; ornamentación verrugada en la superficie del cuerpo, de 39.23µm de largo y de 30.22µm de ancho; largo del grano 46.15µm.

Descripción palinológica: Grano de polen, provisto de dos sacos aéreos, con estructura alveolar reticulada; ornamentación verrugada en la superficie del cuerpo, de 47.05µm de largo y de 41.17µm de ancho; largo del grano 50.29µm.

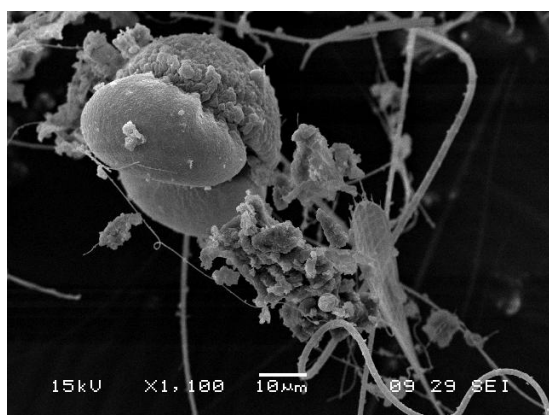


IMAGEN 21280T6

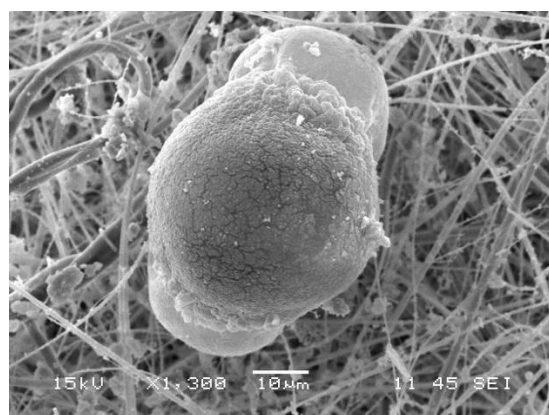


IMAGEN 6770POL

Descripción palinológica: Grano de polen provisto de

Descripción palinológica: Grano de polen provisto de

dos sacos aéreos estriados-microperforado; ornamentación granulada-verrugada en la superficie del cuerpo; largo del grano de 27.7µm.

dos sacos aéreos con estructura estriada; ornamentación granulada-verrugada en la superficie del cuerpo; de 21.8µm de largo y 48.1µm de ancho.

FICHA PALINOLÓGICA

Familia: *Oleaceae*

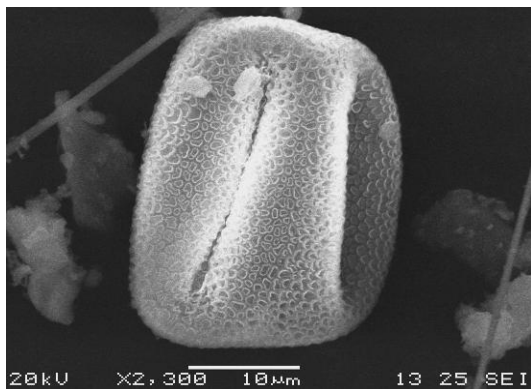


IMAGEN 1781H

Descripción palinológica: Grano de polen tricolpado, ornamentación reticulada heterobrocada, lúminas y muros menores de 1µm; eje polar de 31.96µm y eje ecuatorial de 23.52µm, forma prolato de acuerdo a la fórmula $P/E = 31.96/23.52 = 1.35$.

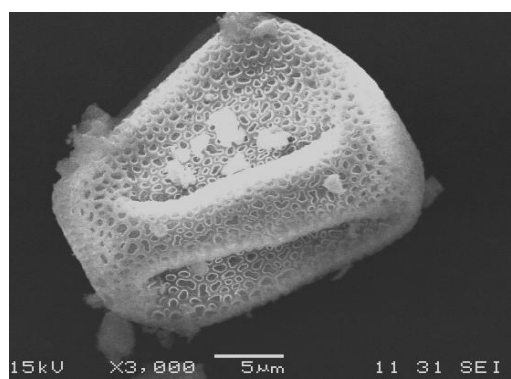


IMAGEN T89_5

Descripción palinológica: Grano de polen tricolpado, ornamentación reticulada heterobrocada, lúminas y muros menores de 1µm; eje polar 27.7µm y eje ecuatorial 18.78µm, forma prolato-esferoidal de acuerdo a la fórmula $P/E = 27.7/18.78 = 1.36$

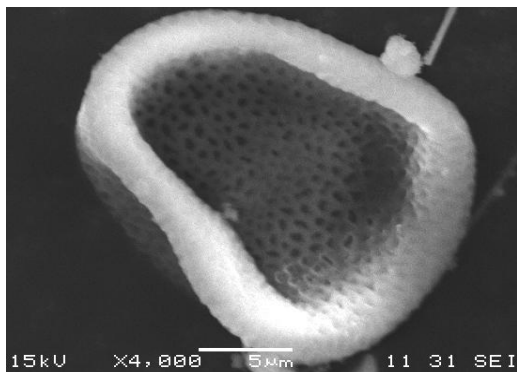


IMAGEN T143_13

Descripción palinológica: Grano de polen aparentemente sin abertura, ornamentación reticulada heterobrocada, lúminas y muros menores de 1µm; eje polar de 21.70µm y eje ecuatorial de 16.13µm, forma prolato de acuerdo a la fórmula $P/E = 21.70/16.13 = 1.34$.

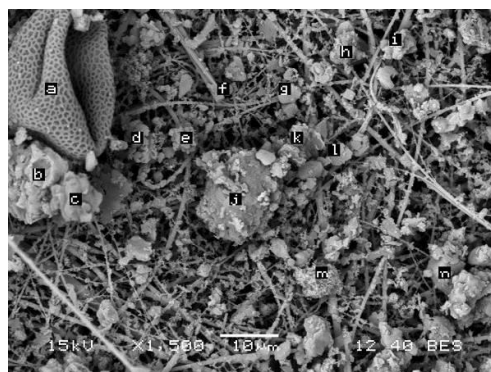
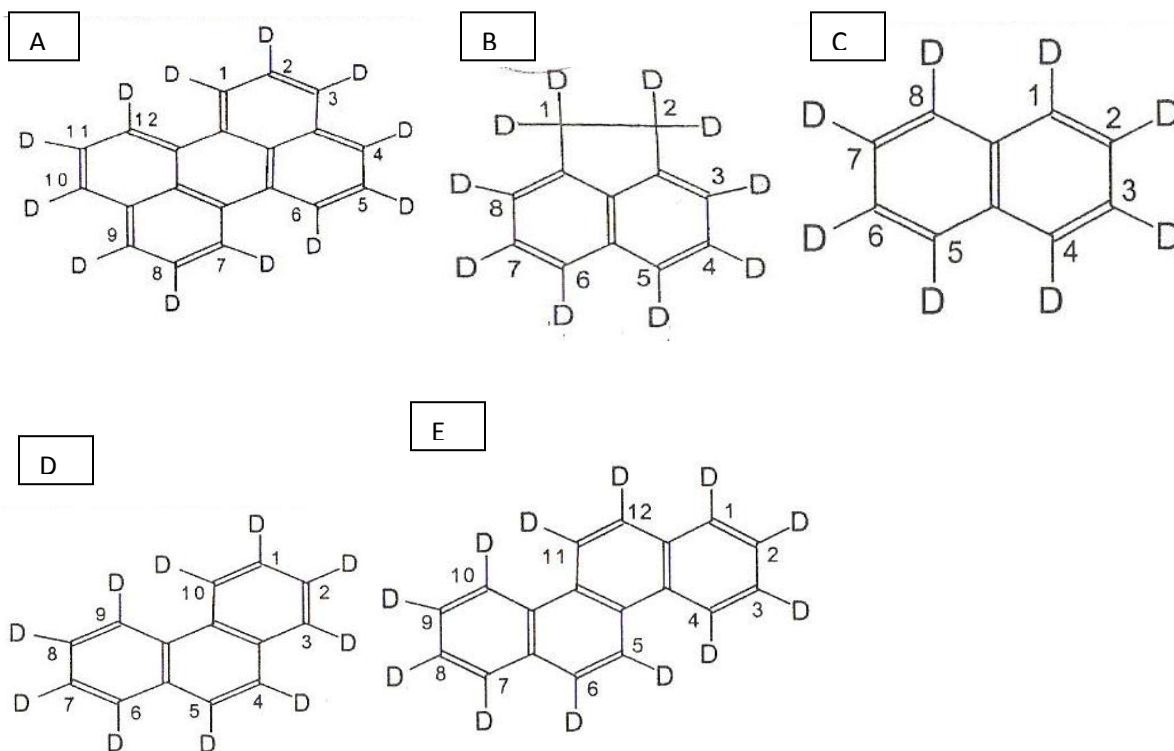


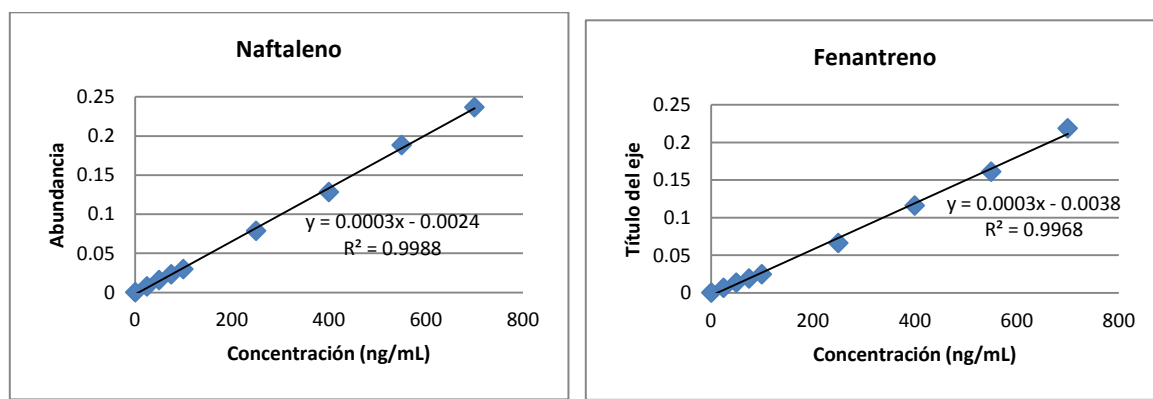
IMAGEN 6771_3BI

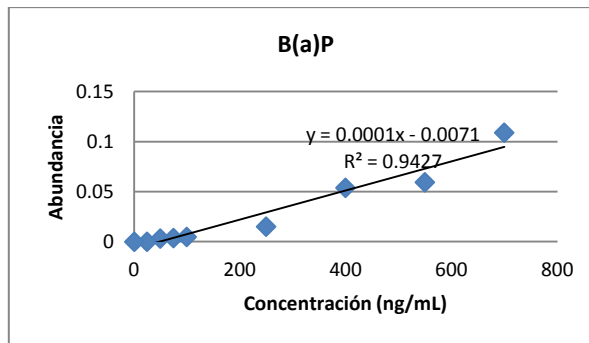
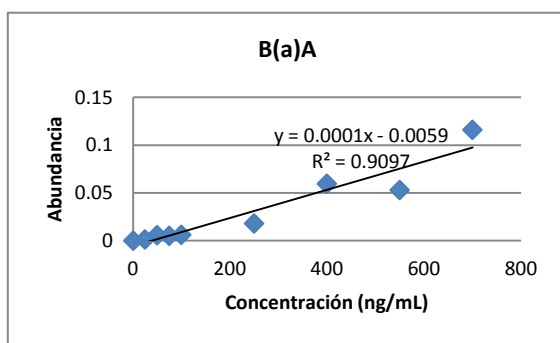
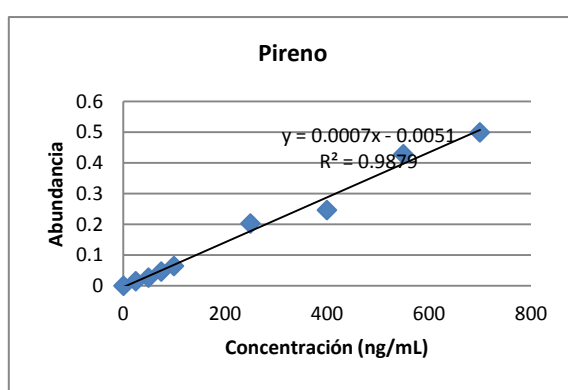
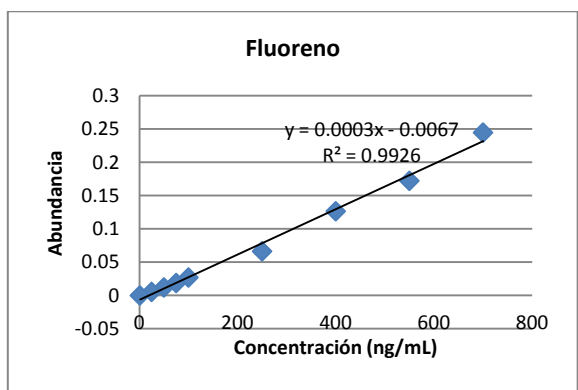
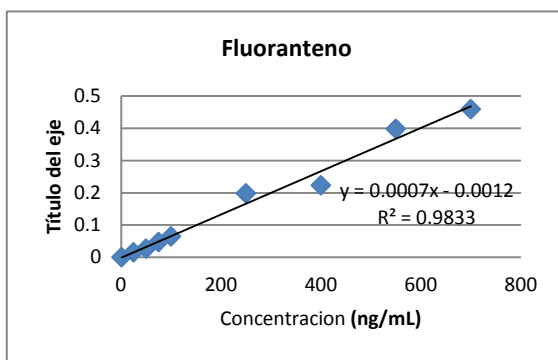
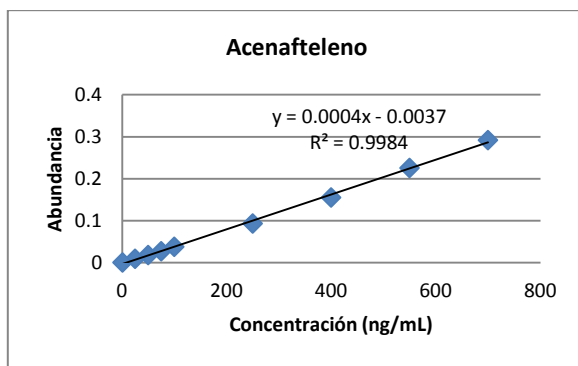
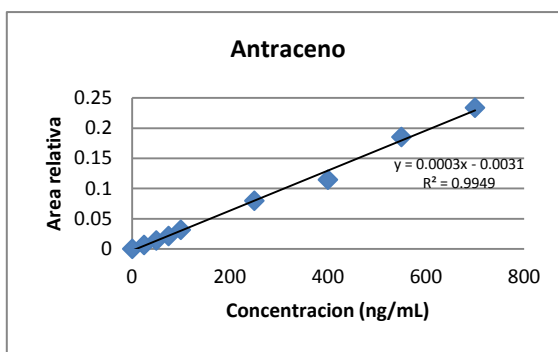
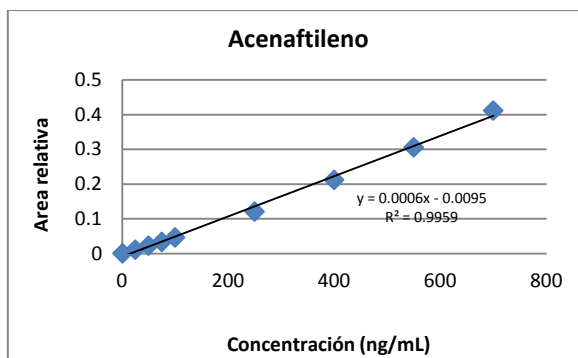
Descripción palinológica: Grano de polen tricolpado, eje polar de 17.2µm y eje ecuatorial de 25.0µm; ornamentación reticulada, forma oblato-esferoidal de acuerdo a la fórmula: $P/E = 17.2/25.0 = 0.68$.

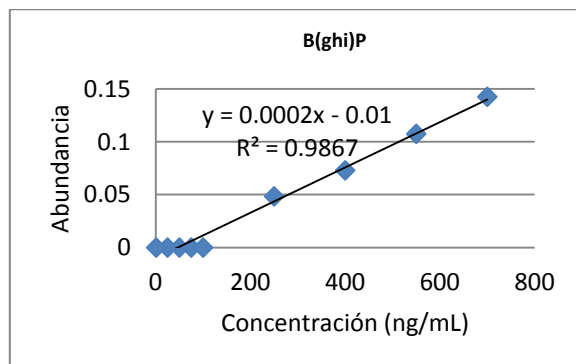
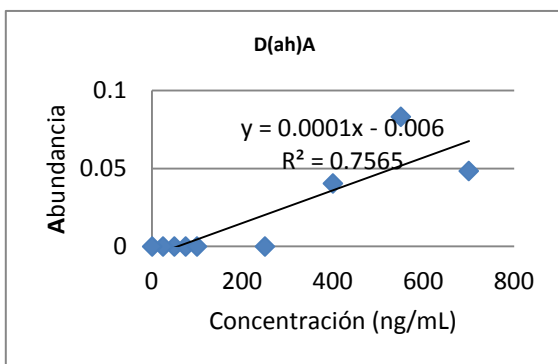
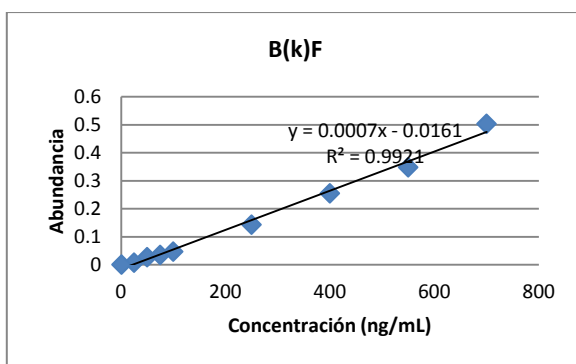
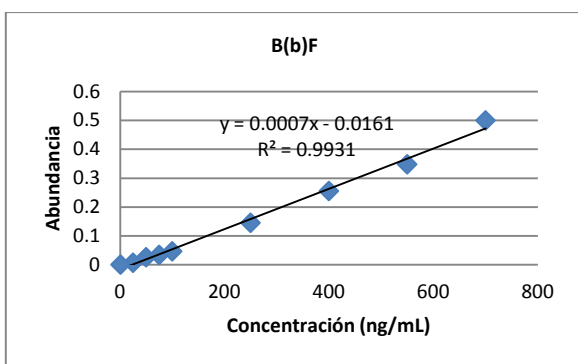
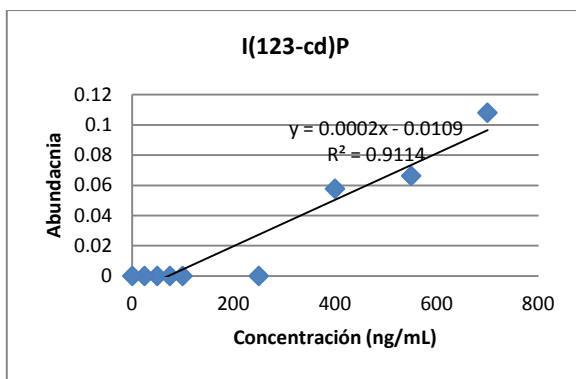
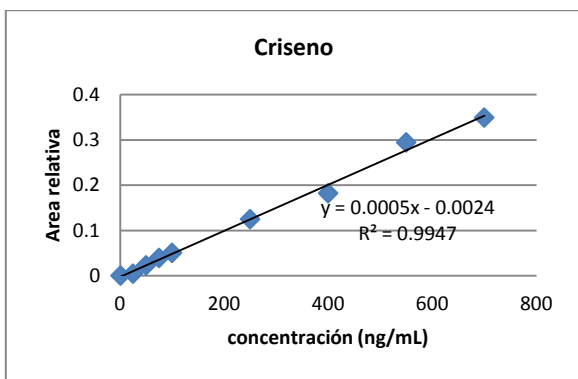
Apéndice C. HAP-DEUTERADOS: A) perileno d-12 $C_{20}H_{24}$, B) acenafteno d-10 $C_{12}H_8$, C) naftaleno d-8 $C_{10}H_{16}$, D) fenantreno d-10 $C_{14}H_{20}$, E) criseno d-12 $C_{18}H_{24}$



Apéndice D. Curvas de calibración instrumental de los HAP







Apéndice E. Fundamento del análisis estadístico por componentes principales (ACP)

El ACP tiene como propósito reducir la dimensionalidad de los datos, transformando el conjunto de p variables correlacionadas ($x_1, x_2, \dots, x_p$), las cuales describen las n muestras en un conjunto de variables no correlacionadas ($z_{11}, z_{12}, \dots, z_{ik}$), llamados componentes principales. Los componentes principales son obtenidos por correlaciones lineales (**Ecuación E.1**) de las variables originales. Las a_{ij} indicadas en la **Ecuación E.2**, representan la medida de variación entre una variable y un factor principal, se conocen como cargas factoriales, mientras que los valores propios (n_i), pueden transformarse a porcentajes de la variabilidad de cada componente principal dividiendo el valor propio (n_i) entre la suma de todos los valores propios ($\sum n_i$). En términos de componentes principales, la expresión usual para explicar la varianza (S_i^2) (**Ecuación E.3**) también llamada comunalidad (h_i^2) que explica la contribución de las variables; el valor máximo de cada comunalidad es 1 ya que indica una variable totalmente explicada (Chow, 1995).

$$z_{ij} = a_{i1} * x_{1k} + a_{i2} * x_{2k} + \dots + a_{ip} * x_{pk} = \sum_{j=1}^p a_{ij} * x_{ij} \quad (\text{E.1})$$

La a_{ij} indica la importancia que tiene cada variable de análisis:

$$a_{ij} = \alpha_{ij} * n_i^{1/2} \quad (\text{E.2})$$

La varianza en términos de componentes principales se expresa como:

$$S_i^2 = h_i^2 = \sum_{j=1}^p a_{ij}^2 \quad (\text{E.3})$$

Donde:

z_{ij} = combinaciones lineales de variables llamadas componentes principales.

x_{jk} = valor de la j enésimo componente (análisis) para la k enésima observación (muestra).

a_{ij} = carga del componente principal o factor de peso.

n_i = valores propios (permiten apreciar la varianza en cada uno de los componentes principales).

α_{ij} = componente de los vectores propios.

$S_i^2 = h_i^2$ = varianza (llamada comunalidad)

i = número total de análisis (1, 2, ..., n)

k = número total de muestras (1, 2, ..., N)

p = número máximo de variables originales con mayor influencia.

j = valores entre 1 y p (número máximo de variables originales con mayor influencia).

Los componentes principales se ordenan en función del porcentaje de variabilidad explicada. En este sentido, el primer componente (F_1) será el más importante por ser el que explica mayor porcentaje de la varianza de los datos. Conviene que los factores o componentes expliquen la máxima cantidad posible de varianza del número de variables originales, se considera que de 70 % a 90 % es aceptable (Harman, 1970).

Apéndice F. Clasificación general de grupos y subgrupos de partículas encontradas en el polvo atmosférico de Salamanca tomando en cuenta tamaño, morfología, elementos asociados y fases.

Partículas ricas en:	Subgrupo	Elementos asociados	Fases (posibles)	Morfología	≤1μm	>1μm ≤2.5μm	>2.5μm ≤5μm	>5μm ≤10μm	>10μm	N° de partículas	% TOTAL
Si	Si-Al	O	arcilla (filosilicato) caolinita: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	mineral	10	5	5	1	1	22	0.64
	Si-Al	O	antropogénica	irregular	27	12	1	4		44	1.28
	Si-Al	Na-O	antropogénica Feldespato (aluminosilicato) albita: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, anortita: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	irregular	8	7	3	2	1	21	0.61
	Si-Al	Na-Ca-O	antropogénica	mineral	7	4	3	1		15	0.44
	Si-Al	Na-Ca-O	antropogénica Feldespato (potásico) ortoclasa: KAlSi_3O_8 , microclina: KAlSi_3O_8	irregular	13	5	8	8		34	0.99
	Si-Al	K-O	antropogénica	mineral	16	2	3	1	1	23	0.67
	Si-Al	K-Cl-O	antropogénica	irregular	5	6	1		1	13	0.38
	Si-Al	Ca-K-Fe-Cl-O	antropogénica	irregular	7	3	2			12	0.35
	Si-Al	Ca-O	anortita pura: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	mineral	11	18	3		5	37	1.07
	Si-Al	K-Fe-Mg-O	antropogénica	irregular	2	3	1			6	0.17
	Si-Al	Ca-S-K-Fe-Cl-Mg	antropogénica	irregular	14	9	1	1	4	29	0.84
	Si-Al	Mg-Fe-O	antropogénica	irregular	4	12		5	3	24	0.70
	Si-Al	Mg-Na-Ca-O	antropogénica	irregular	2	2	1	1		6	0.17
	Si-Al	Ca-Mg-Fe-P-O	antropogénica	irregular	18	6	4			28	0.81
	Si-Al	Ca-Fe-O	antropogénica	irregular	15	3	4			22	0.64
	Si-Al	Ca-S-Fe-O	antropogénica	irregular	5	3	2			10	0.29
	Si-Al	O-V	antropogénico	esferoidal	2	7	3			12	0.35
	Si-Al	K-Fe-Mg-Cl-O	antropogénico	irregular	17	1	1	1		20	0.58
	Si-Al	Ca-Mg-Fe-O	antropogénico epidota $(\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH}))$	irregular	3	2	1	1		7	0.20
	Si-Al	Ca-Fe-O	antropogénico	mineral	7	24	3	14	9	57	1.66
	Si-Al	Fe-O	antropogénico aluminosilicato albita pura: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	irregular	16	13	6	11		46	1.34
	Si-Al	Na-O	antropogénica	mineral	12	5	1			18	0.52
	Si-Al	Ti-Fe-Ca-O	antropogénica	irregular	6	3	1		1	11	0.32
	Si-Al	S-Fe-K-O	antropogénica	irregular	2	1	1	2	3	9	0.26
	Si-Al	K-Zn-O	antropogénica	irregular	4		6	4		14	0.41
	Si-Al	Fe-Mg-O	antropogénica	irregular	10	16	1	1		28	0.81
	Si-Al	Na-Ca-K-O	silicato	mineral	3	21	1	1		26	0.76
	Si-Al	Ca-K	antropogénica cinocloro: $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{Al}((\text{OH})_8/\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$	irregular	1		2		2	5	0.15
	Si-Al	K-Fe-Mg-O	antropogénica	mineral Aglomera do de partículas	13	5	1	1	1	21	0.61
	Si-Al	Ti-O	antropogénica	partículas	3	1	2	1	4	11	0.32

				en forma esferoidal							
	Si-Al	Ti-Fe-O	antropogenica	irregular			6	6		12	0.35
	Si-Al	S-Fe-O	antropogenica	irregular	12	7	1		1	21	0.61
	Si-Al	K-Zn-O	antropogenica	irregular	4	8	6		7	25	0.73
	Si-Al	Fe-O	antropogenica	irregular	25	11	18	2	1	57	1.66
	Si-Al	K-Na-O	feldespato: Trikalsilita (K,Na)AlSiO ₄	irregular	1	8	2		1	12	0.35
	Si-Al	K-Fe-Mg- Zn-O	antropogenica	irregular	16		2		2	20	0.58
	Si-O		Cuarzo:SiO ₂	mineral	35	22	14	5	3	79	2.29
	Si-O	Al	antropogénica	esferoidal	23	12	2	1	4	42	1.22
	Si-O		antropogénica	irregular	22	32	11	5	2	72	2.09
	Si-O	Al-Na-K-Fe	antropogénica	irregular	17	3		2		22	0.64
	Si-O	Ca-Na-Mg- O	inosilicato: tremolita (Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂)	mineral		4		2	7	13	0.38
	Si-Fe	Al-Mg-O	antropogénica	irregular			3	3		6	0.17
	Si-Fe	O	antropogénica	irregular		2	1	3		6	0.17
	Si-Fe	Ca-Mg-Fe-O	antropogénica	irregular	1	3	2	5		11	0.32
	Si-Mg	Fe-O	antropogenica	irregular	1	27	15	3		46	1.34
	Si-Mg	Ca-K-Al-O	antropogénica	irregular esferoidal				2		2	0.06
	Si-Zn	Al-Pb-K-Fe- O	antropogénico	(textura lisa)	1		2			3	0.09
	Si-S	Ca-Al-Mg-O	antropogenica	irregular	10	11	7			28	0.81
	Si-S	Ca-Mn-Mg- O	Antropogenica	irregular	5	9	2	2		18	0.52
	Si-Ca	Fe-Mg	antropogenica		3	2	1			6	0.17
	CE	Cl-Na-Si	antropogénica	esferoidal (textura lisa)	15	38	6	16		75	2.18
	CE	Na-Cl-K-Si	antropogénica	esferoidal (textura lisa)		14	13	2	7	36	1.05
	CE	Cl	antropogénica	esferoidal (textura lisa)	8	16	5	3	3	35	1.02
				aglomerad o de partículas esferoidale s (textura lisa)							
	CE	S-V	antropogénica	esferoidal	15	23	17		1	56	1.63
	CE	S-V-Ca-Al- Si	antropogénica	porosa	56	60	14	10	2	142	4.12
	CE	Si	antropogénica	irregular aglomerad o irregular de	22	28	17	12	6	85	2.47
				partículas ultra finas							
	CE		antropogénica	aglomerad o de partículas finas de carbono	14	17	3			34	0.99
	CE	S-Si-Ca	antropogénica		9	3	2	3		17	0.49
	CE		antropogénica	irregular	12	18	15	6	4	55	1.60

			antropogénica	esferoidal (textura lisa)	4	8	7	12		31	0.90
	CE	S	antropogénica	esferoidal (textura lisa)	7	15	5	2		29	0.84
				aglomerado de partículas irregulares (textura lisa)	5	24	12		4	45	1.31
	CE	S-V	antropogénica	esferoidal porosa	2	7	4	6	5	24	0.70
	CE	Si-Al-Ca-Na	antropogénica	irregular	13	19	2	2		36	1.05
	CE	S-V-Ca-Si	antropogénica	esferoidal porosa	1	19	3	7	6	36	1.05
	CE	S-V-Ni	antropogénica	esferoidal porosa	1	32	12	8		53	1.54
				Aglomerado de partículas irregulares (textura lisa)							
	CE	Ca	antropogénica				1	1	2	4	0.12
	CE	Si-Cl-Ca	antropogénica	esferoidal	15	11	3	2		31	0.90
	C-S	Al-Si	antropogénica	esferoidal porosa		19		5	2	26	0.76
	CO		material biológico: polen	ND		4		1		5	0.15
	CO		material biológico: polen	Cupresus (arizónica)		23	7		1	31	0.90
	CO		material biológico: polen	olea (olivo)		17	2	9	1	29	0.84
	CO		material biológico: esporas	Lactarius sp. (setas)		6	2	9		17	0.49
	CO		material orgánico	parte de insecto, piel,		2		4	1	7	0.20
Fe			antropogénica	irregular	12	19	3	2	4	40	1.16
	Fe-Si	Al-Mn-O	antropogénica	irregular		7		7		14	0.41
	Fe-Si	Zn-Cl-S-Mn-Al-O	antropogénica	irregular	3	4	13			20	0.58
	Fe-Si	Al-Mg-K	antropogénica	irregular	1	5		2	1	9	0.26
	Fe-Si	Al-K-O	antropogénica	irregular		16		1		17	0.49
	Fe-Si	S-O	antropogénica	irregular	5	9	2	1		17	0.49
	Fe-Si	S-Ca-Ba	antropogénica	irregular			1	2	1	4	0.12
	Fe-Si	O	nesosilicato: Fayalita (Fe ₂ SiO ₄)	mineral	2	13	1	2	1	19	0.55
	Fe-Si	Ca-S-Al	antropogénica	irregular		4	2	1		7	0.20
	Fe-O		antropogénica: ferritas	esferoidal	9	1	13	5	3	31	0.90
	Fe-O		antropogénica: ferritas	irregular		8		1		9	0.26
	Fe-O	Si	antropogénica: ferritas	irregular	6	12	5	5	1	29	0.84
	Fe-O	Si-Ca-Al-Ti-P-Mg	antropogénica	irregular				1	2	3	0.09
	Fe-O	Si-Ti	antropogénica	irregular	5	5		6	2	18	0.52
	Fe-O	Ca-S-Al-Si	antropogénico	irregular	1	2		5		8	0.23
	Fe-O	Ca-Ti-Si-Al	antropogénico	irregular		3				3	0.09

Fe-O	Si-Al-Ca	antropogénico	irregular		1	4	3	4	12	0.35
Fe-O	Si-Cu-Ca-Ti-Mo	antropogénico	irregular	2	2		4		8	0.23
Fe-O	S	antropogénico	irregular		7		5		12	0.35
Fe-O	Si-Al-Na	antropogénico	irregular		5	1	2	3	11	0.32
Fe-O	Si-Al-Cl	antropogénico	irregular		8		3		11	0.32
Fe-O	Si-S-Ca	antropogénico	irregular		3		2	2	7	0.20
F-O	Cl-Ca-Si-Al	antropogénico	irregular		12	6		1	19	0.55
Fe-O	Si	magnetita: Fe ₃ O ₄	mineral		5	2	1	2	10	0.29
Fe-O	Ca-Ba-S-Al-C-O	antropogenica	irregular		4	3			7	0.20
Fe-O	Si-Ca	antropogenica	irregular	6	8	6	5	1	26	0.76
Fe-O	Si	hematita: Fe ₂ O ₃	mineral	2	7		3	1	13	0.38
Fe-O	Si-S	antropogenica	irregular	4		5			9	0.26
Fe-Cr	Ni-Mn-Al-Si	antropogénico	irregular	3	1	2		2	8	0.23
Fe-Cr	Ni-S-Si	antropogénico	irregular				2	4	6	0.17
Fe-Cr	Mn-Si	antropogénico	irregular		4		2	1	7	0.20
Fe-Cr	Ni	antropogénico	irregular	4	1	4	6		15	0.44
Fe-Cr		antropogenica	irregular	18	37	2	2	2	61	1.77
Fe-Cr	Cl-Si-O	cromita: FeCr ₂ O ₄	mineral		1		3	2	6	0.17
Fe-Cr	Ni-Si	antropogenica	irregular		2	1	3	2	8	0.23
Fe-Cr	Ni-Mn-Cu-Si-Al-O	antropogenica	irregular	4	8	4	8		24	0.70
Fe-Cr	Zn	antropogenica	irregular	6	2		3		11	0.32
Fe-Cr	Ni	antropogenica	esferoidal	3	3	2	1	3	12	0.35
Fe-Cr		antropogenica	esferoidal	1	1		1	1	4	0.12
Fe-Cr	Ni-Si-O	antropogénico	irregular	1	6	2	6	3	18	0.52
Fe-Cr	Ni-Al-Si-O	antropogénico	irregular	7		2	4	2	15	0.44
Fe-Ti	O	ilmenita pura: FeTiO ₂	mineral	1	9	2		1	13	0.38
Fe-Ti	Si-Al-O	antropogénico	irregular		10	7	6	1	24	0.70
Fe-Ti	Si-Al-Cl-O	antropogénico	irregular regular (contornos definidos)		5		2	3	10	0.29
Fe-Ti	O-Si	oxidos de hierro y titanio			2	3	4		9	0.26
Fe-Ti	Mg-Si-O	antropogénica	irregular	7	15	4		2	28	0.81
Fe-Ti	Si-Al-Mg-O	antropogénica	irregular		6	4	1	1	12	0.35
Fe-S	O	Pirotita: Fe _{1-x} S	mineral	2				2	4	0.12
Fe-S	Si-O	antropogenica	irregular	3	4	1	2		10	0.29
Fe-S	Cu-Zn-As	antropogénico	esferoidal	1	3				4	0.12
Fe-Zn	Na	antropogénico	irregular		2	1	1	1	5	0.15
Fe-Zn	Si-O	antropogénico	esferoidal			3			3	0.09
Fe-Zn	Na-Si-O	antropogenico	irregular	3	1	1	2		7	0.20
Fe-Mg	S-As-Si	antropogénico	irregular			3			3	0.09
Fe-Mn	Si-O	antropogenica	irregular				1	1	2	0.06

	Fe-Cu	S	sulfuro de hierro-cobre/antropogénico	(contornos definidos) contornos definidos		5		2	1	8	0.23	
Ca	Ca-S-O	Si	sulfato: yeso CaSO4 2H2O	cristales con inclusiones	7	15	6	6	1	35	1.02	
	Ca-S-O		sulfato: yeso CaSO4 2H2O	cristales con inclusiones	1	17	3	3	1	25	0.73	
	Ca-S-O	Si	antropogénico	irregular	1	5	3	1		10	0.29	
	Ca-S-O	P-Si-Al-Na	antropogénico	irregular		1		5		6	0.17	
	Ca-C-O	Si-Al-S	antropogénico	irregular		2		3		5	0.15	
	Ca-C-O	Si	antropogénico	irregular aglomerado de partículas esferoidales	1	3	1	2		7	0.20	
	Ca-C-O	Si	antropogénico	contornos definidos		2			2	4	0.12	
	Ca-C-O	Cl	antropogénico	irregular		3	2	1	1	7	0.20	
	Ca-C-O	Si-Cl	antropogenica carbonato: calcita o piedra caliza (CaCO3)	irregular		7		2		9	0.26	
	Ca-C-O		carbonato: calcita o piedra caliza (CaCO3)	mineral	1	6	2	1		10	0.29	
	Ca-C-O	Si-S	carbonato: calcita o piedra caliza (CaCO3)	irregular cristalización en sistema hexagonal		2	2	3		7	0.20	
	Ca-P-O	Si	fosfato de calcio:apatita Ca5(PO4)3(F,Cl,OH)	irregular	3	8	1		2	14	0.41	
	Ca-O	Si-Cl	antropogenica	irregular aglomerado de partículas esferoidales	1	7	3	3		14	0.41	
	Ca-O		antropogenica	irregulares		3	2			5	0.15	
	Ca-S	Si-O	antropogénico	irregular		2		1		3	0.09	
	Ca-S	Si-Al-O-C	antropogenica	irregular contornos definidos	1	4	2			7	0.20	
	Ca-Fe	Al-Si-Mg-O	antropogénico	contornos definidos		2	1		1	4	0.12	
	Ca-Fe	Al-Si-O	antropogénico	contornos definidos	1	5	2	3		11	0.32	
		P-O	antropogenica	irregular		8	4			12	0.35	
		Na-Cl-K-O	antropogenica	irregular combinaciones de cristales cúbicos y masas	3	4	2			9	0.26	
		Ca-F		Fluorita: CaF2	compactas contornos definidos	4			2		6	0.17
		Ca-Zn	Pb-Si-Cl-O	antropogénica	irregular	4	5	3	2		14	0.41
	Ca	Ca-Si	Al-O	antropogénica	irregular		2		1		3	0.09
	Cu			Cu metálico	irregular		2	3	2	1	8	0.23

		Si	Cu metálico	irregular	4		2			6	0.17
	Cu-Si	O	antropogénico	irregular		1	1	1		3	0.09
	Cu-Si		antropogénico	irregular		4	3			7	0.20
	Cu-Si	O	antropogenica	irregular	3	1	2			6	0.17
	Cu-Si	Cl-O	antropogenica sulfatos de	irregular	6			1		7	0.20
	Cu-Zn	S-Cl-Si-O	cobre/antropogénico	irregular		5	1	1	1	8	0.23
	Cu-Zn	Si-O	antropogénico	irregular		1	2	1		4	0.12
	Cu-Zn	Si-Cl-O	antropogénico	irregular			2			2	0.06
	Cu-Zn	Si	antropogénico	irregular aglomerado de partículas irregulares de textura lisa	3		2			5	0.15
	Cu-Zn	Si-S-O	antropogenica	contornos definidos				3		3	0.09
	Cu-Zn	Fe	antropogenica	irregular			3			3	0.09
	Cu-Zn	Si-Al	antropogenica	irregular Cristales tetraédricos, agregados botroidales y masas compactas	2	2	1	1		6	0.17
	Cu-Fe-S		Calcopirita: CuFeS2			1			1	2	0.06
	Cu-S	Si	sulfuro: covelita CuS	mineral				2		2	0.06
Cu-Cl	Si-O	antropogénico	irregular				1		1	0.03	
Ba	Ba-S-O		Barita: BaSO4	mineral	1	11	2	3	1	18	0.52
	Ba-S-O	Al-Si	Barita: BaSO4	mineral	1	15	3	2	1	22	0.64
	Ba-S-O	Si	antropogénica	irregular		18	4	4		26	0.76
	Ba-O	Si	antropogénica	irregular	1	2	3			6	0.17
Ti	Ti-Fe	Mg-Si	antropogénico	clivajes definidos	1	2			1	4	0.12
	Ti-Fe	Si-Mg-Al	antropogénico	irregular	1	3	2			6	0.17
	Ti-Fe	Si-Al-O	antropogénica	irregular			2	1		3	0.09
	Ti-Fe	Si	antropogénico	contornos definidos				2	1	3	0.09
	Ti-Fe	Si-Al-Mg-O	antropogénico	irregular		2	1			3	0.09
	Ti-Fe	O	antropogenica	contornos definidos		1		1	2	4	0.12
	Ti-Si	Cu-S-K-Fe-O	antropogenica	irregular	1	2	1			4	0.12
	Ti-Si	Fe-Cu-O	antropogenica	irregular		1	2			3	0.09
	Ti-Si	Fe-Mg-O	antropogenica	irregular	1	2	2	1	1	7	0.20
	Ti-S	Si-O	antropogénica	contornos definidos				1	1	2	0.06
	Ti-S	O	antropogénico	irregular	2	1	2	2		7	0.20
	Ti-S	Si-Al-Ca-O	antropogénico	irregular			3			3	0.09
	Ti-Al	P-Si-Mg-O	antropogénico	irregular				2		2	0.06
	Ti-O	Si-Fe	Rutilo: TiO2	contornos definidos		1	1			2	0.06

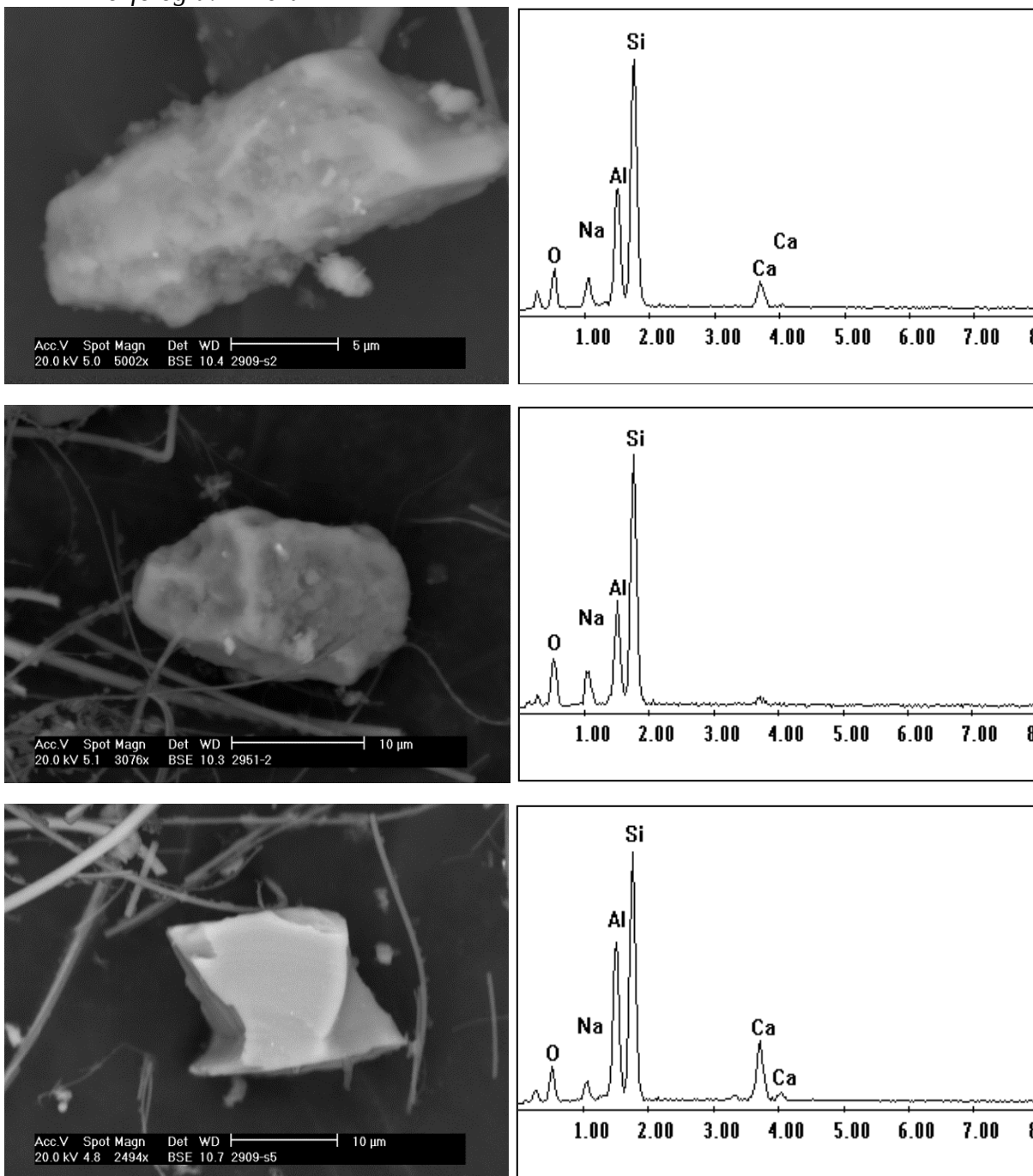
	Ti-O		Rutilo: TiO2	mineral		7			7	0.20
			aluminio metálico	irregular			2		2	0.06
	Al-O		óxidos de aluminio	esferoidal	4	4	3	1	2	0.41
	Al-O	Si	antropogénica	irregular	4	3				0.20
	Al-O	Si-Cl	antropogénica	esferoidal			3			0.09
	Al-Si	O	antropogénica	irregular		1		2		0.09
				esferoidal con textura rugosa						
	Al-Si	Fe-Ca-O	antropogénica	esferoidal con textura rugosa		1		2		0.09
	Al-Si	O	antropogénica	irregular		1		2		0.09
	Al-Si	Mn-Fe	antropogénica	irregular		1	2			0.09
	Al-Cu	Si-O	antropogénica	irregular		1			1	0.06
Al	Al-Cu		antropogénico	irregular	1		2	1		0.12
				aglomerado o esferoidal-irregular						
	Pb-O	Ca	óxidos de plomo	irregular		1	2	1		0.12
	Pb-O		antropogénico	irregular		3				0.09
	Pb-O		óxidos de plomo	esferoidal	7	1				0.23
	Pb-O	Si	antropogénica	irregular	2	1	1		1	0.15
	Pb-O	Mg-Si	antropogénica	esferoidal			1			0.03
	Pb-S		galena: PbS	mineral			1	1		0.06
				Aglomerado de partículas finas						
	Pb-S	Zn-Ca-As-O	antropogénica	globulares		1	1			0.06
	Pb-S	Si	antropogénica	irregular	4		1			0.15
	Pb-S	Si-O	antropogénica	irregular	1	3	1			0.15
	Pb-Si	O	antropogénico	irregular	2				1	0.09
				irregular con						
	Pb	Al-O	antropogénica	textura lisa		1				0.03
	Pb	Na-Ca-Mn	antropogénica	esferoidal		1				0.03
				aglomerados de partículas esferoidales						
Pb	Pb	Ca-O	antropogénica	irregulares			3			0.09
	Ni-Si	O	antropogénica	irregular	3	7	3			0.38
Ni	Ni	Si	antropogénico	contornos definidos	3	6	2	1		0.35
			Zinc metálico	contornos definidos		2	1			0.09
				aglomerado de partículas						
			antropogénica	irregulares		2				0.06
Zn		Al-Cl-O	antropogénica	irregular				2		0.06

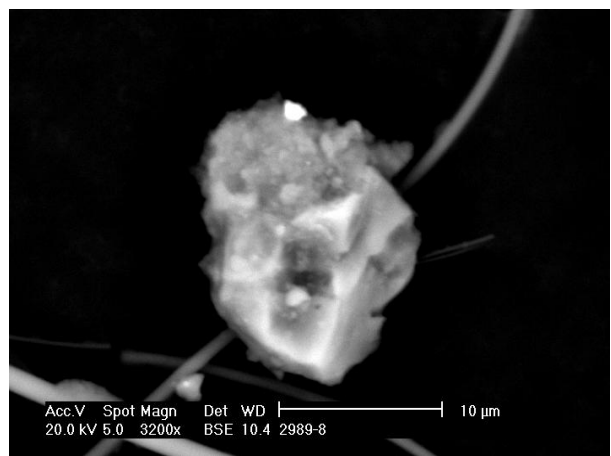
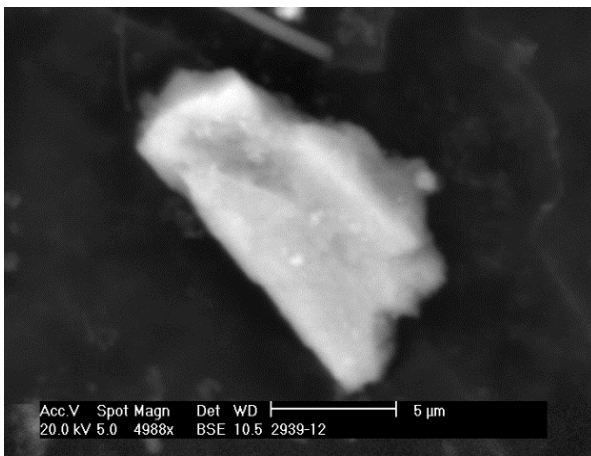
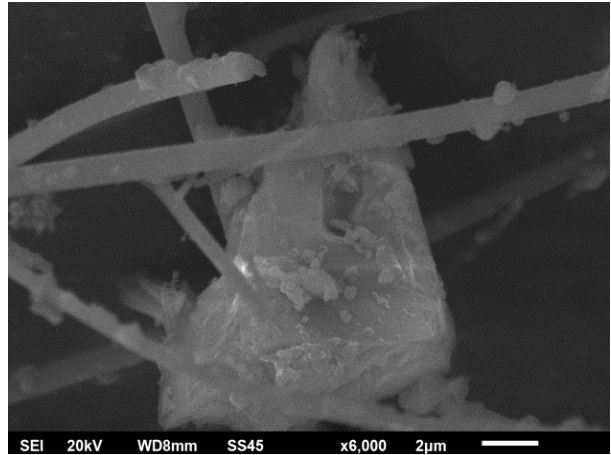
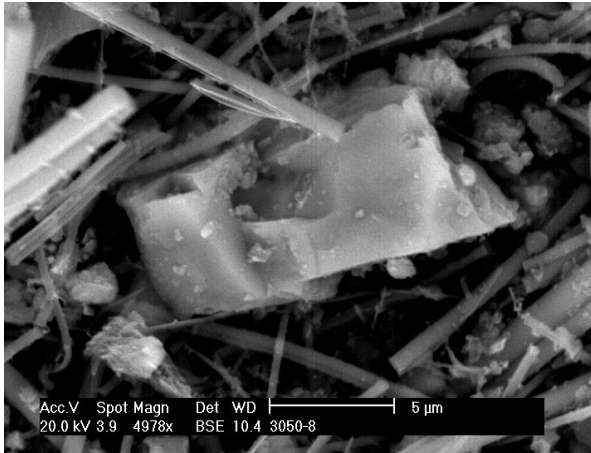
		Si	antropogénica	irregular				2	2	0.06	
	Zn-Cu	Cl-S-Si-O	antropogenica	irregular				1	1	0.03	
	Zn-Cu	Cl-S-Si-O	antropogenica	irregular mineral:				1	1	0.03	
	Zn-Fe-S	Al-Si-O	Esfalerita o blenda (Zn,Fe)S	contornos definidos				2	2	0.06	
	Zn-Fe	Si	antropogénico	irregular	2		1		3	0.09	
	Zn-Si	P-Ca-O	antropogénico	irregular			4		4	0.12	
	Zn-Ca	P-Si-O	antropogénico	irregular				3	3	0.09	
Cl		Cl-K	Si-O	antropogénico	irregular			3	3	0.09	
		Cl-K		antropogénico	contornos definidos	1	1	1	3	0.09	
		Na-Cl	Si-Al-O	Halita: NaCl	contornos definidos			5	5	0.15	
		Cl-K	Si	antropogenica	irregular	3	2	1	6	0.17	
		Na	Cl-Si-Pd	antropogenica	irregular			1	2	3	0.09
V		V-K	Ni-Si-Na-O	antropogénica	irregular		1	1	2	4	0.12
		V	Mg-Si-S-Ni-O	antropogénica	irregular			2	2	4	0.12
		V	Ca-Fe-O	antropogénica	irregular	1	2	3		6	0.17
		V-Si	Ni-Al-O	antropogénica	irregular	2		4		6	0.17
Au			antropogénico	irregular		1	1	1		3	0.09
			Si	antropogenica	irregular			2	2	4	0.12
			Si-Cl	antropogenica	contornos definidos		1	1	2	1	5
Bi		Bi-Si		antropogénica	irregular			3		3	0.09
		Bi-Si	O	antropogénica	contornos definidos			2		2	0.06
Mn		Mn	V-Si-S-Ni-O	antropogenica	esferoidal	1				1	0.03
		Mn	Si-O	antropogenica	irregular	2	2			4	0.12
W		W-S	O	antropogénico	irregular		2			2	0.06
		W-S	Ti-O	antropogénico	irregular		2			2	0.06
Mg		Mg	V-Si-S-Ni-O	antropogenica	esferoidal	1				1	0.03
		Mg	Si-O	antropogenica	irregular	2				2	0.06

Apéndice G. Fotomicrografías de partículas ricas en Silicio

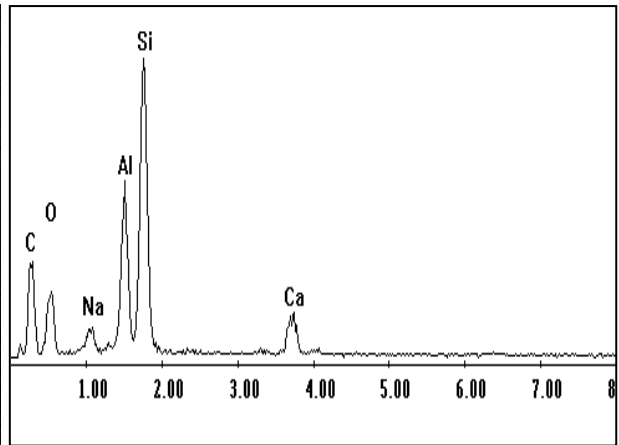
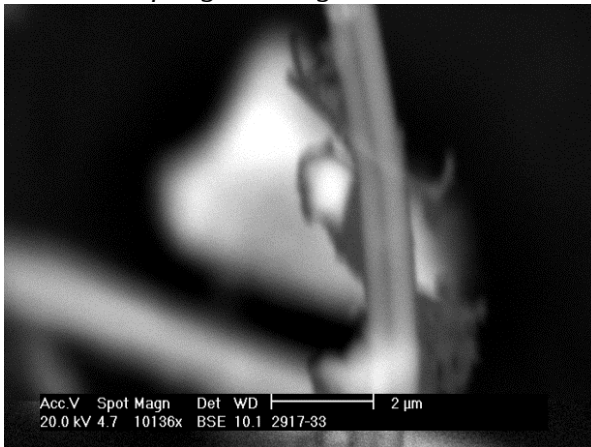
Partículas de Si-Al-Ca-Na-O; fase posible: anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)

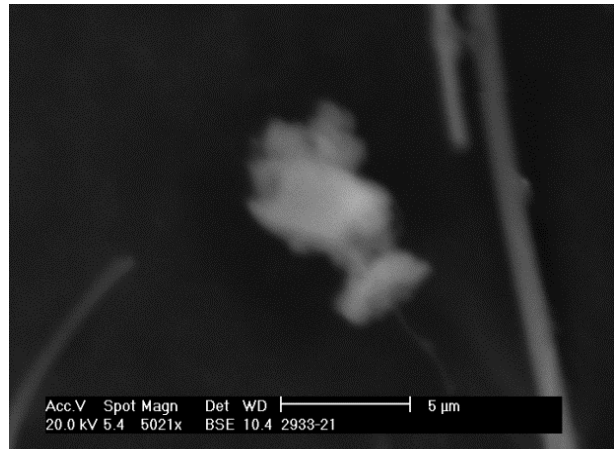
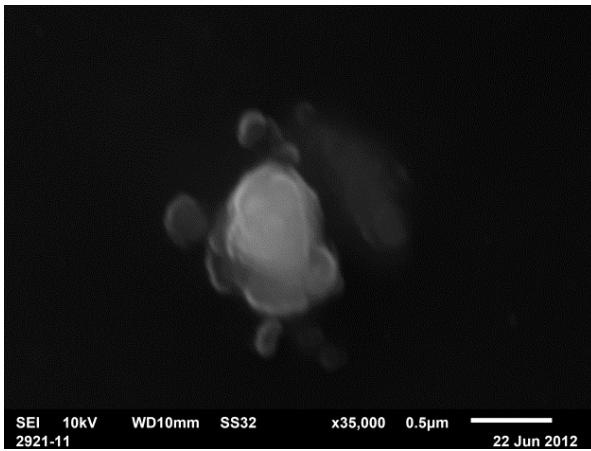
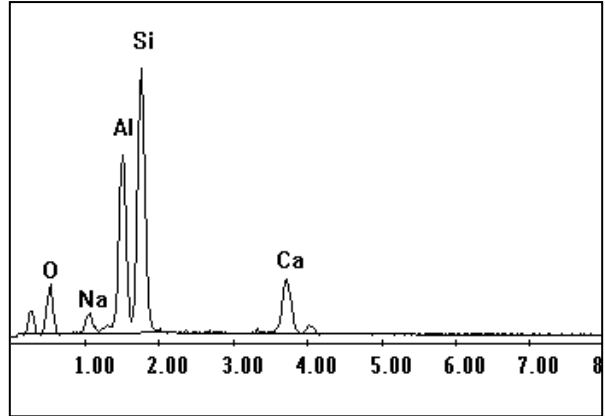
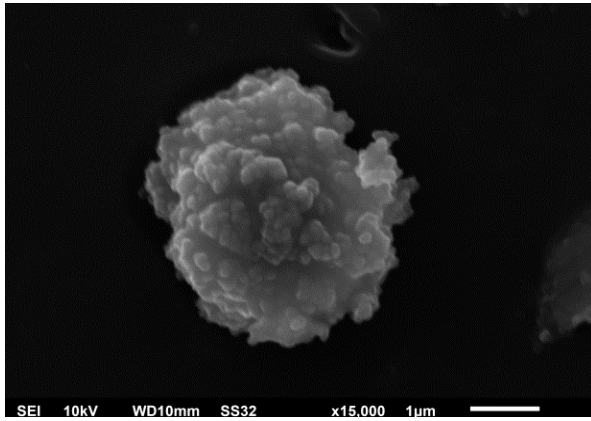
- *Morfología: mineral*





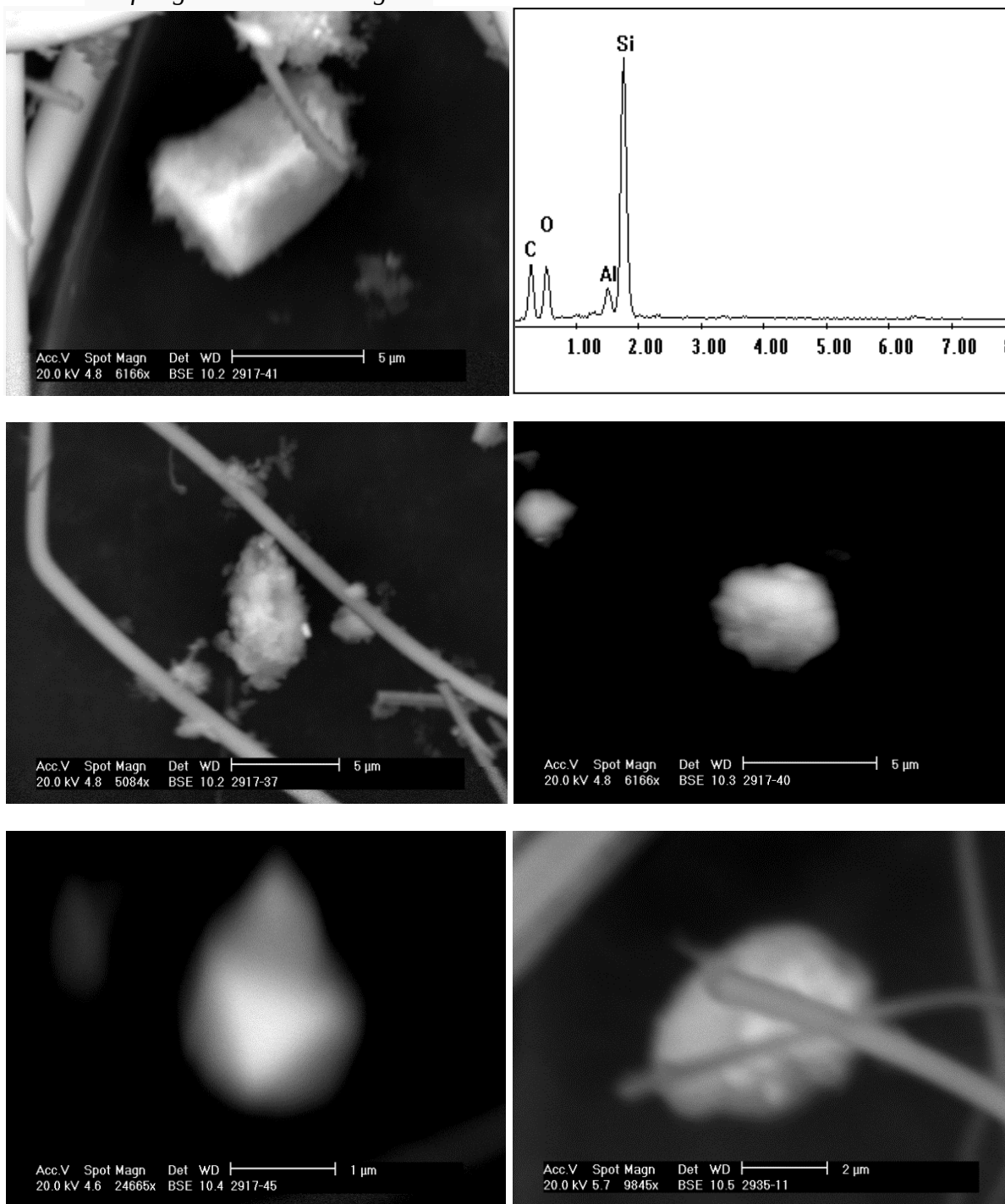
- *Morfología : irregular*





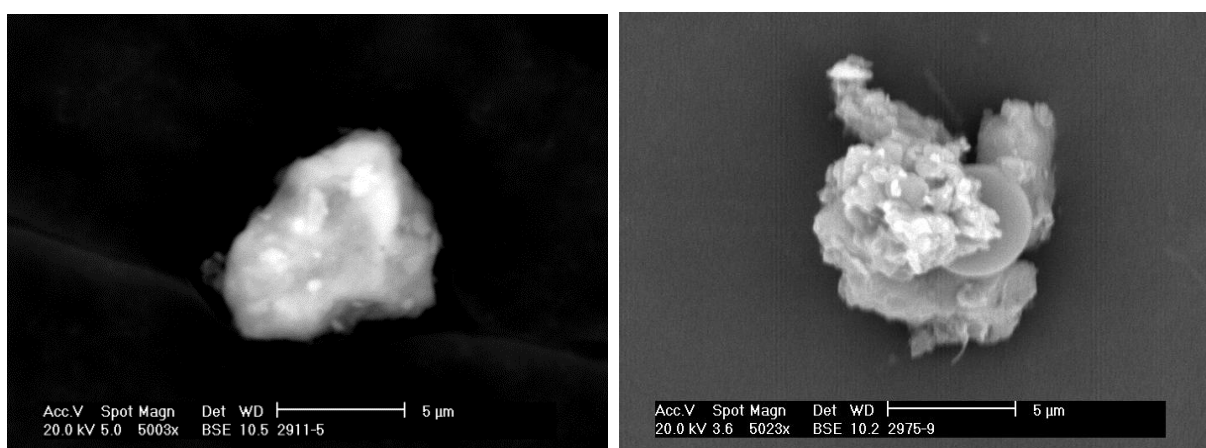
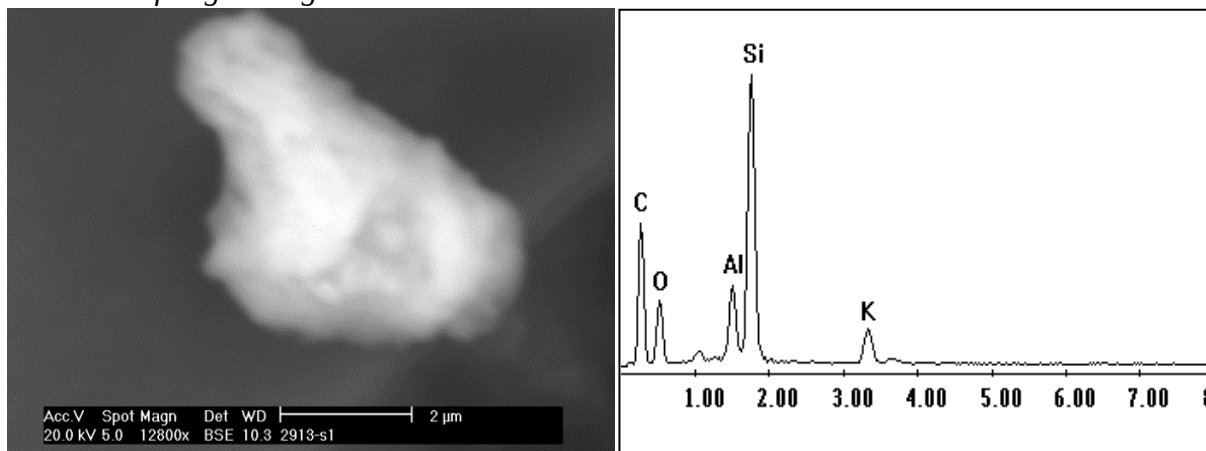
Partículas de Si-Al-O; fase posible: caolinita: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

- *Morfología: mineral e irregular*

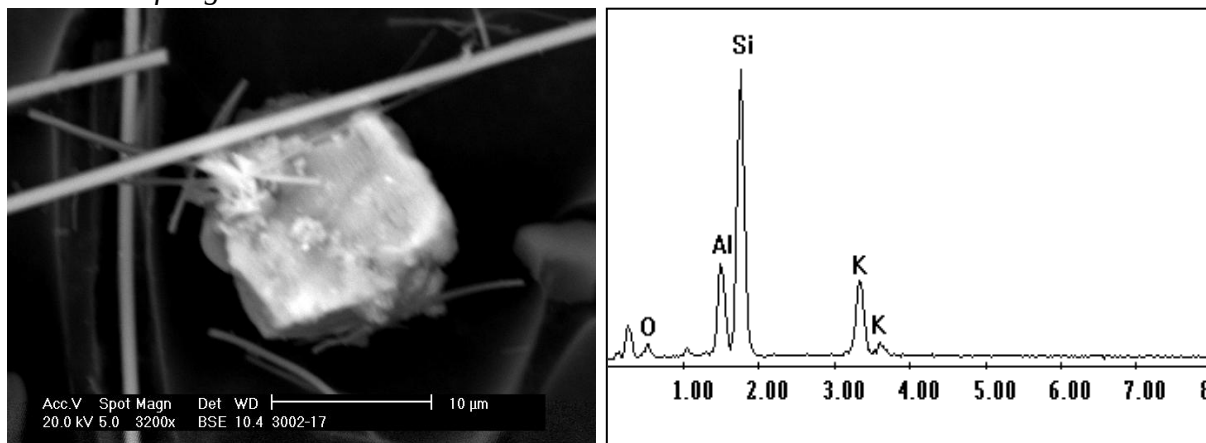


Partículas de Si-Al-K; fase posible: ortoclasa: KAlSi_3O_8 , microclina: KAlSi_3O_8

- *Morfología irregular*

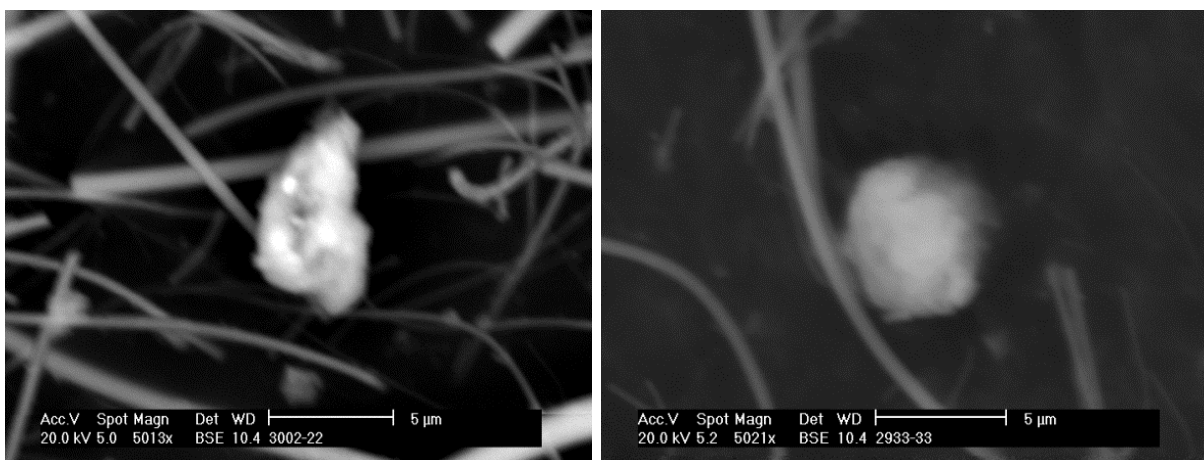
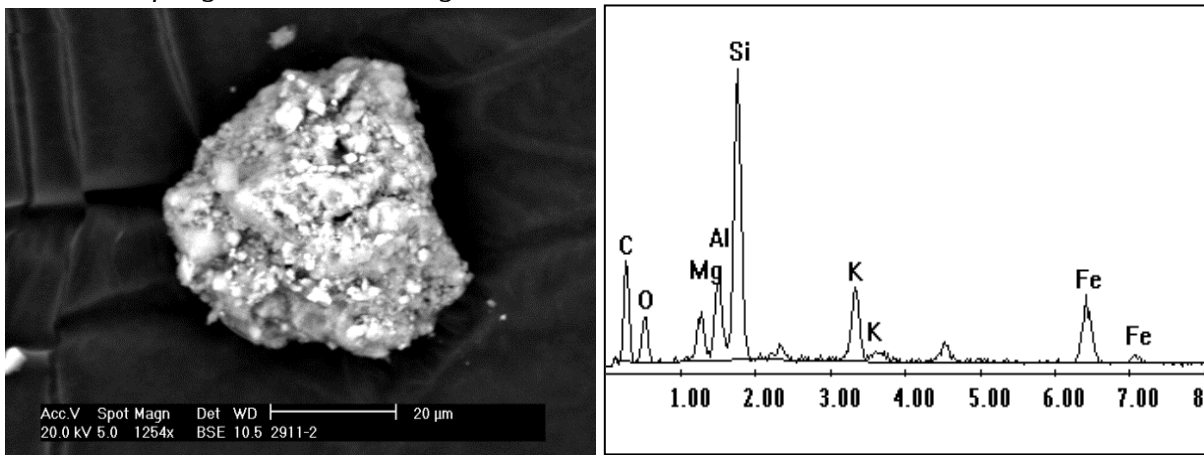


- *Morfología: mineral*



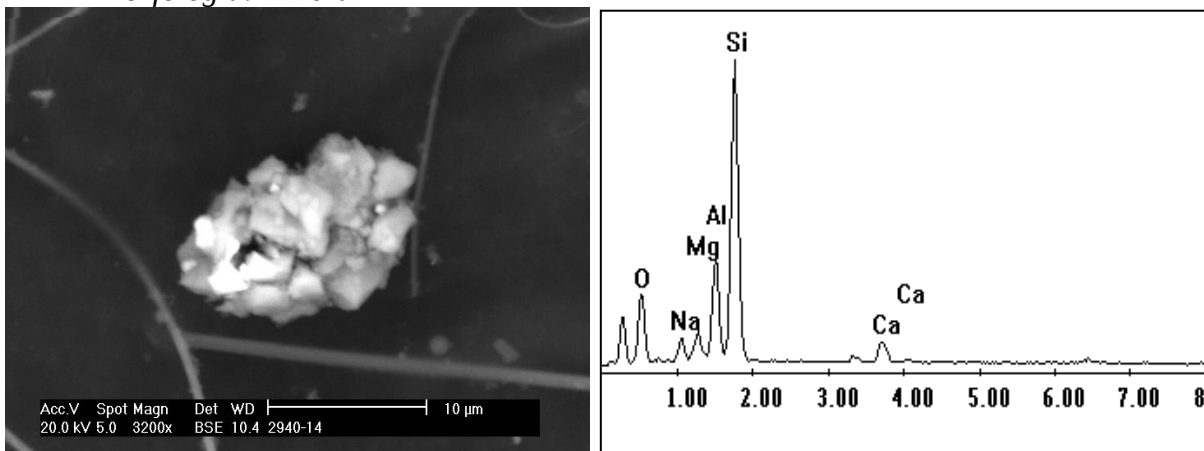
Partículas de Si-Al-K-Fe-Mg; fase posible (filosilicatos): moscovita $\text{K}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Na})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,

- *Morfología: mineral e irregular*



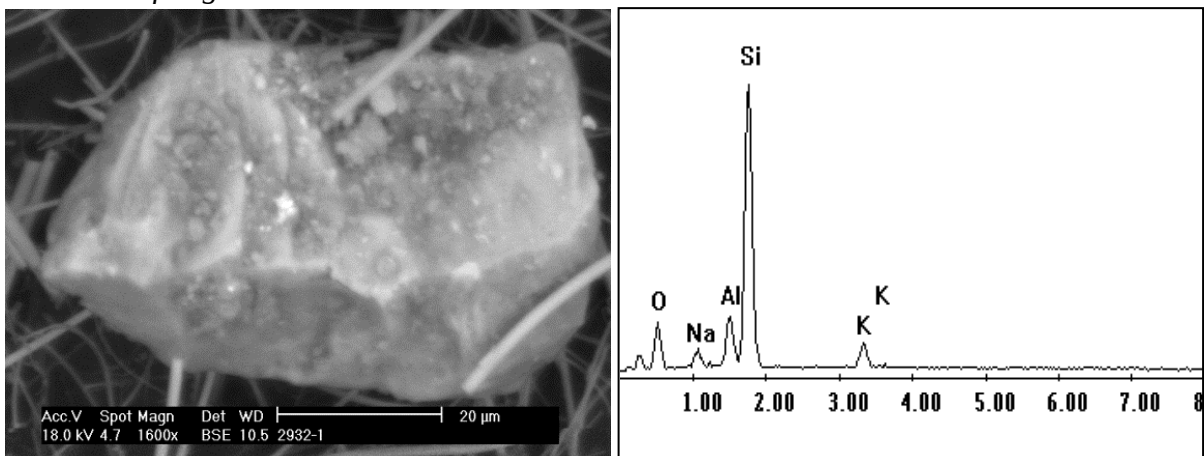
Partículas de Si-Al-Ca-Na: albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)

- *Morfología: mineral*



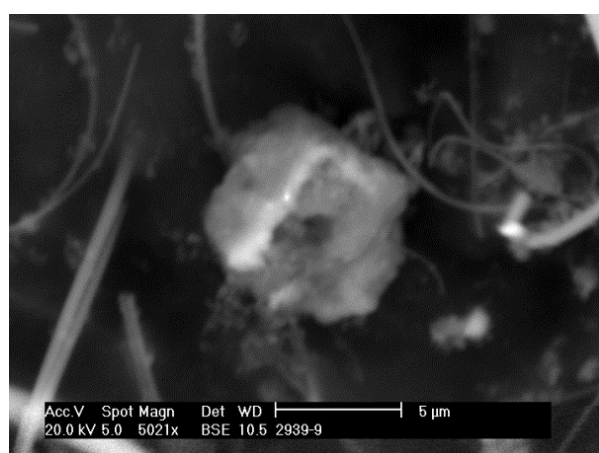
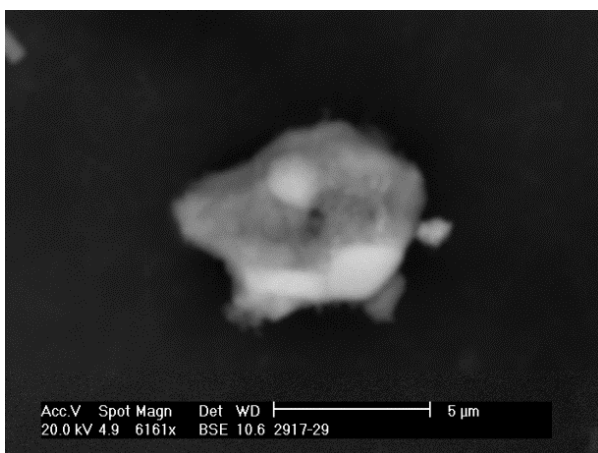
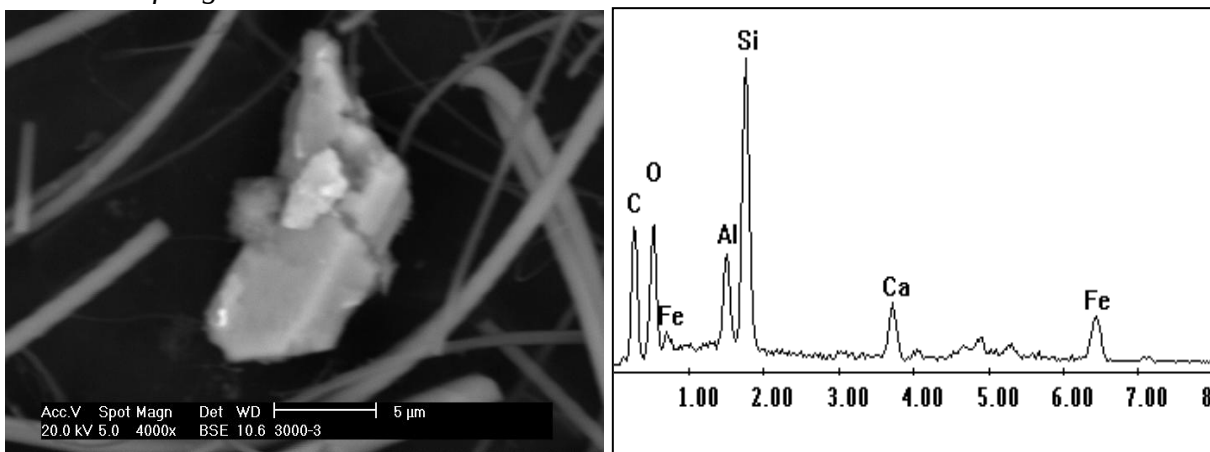
Partículas de Si-Al-K-Na; fase posible: Trikalsilita $(K,Na)AlSiO_4$

- *Morfología : mineral*

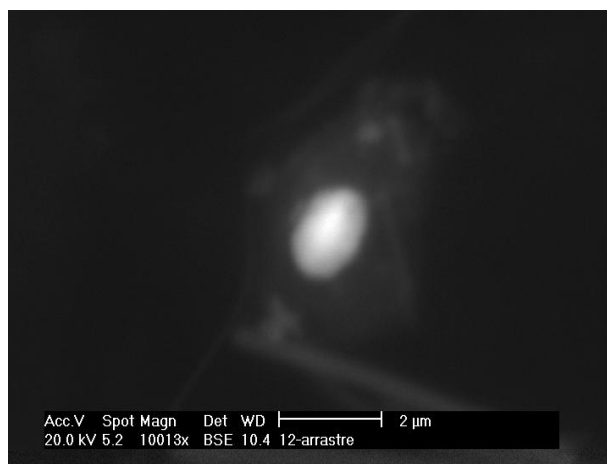
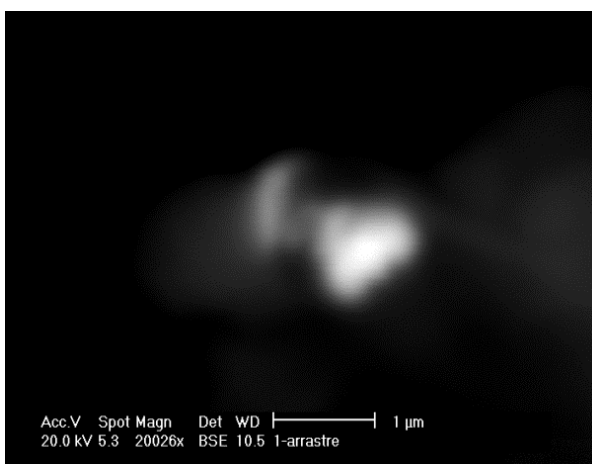
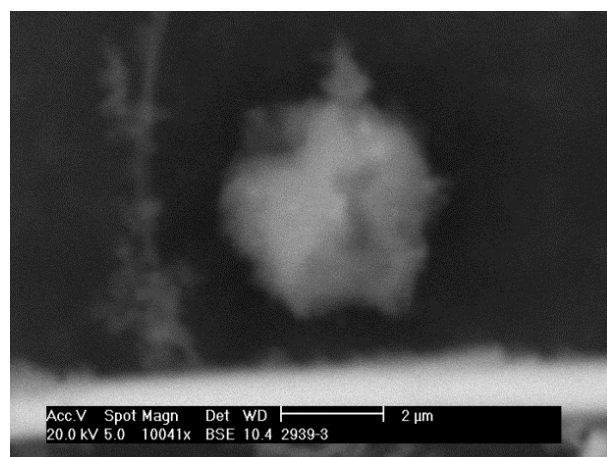
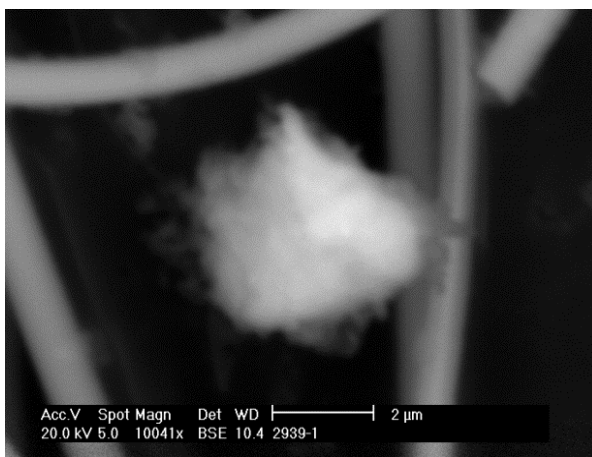
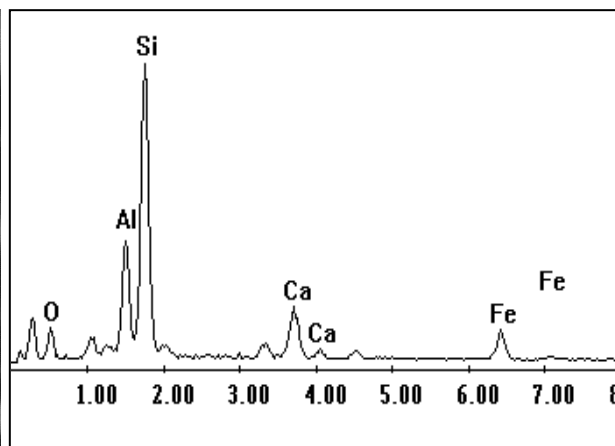


Partículas de Si-Al-Ca-Fe; fase posible: epidota $(Ca_2FeAl_2(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH))$

- *Morfología: mineral*

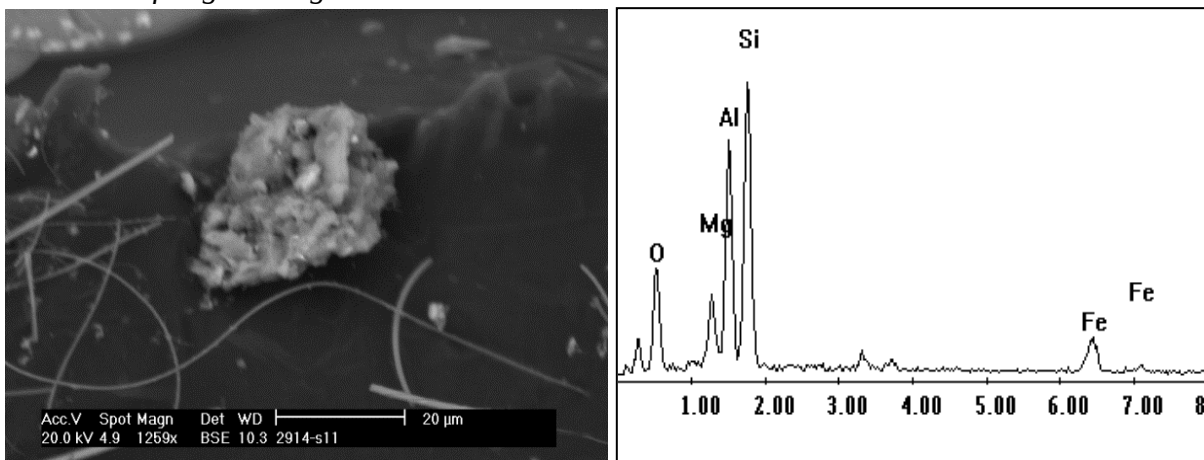


- *Morfología: irregular*



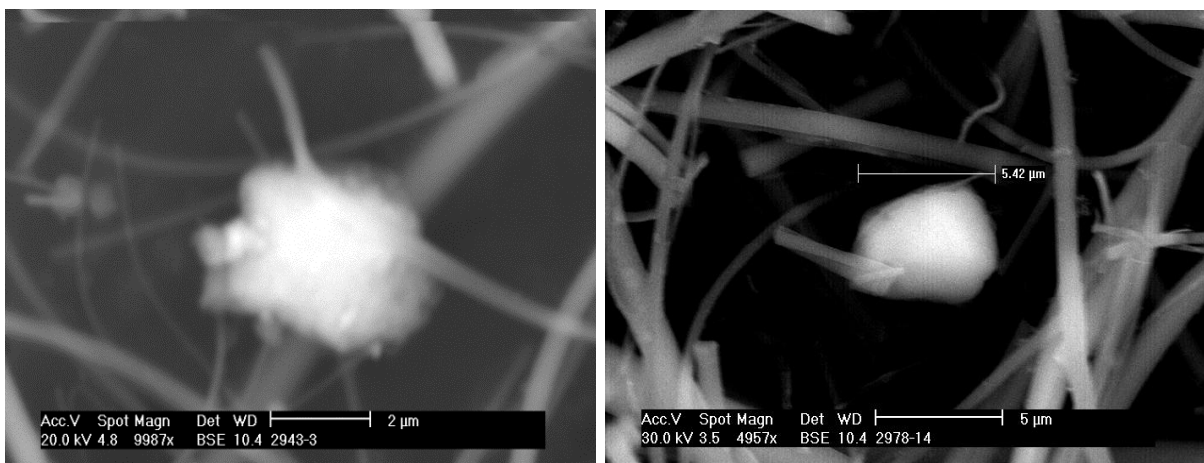
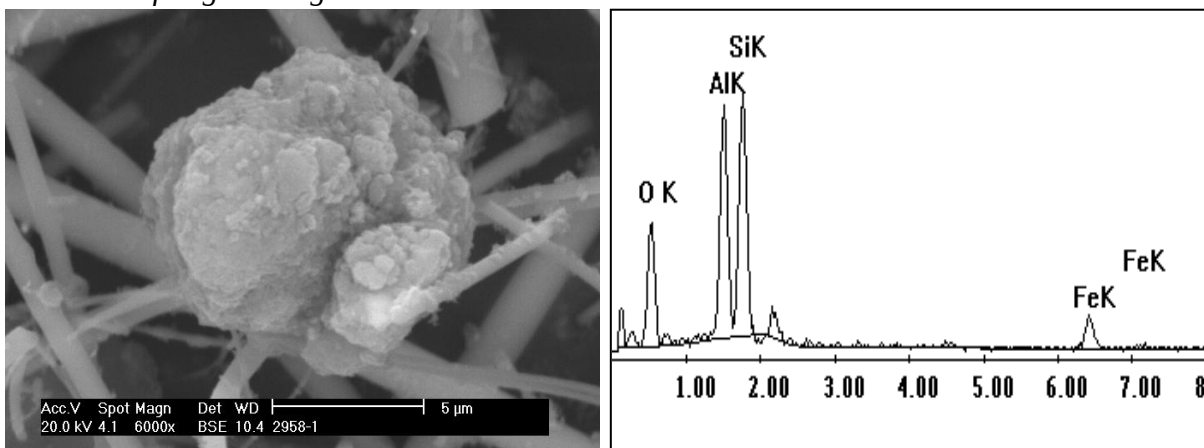
Partículas de Si-Al-Fe-Mg

- *Morfología: irregular*



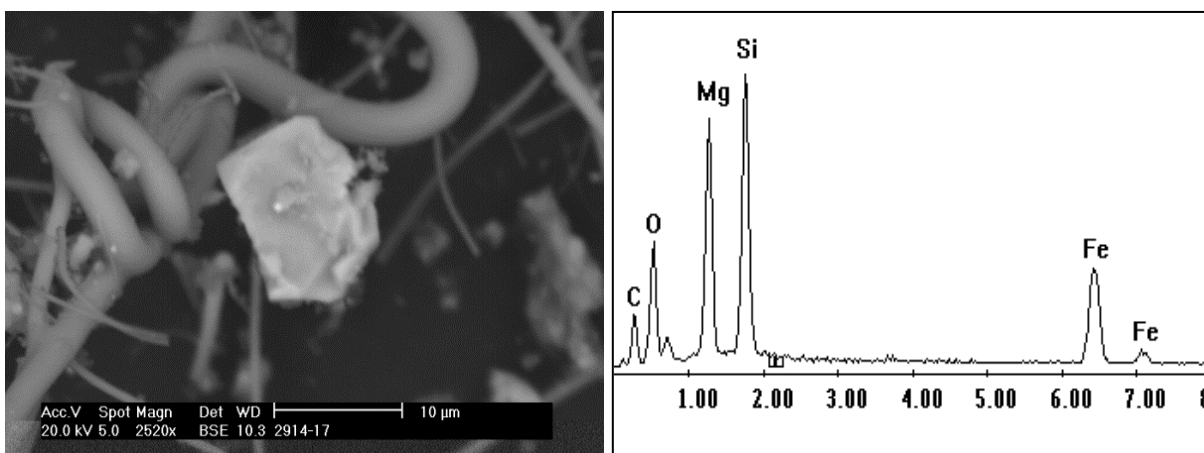
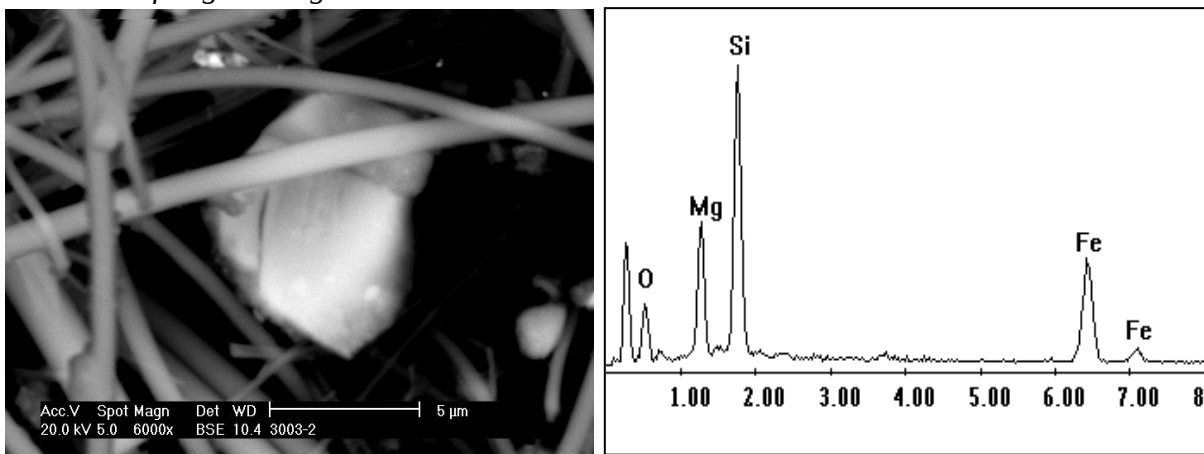
Partículas de Si-Al-Fe

- *Morfología: irregular*



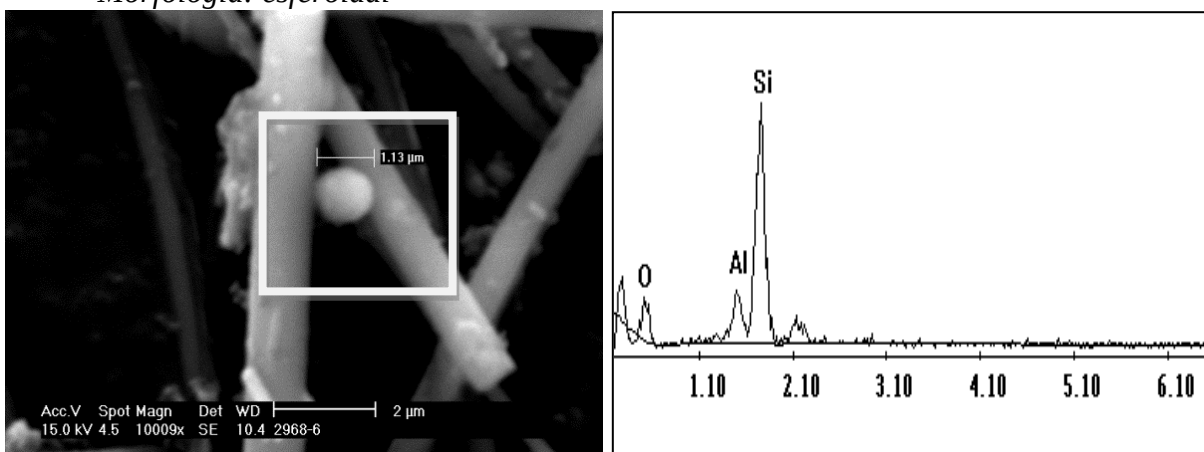
Partículas de Si-Fe-Mg

- *Morfología: irregular*

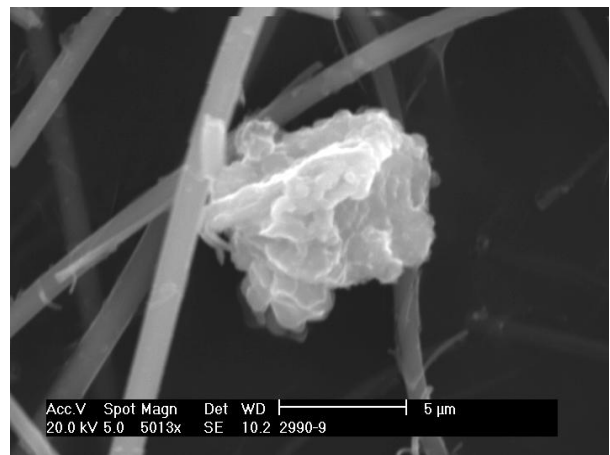
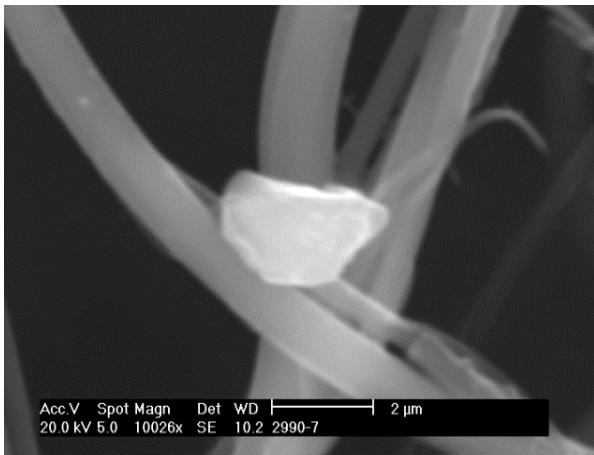
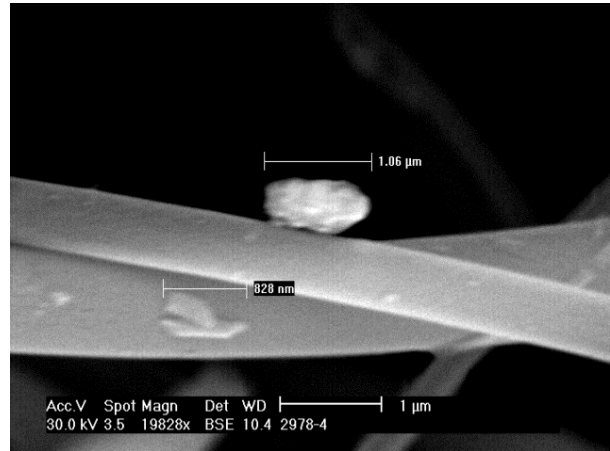
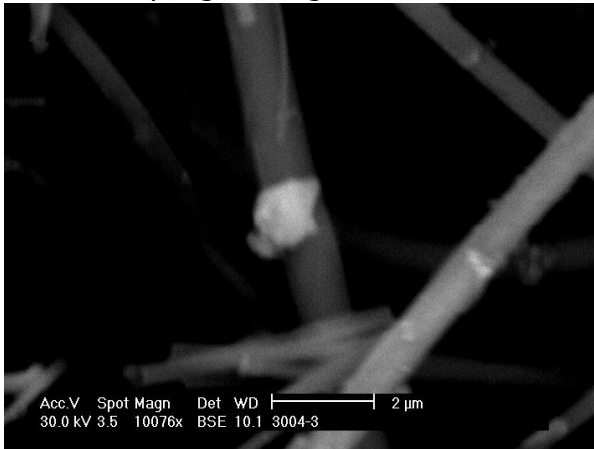


Partículas de Si-Al

- *Morfología: esferoidal*

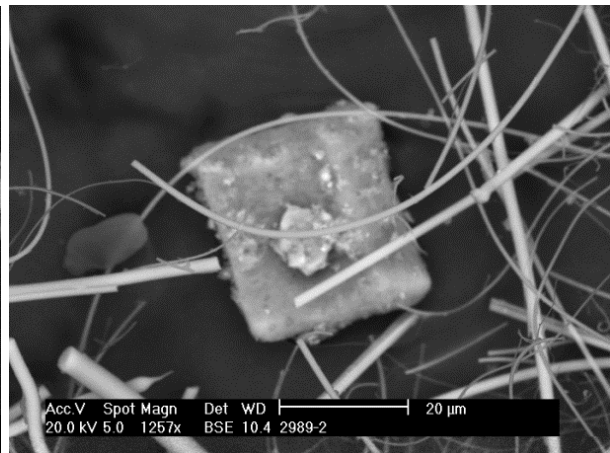
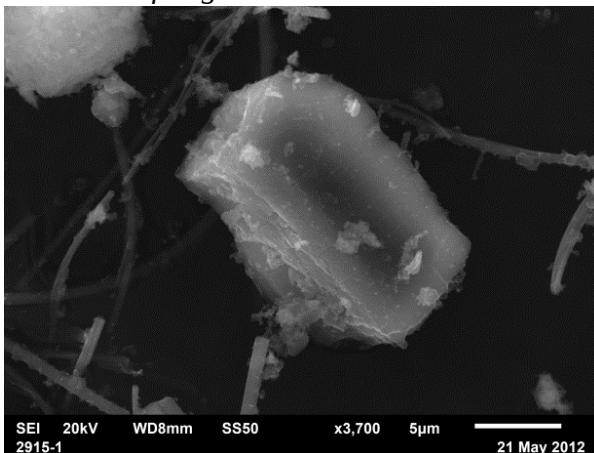


- *Morfología: irregular*

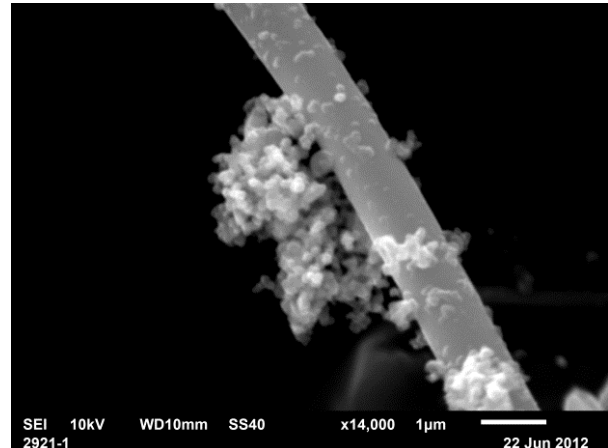
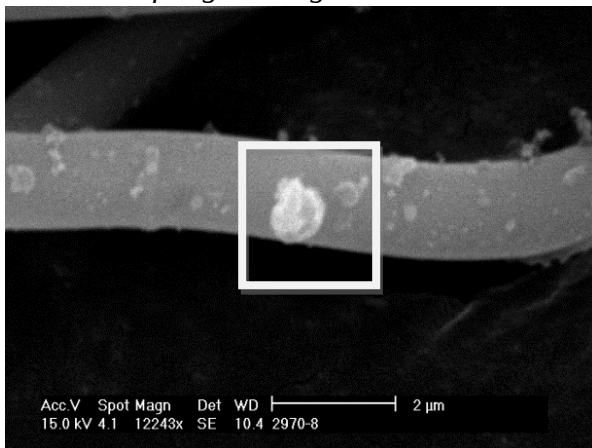


Partículas de Si-O; fase posible: cuarzo (SiO_2)

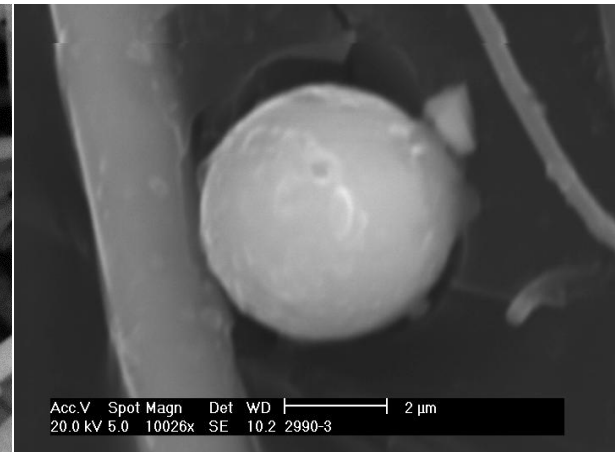
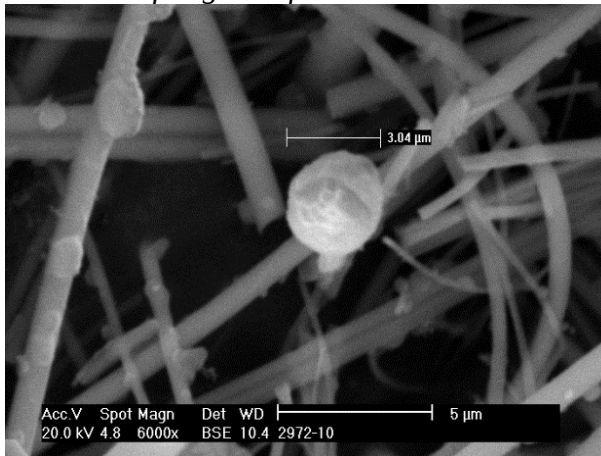
- *Morfología: mineral*



- *Morfología: irregular*



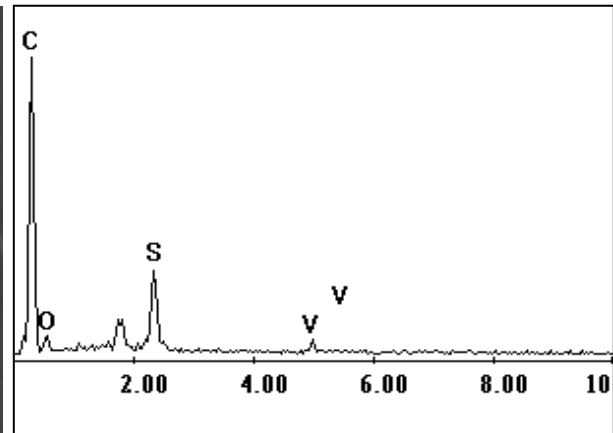
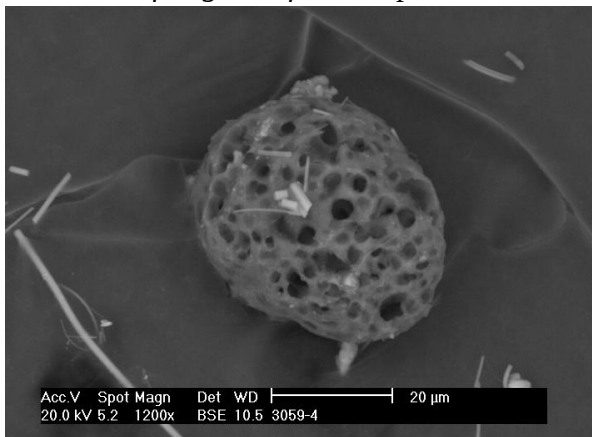
- *Morfología: esferoidal*

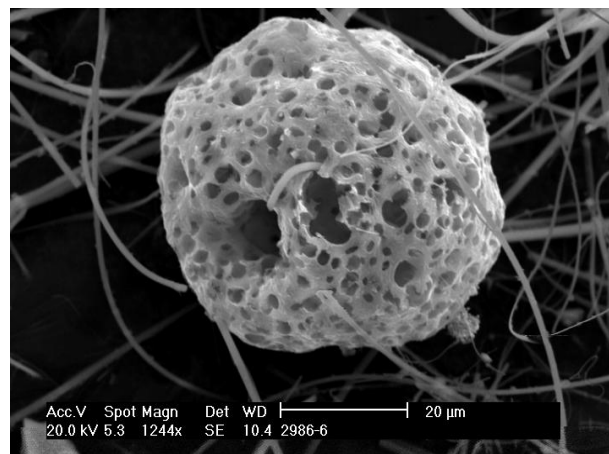
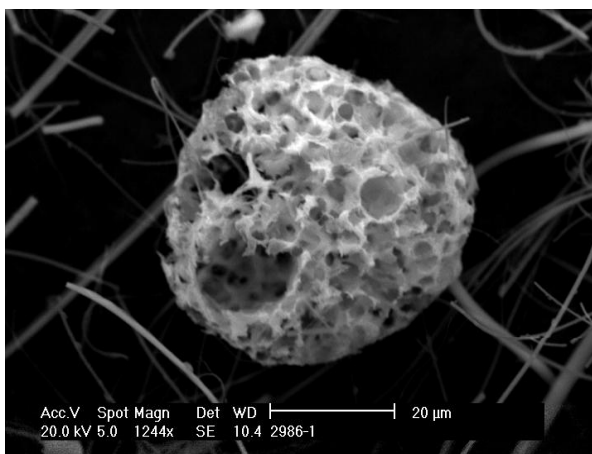
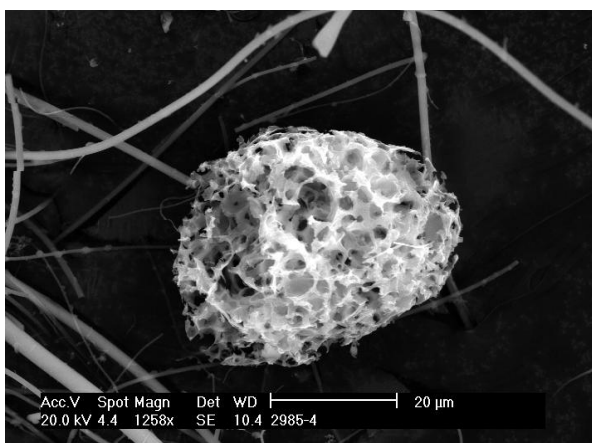
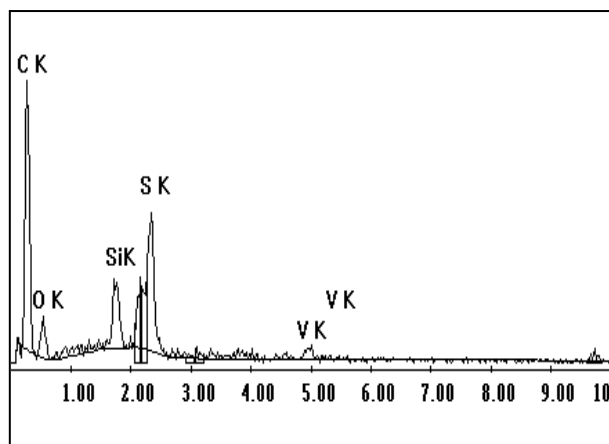
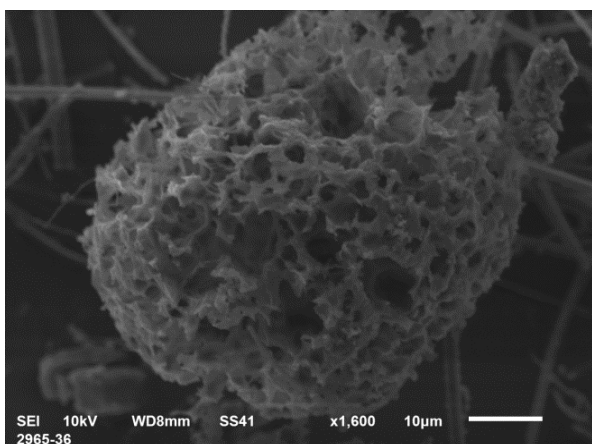


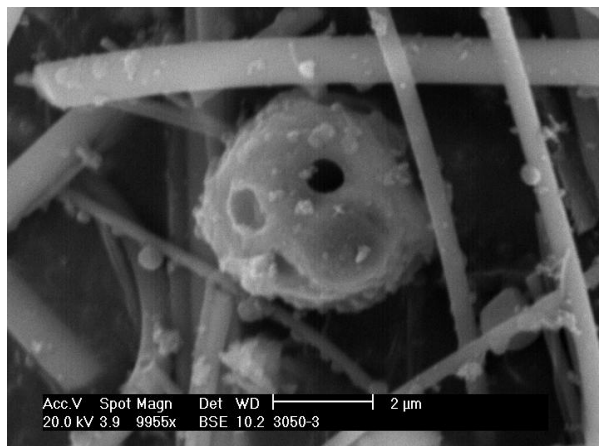
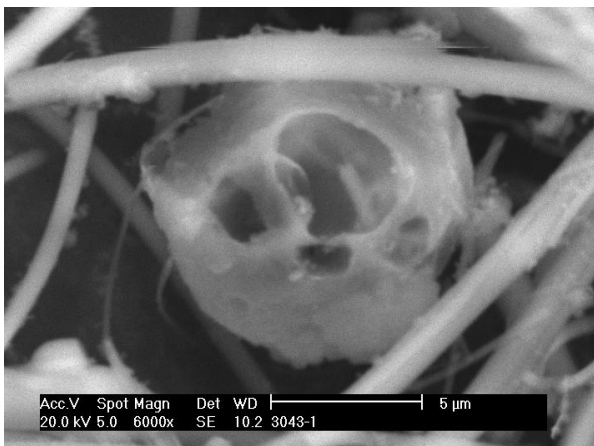
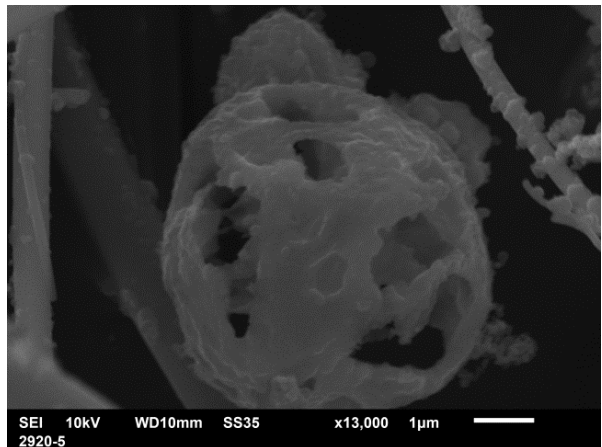
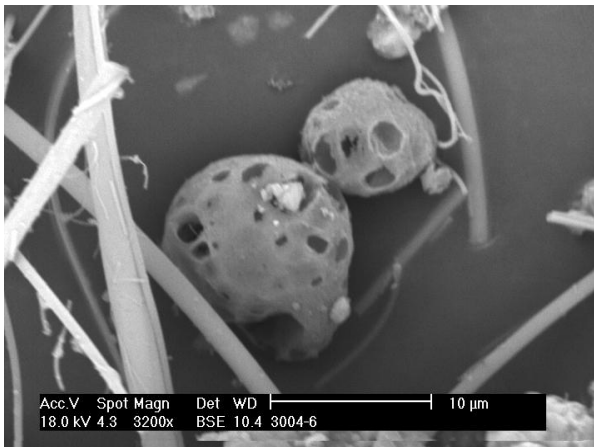
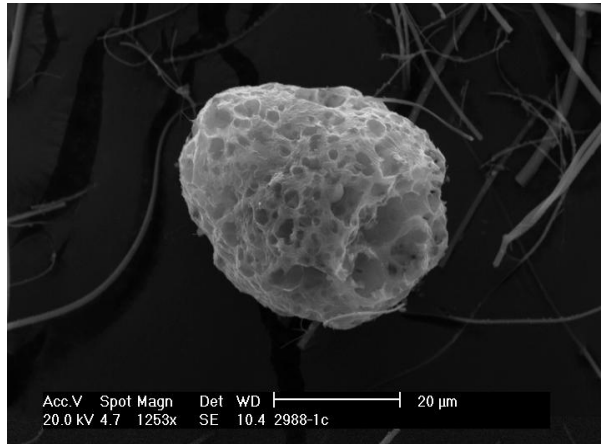
Apéndice H. Fotomicrografías de partículas ricas en carbono

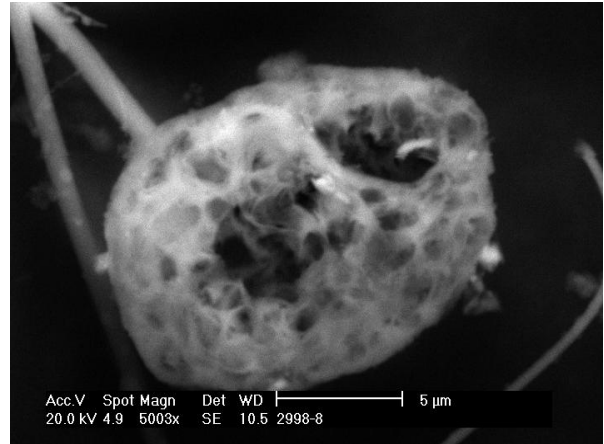
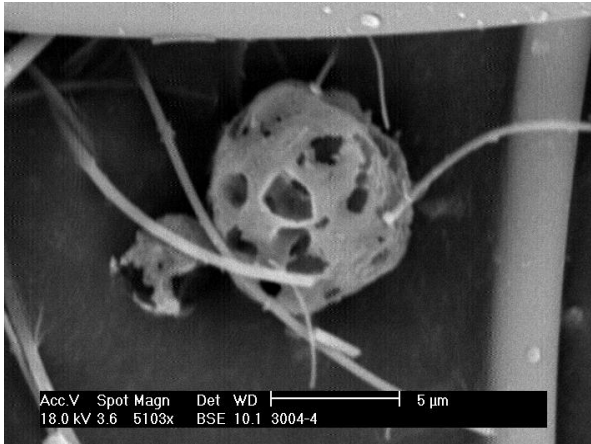
Partículas de C-S trazas de V-Ni

- *Morfología: esferoidal porosa*



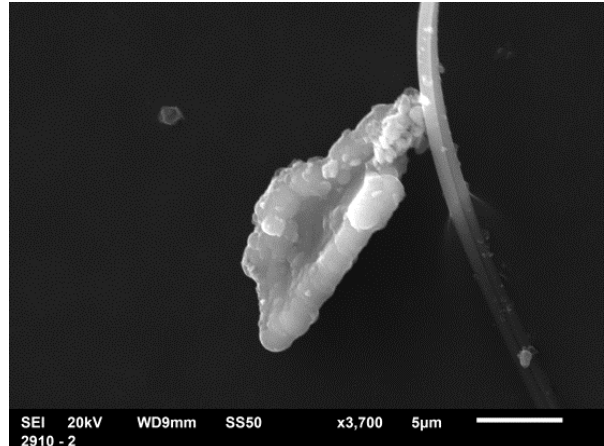
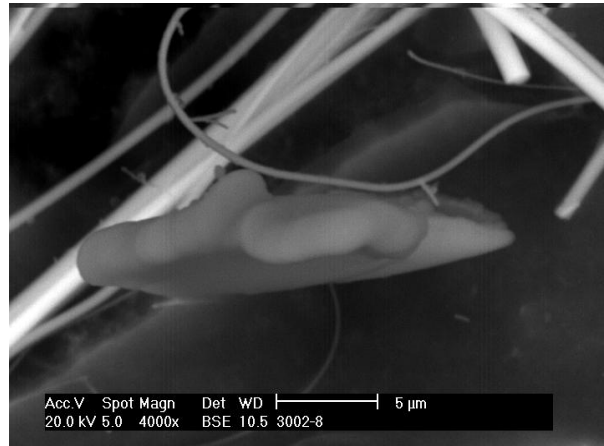
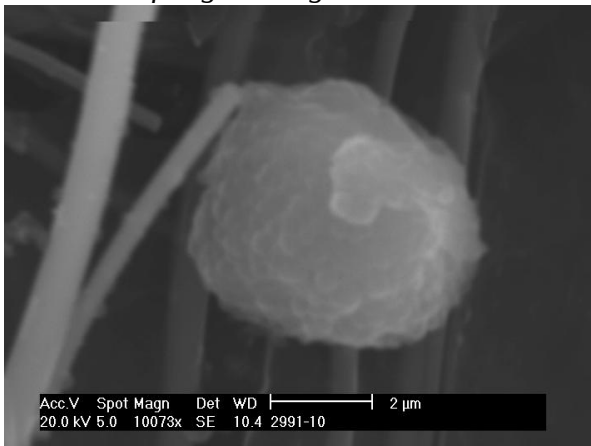


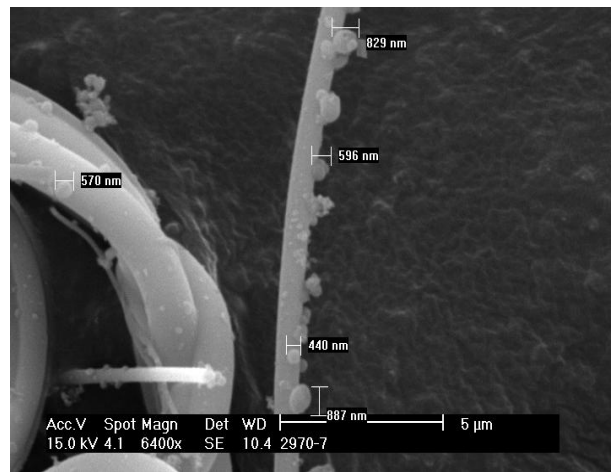
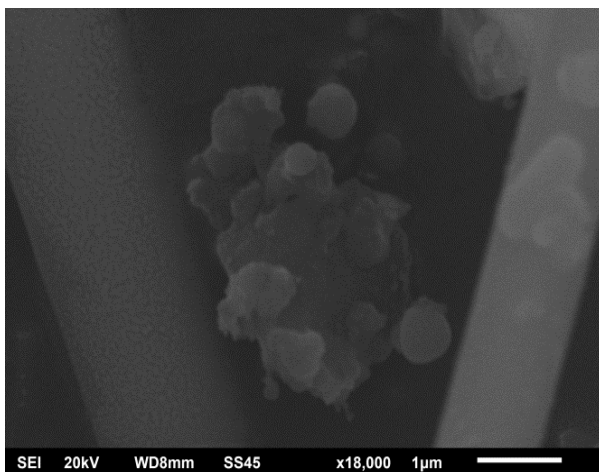
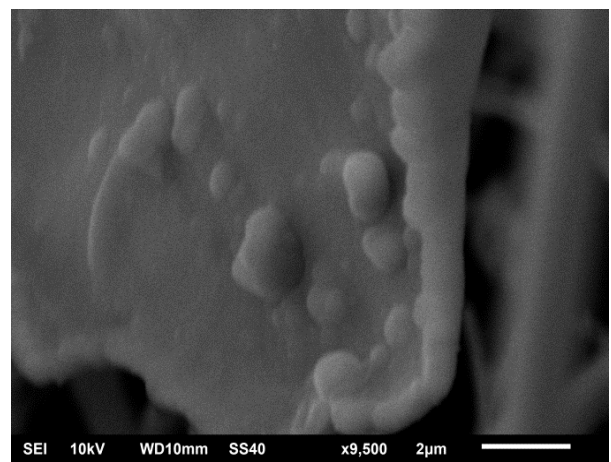
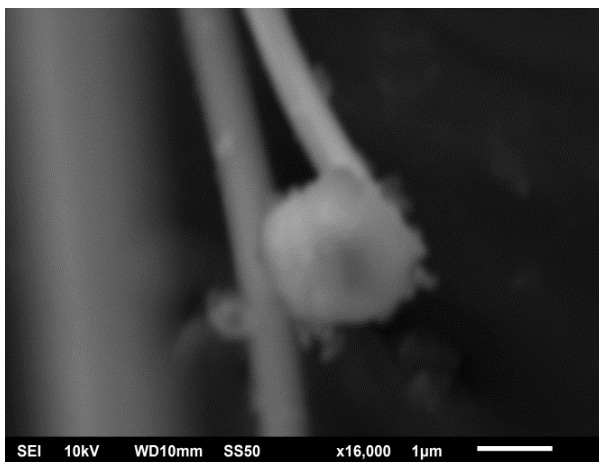
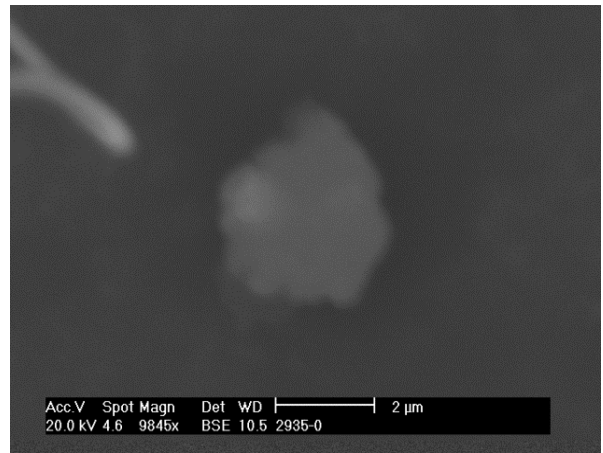
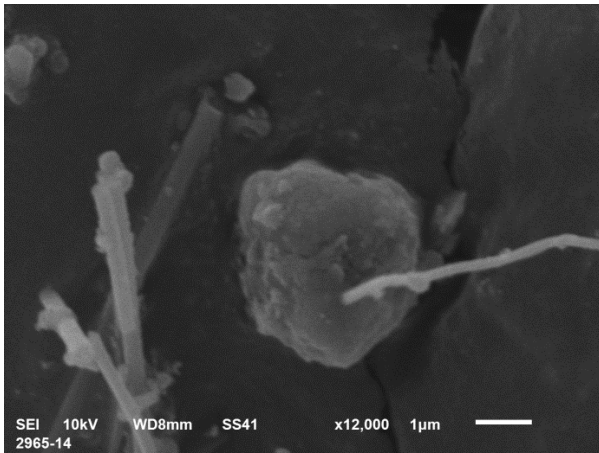


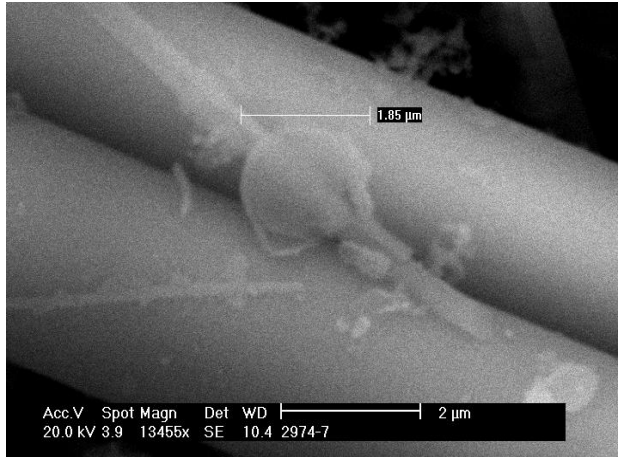
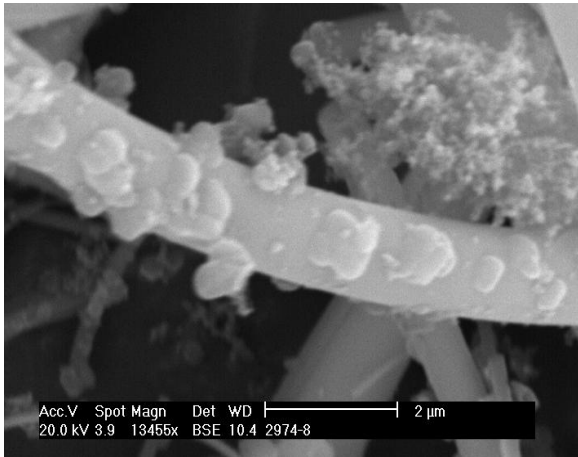


Partículas ricas en carbono o “black carbon”

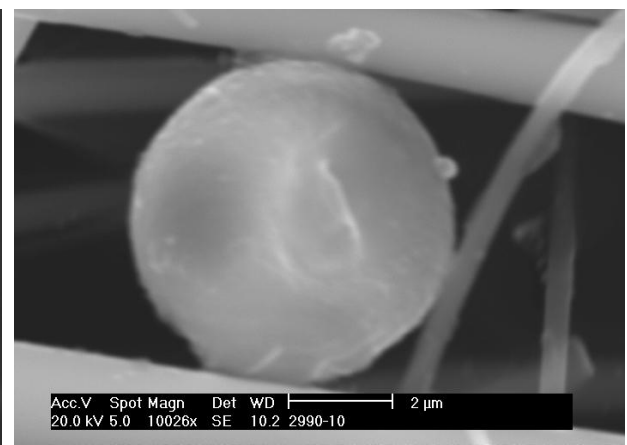
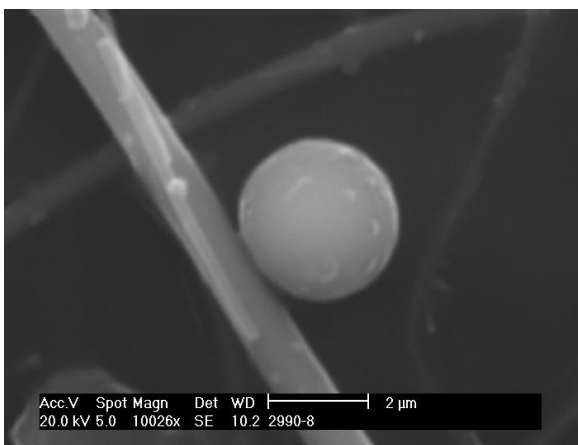
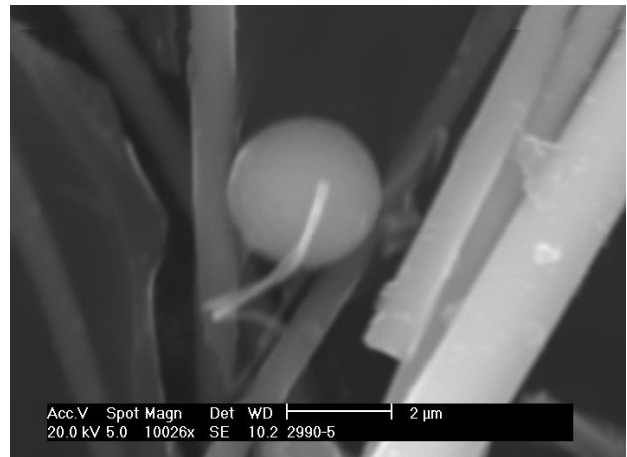
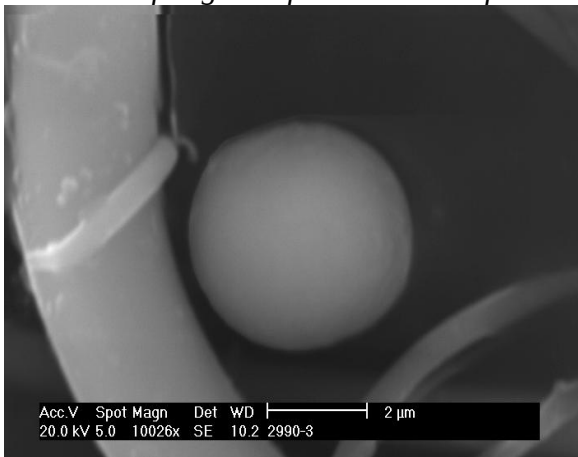
- *Morfología: irregular*

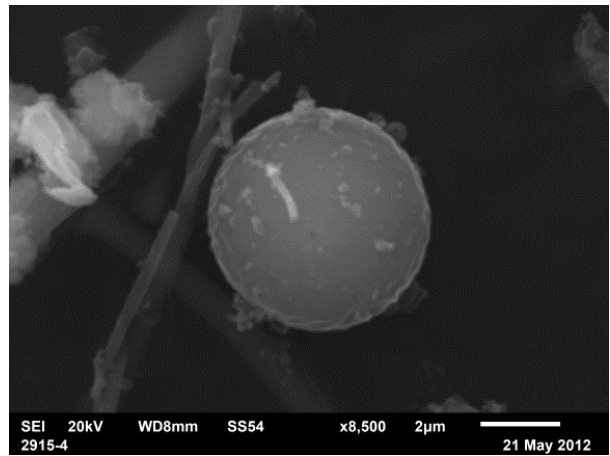
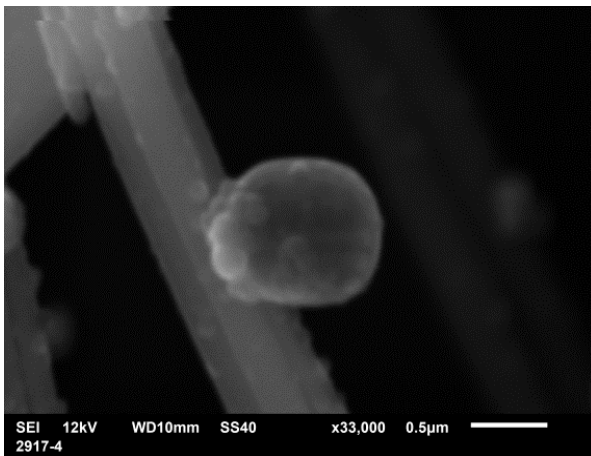
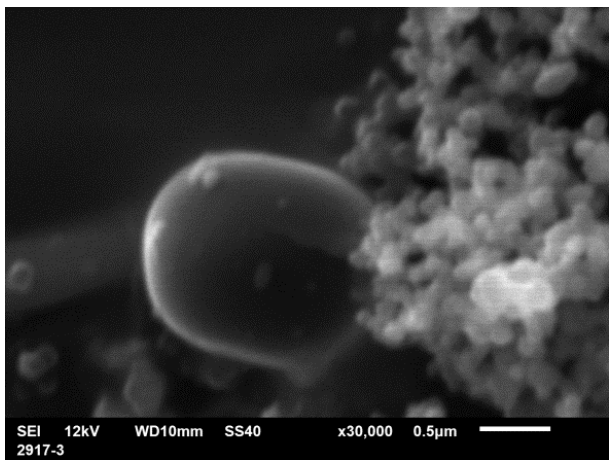
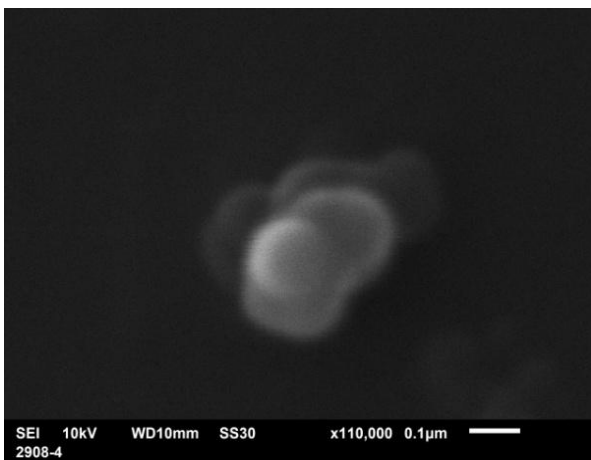
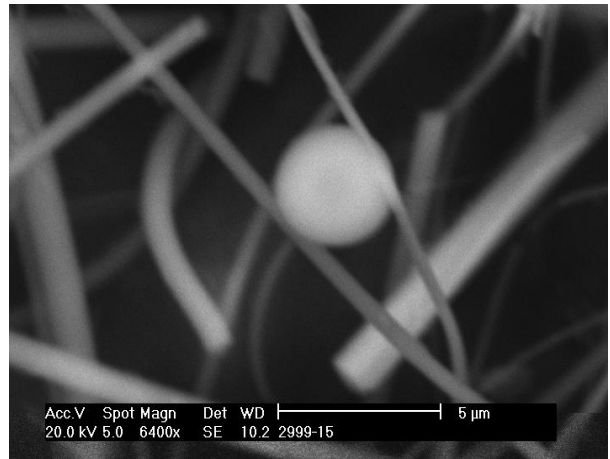
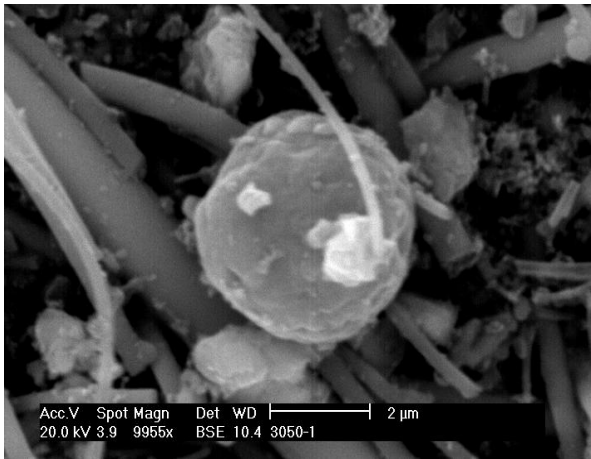


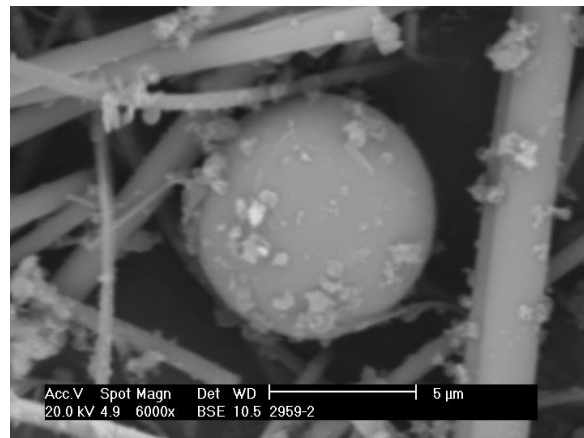
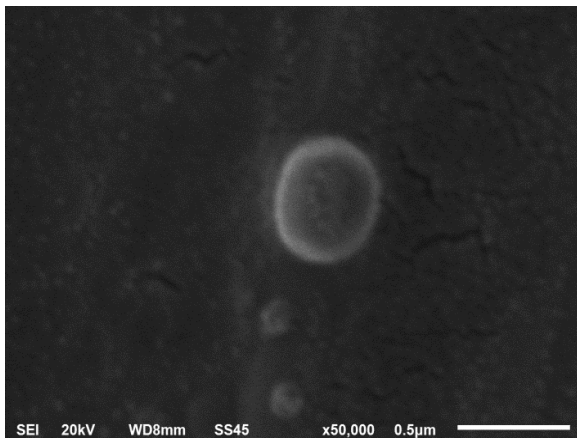
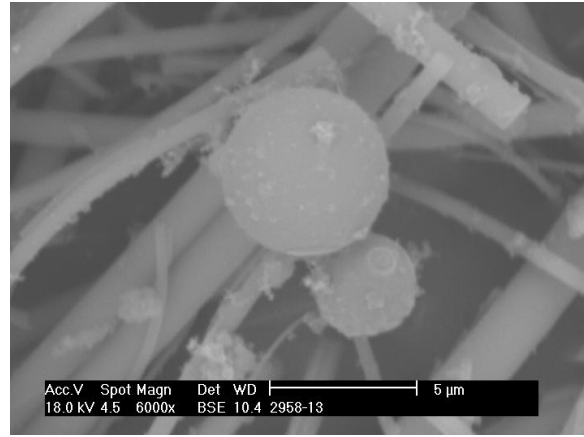
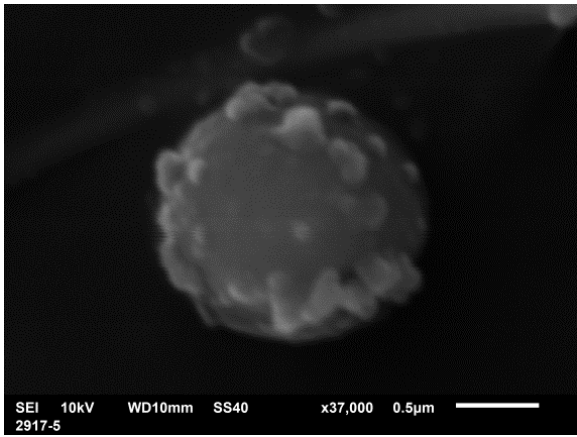
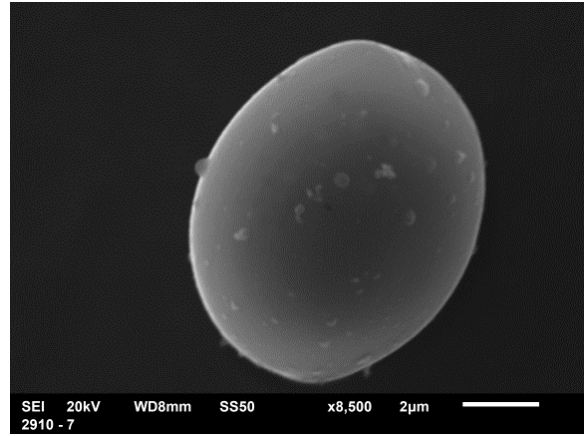
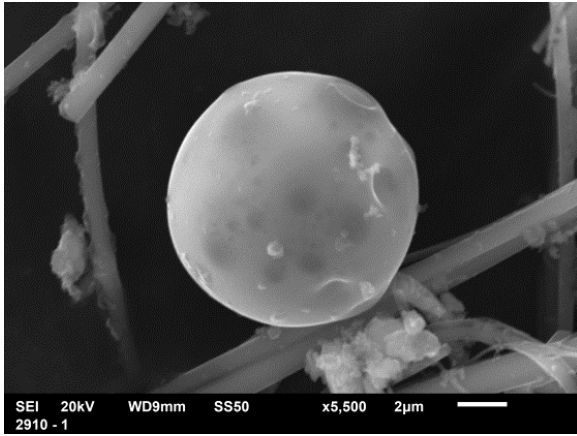


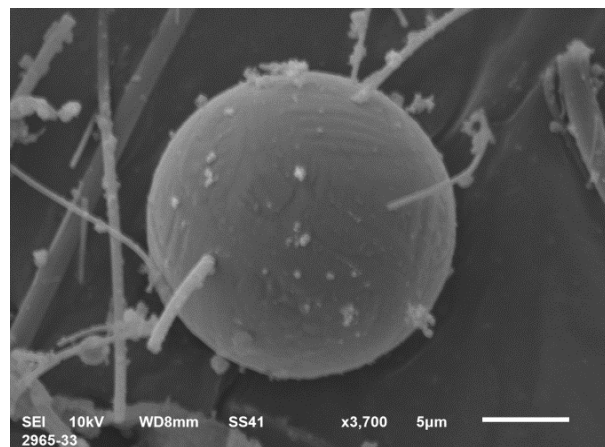
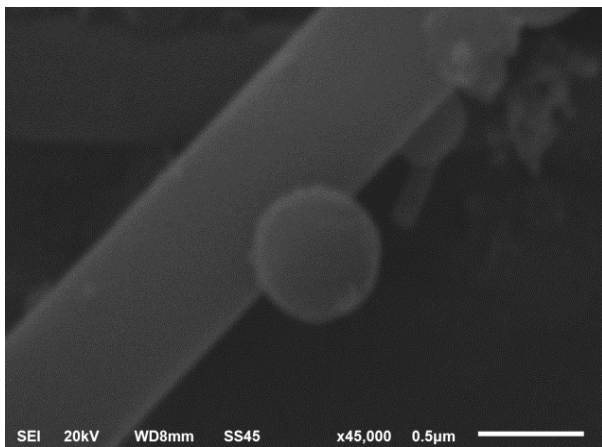
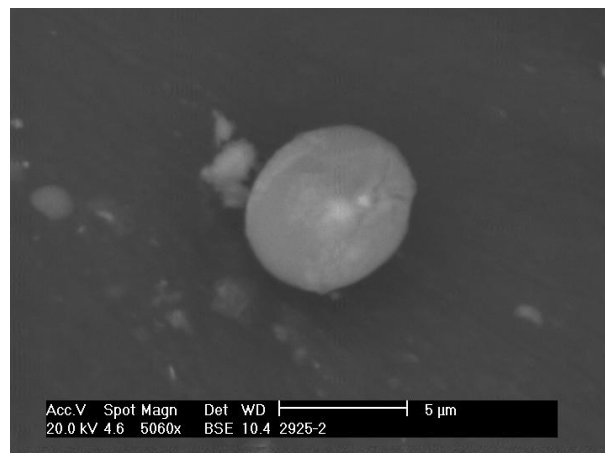
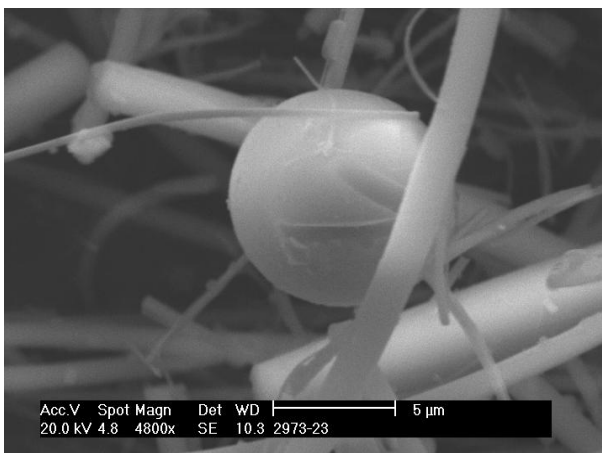
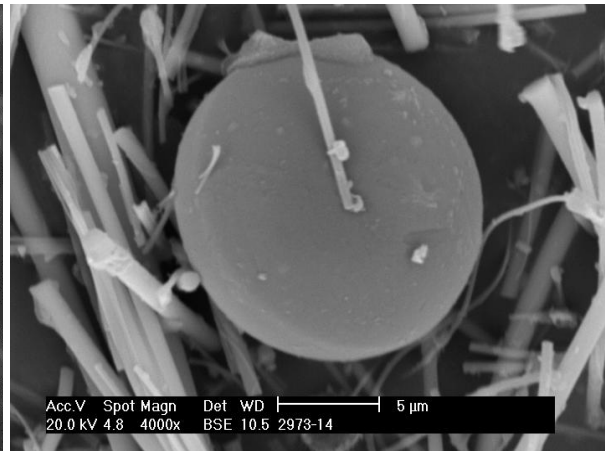
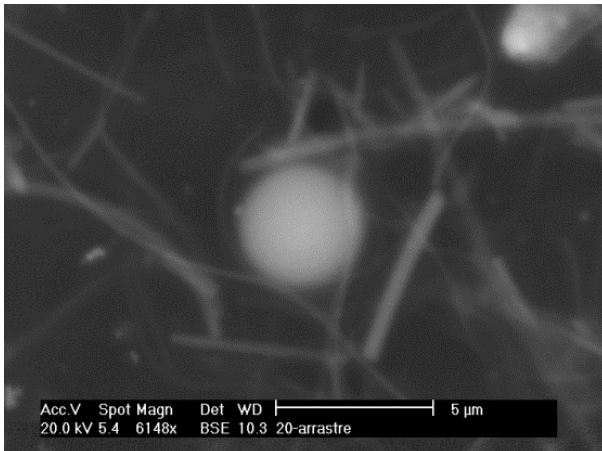


- *Morfología: esferoidal-semiesferoidal*

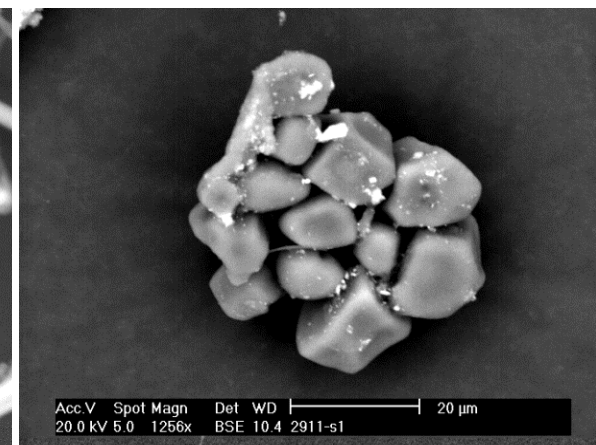
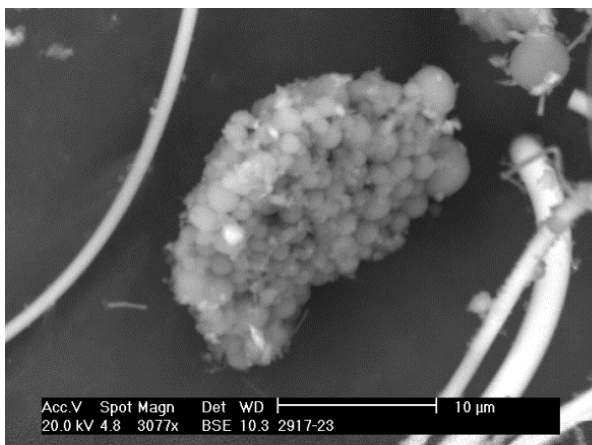
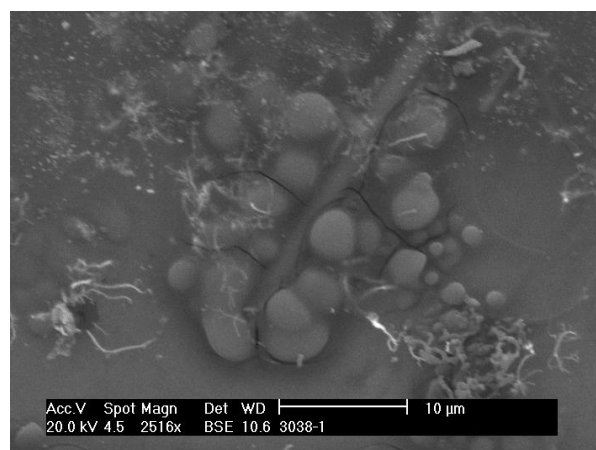
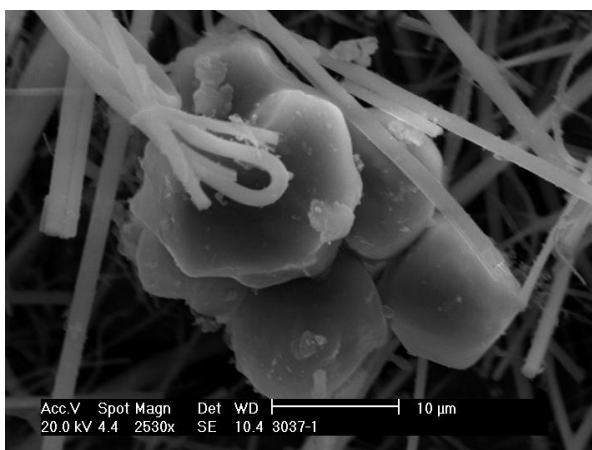
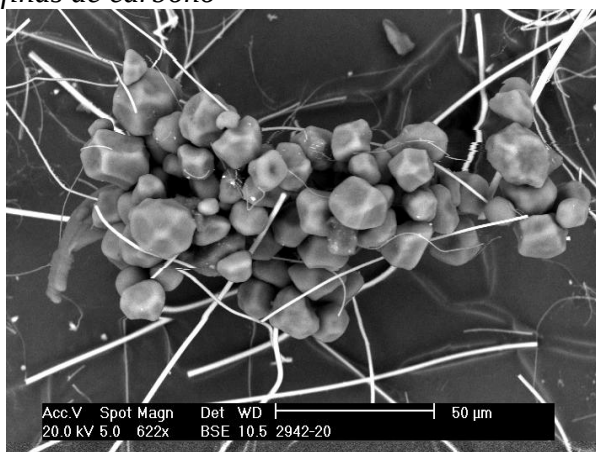
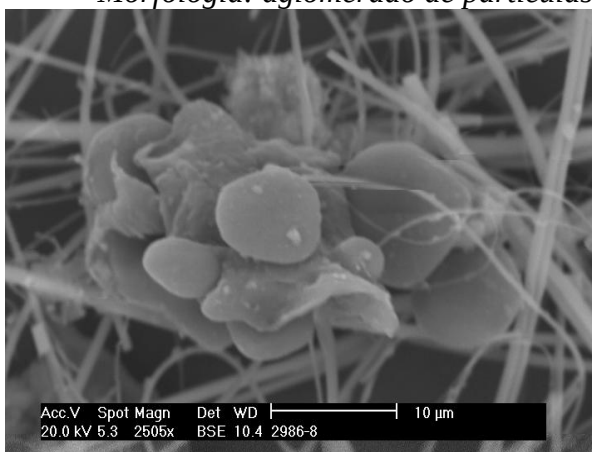


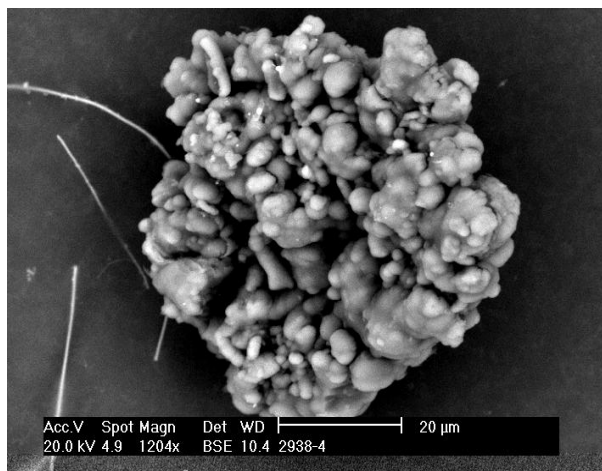
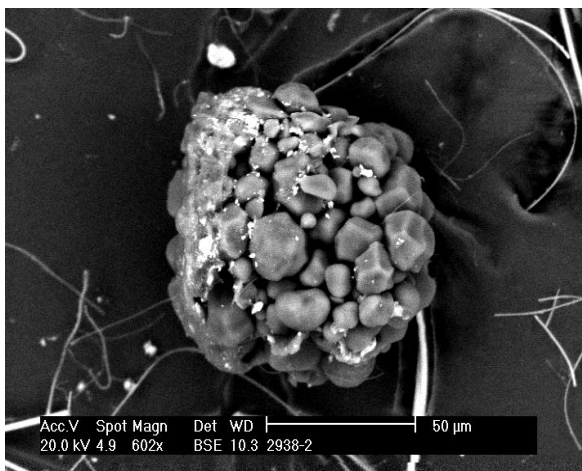




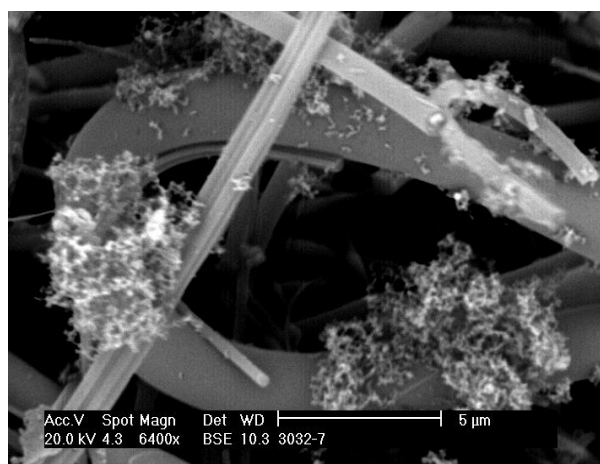
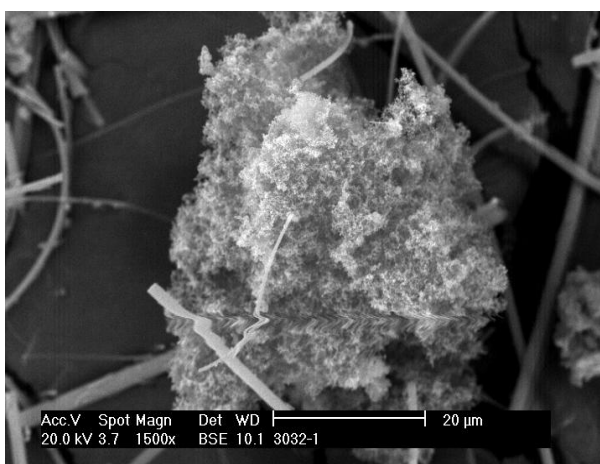
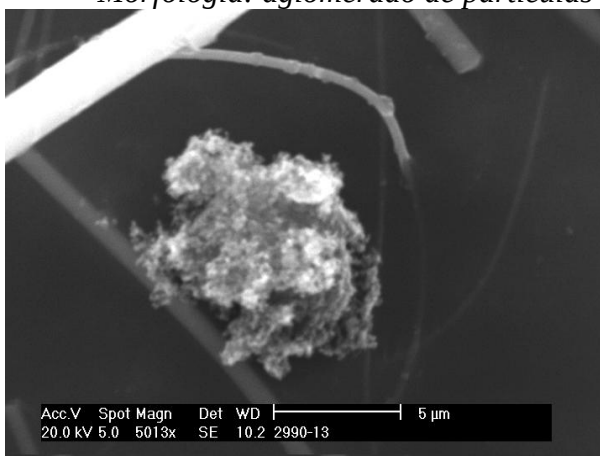


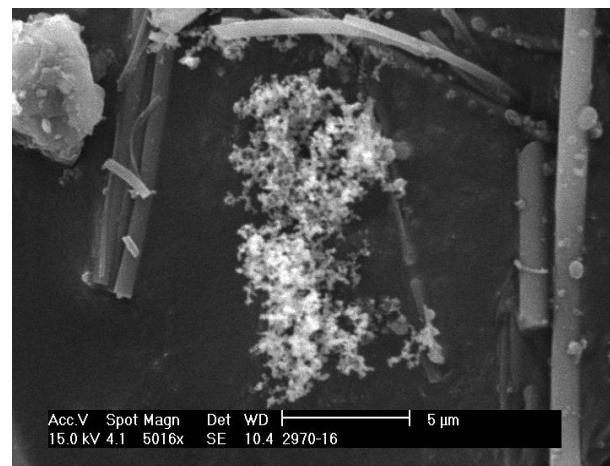
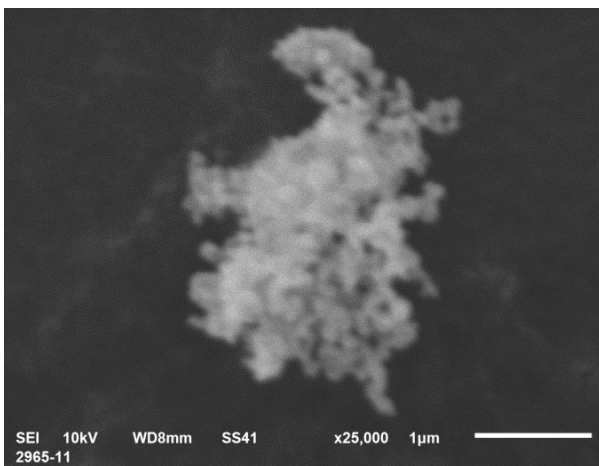
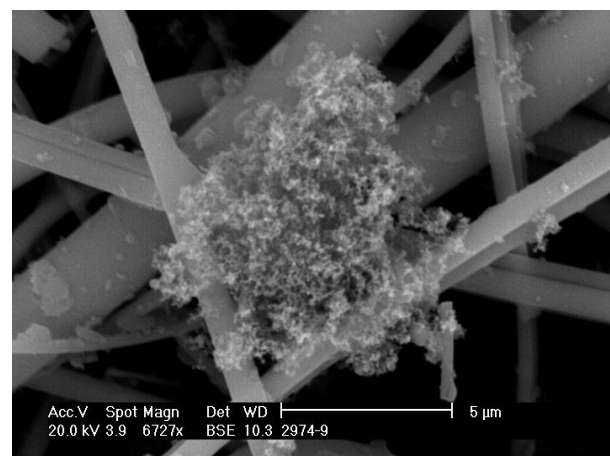
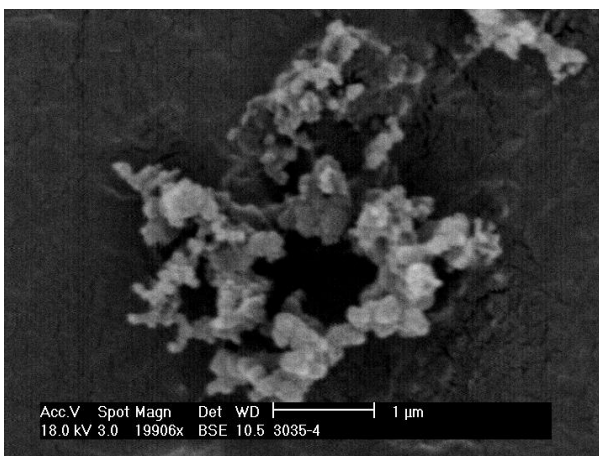
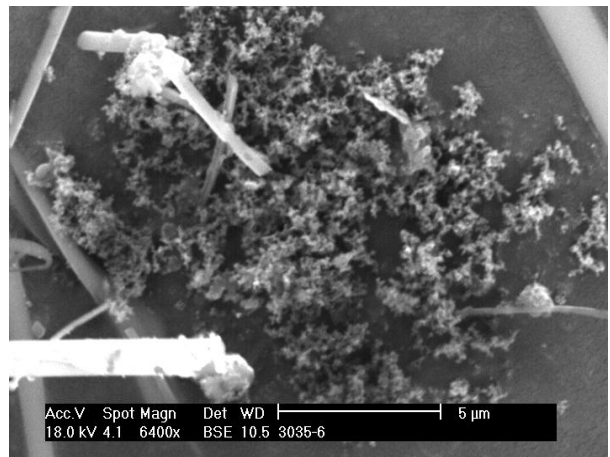
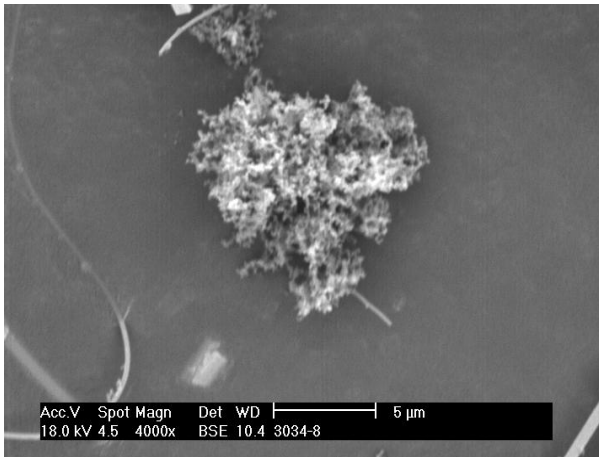
- *Morfología: aglomerado de partículas finas de carbono*





- *Morfología: aglomerado de partículas ultrafinas*

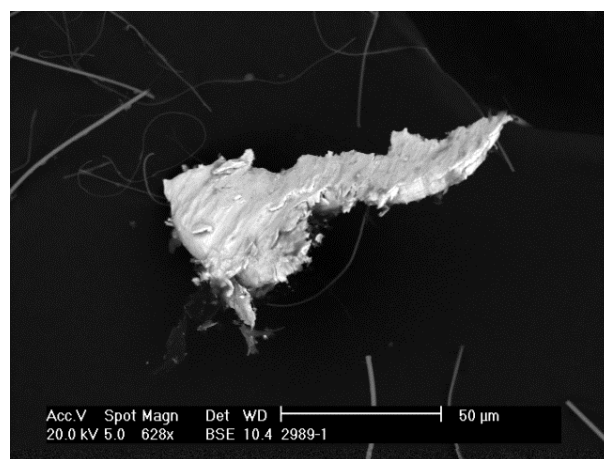
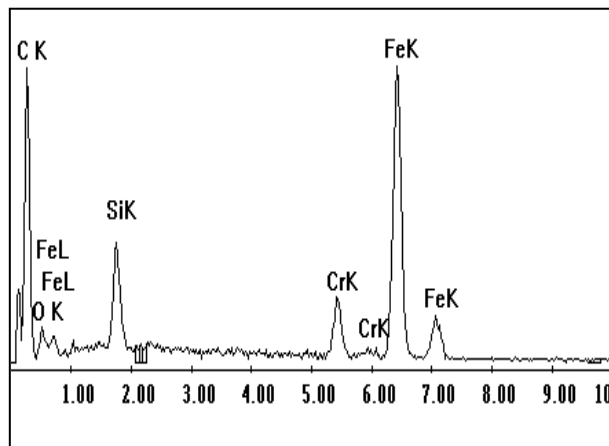




Apéndice I. Fotomicrografías de partículas ricas en hierro

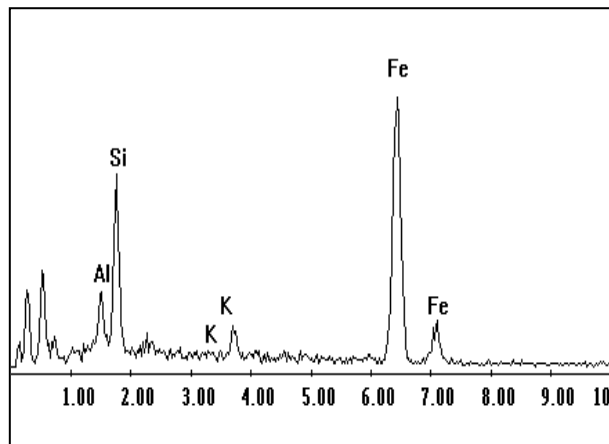
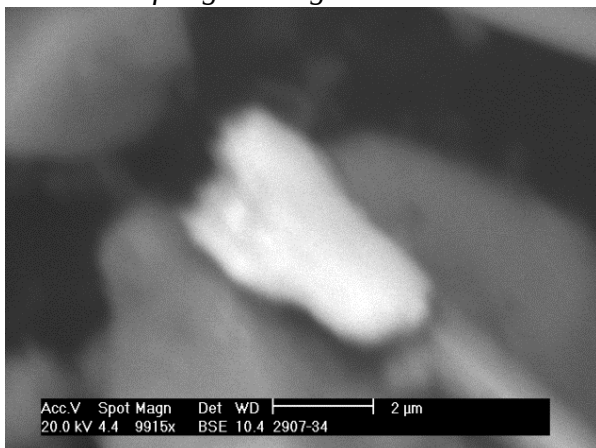
Partículas de Fe-Cr

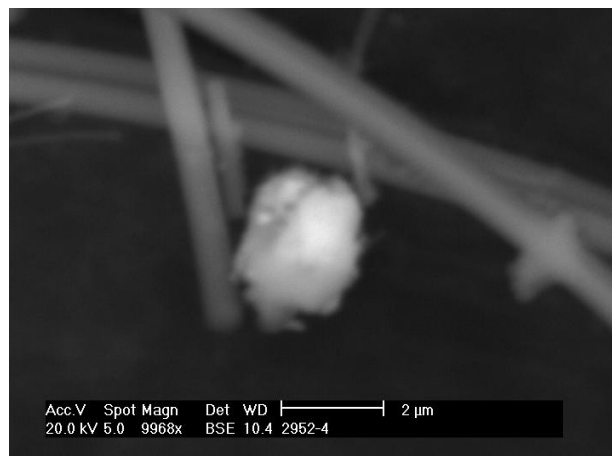
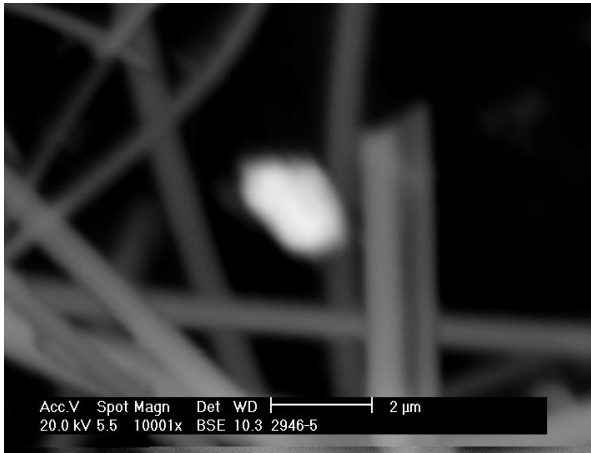
- *Morfología: irregular*



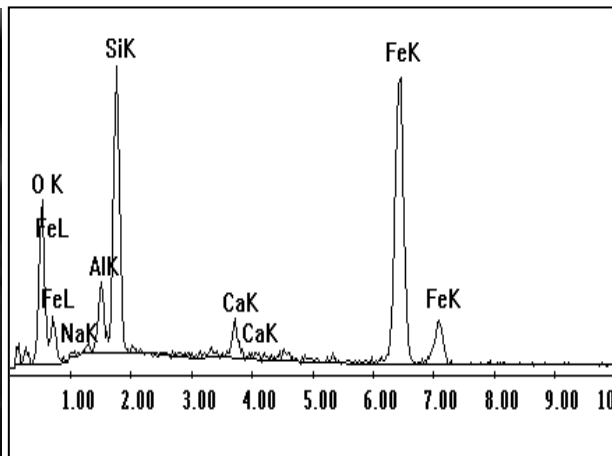
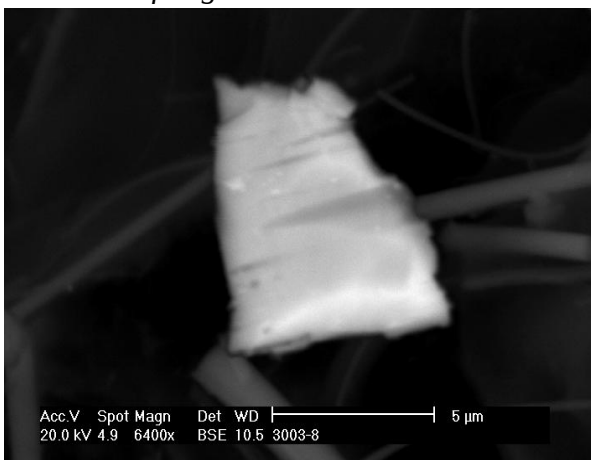
Partículas de Fe-Si

- *Morfología: irregular*



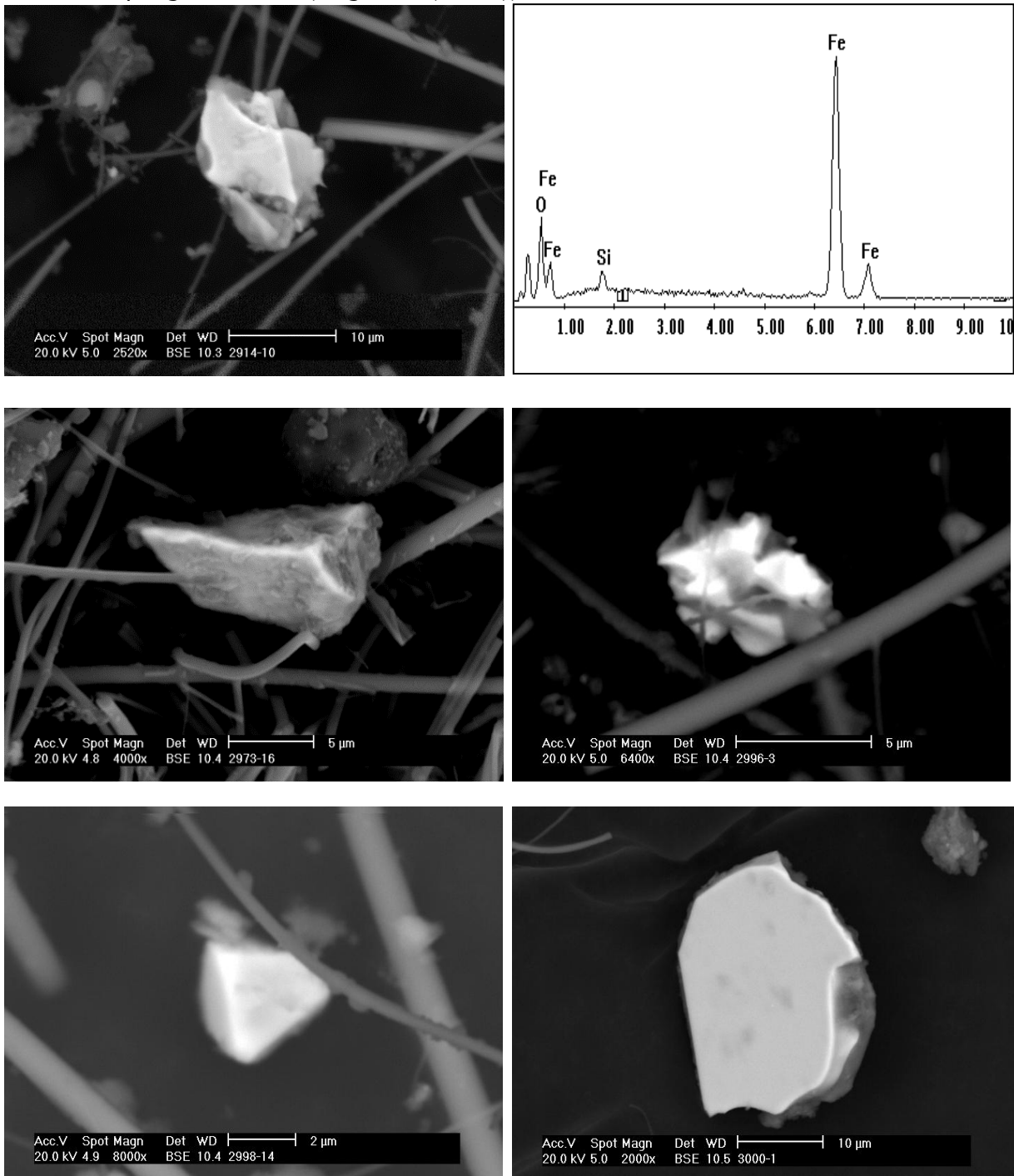


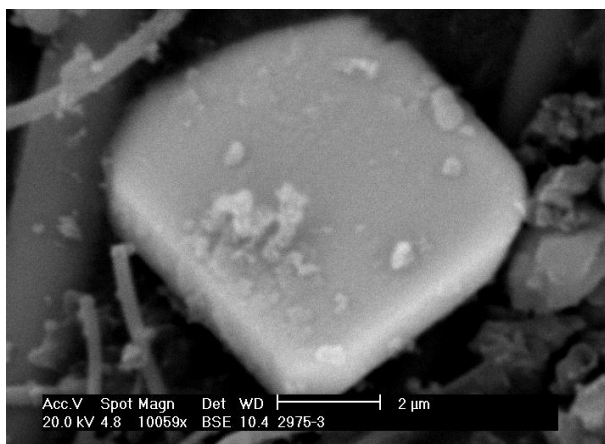
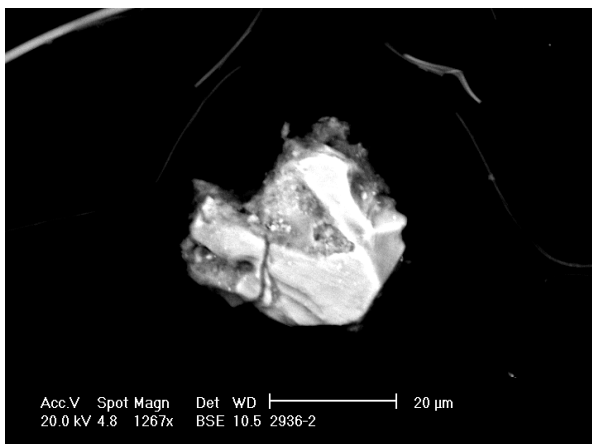
- *Morfología: mineral*



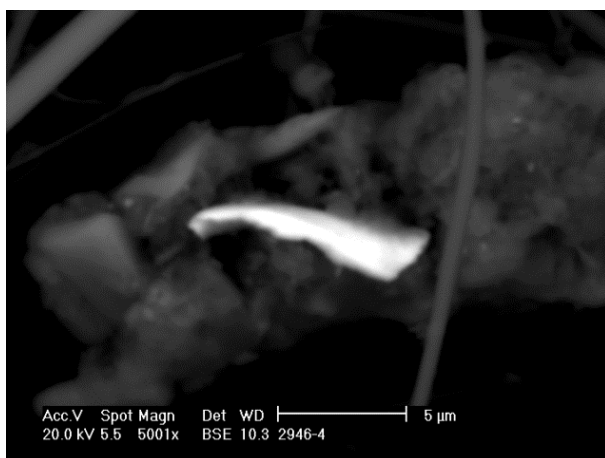
Partículas de Fe-O (óxidos de hierro)

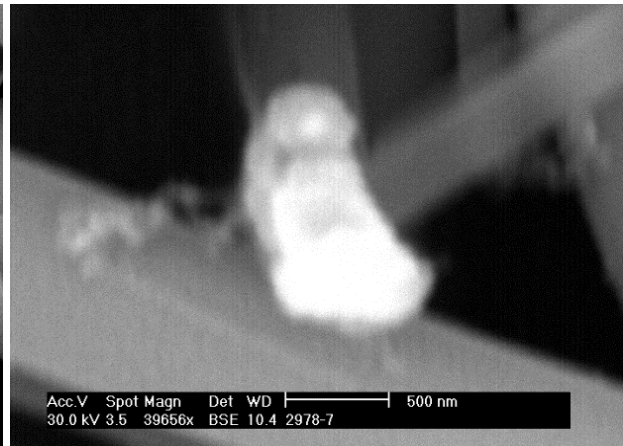
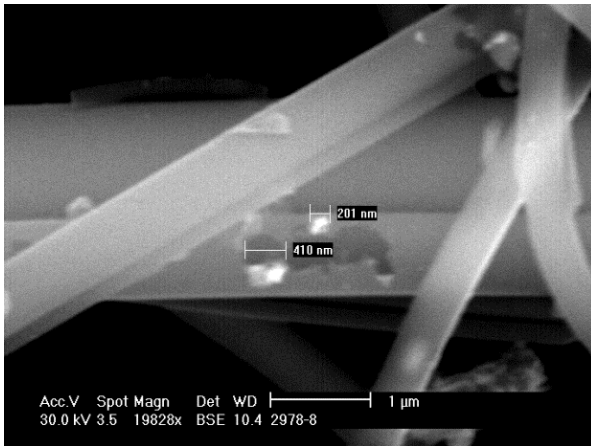
- *Morfología: mineral (magnetita (Fe_3O_4))*



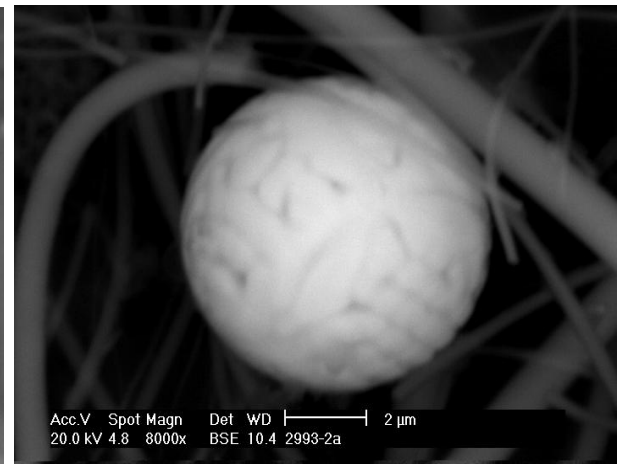
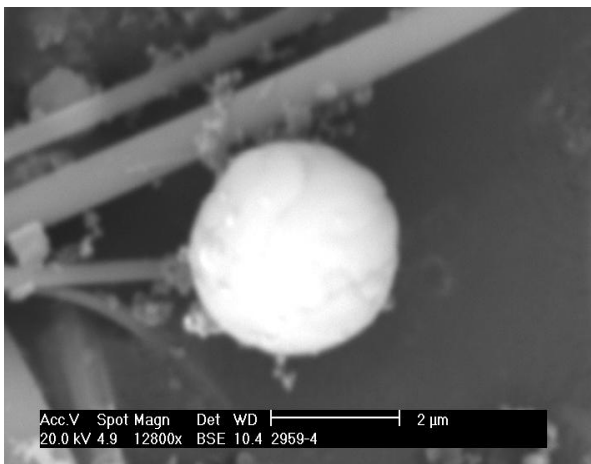
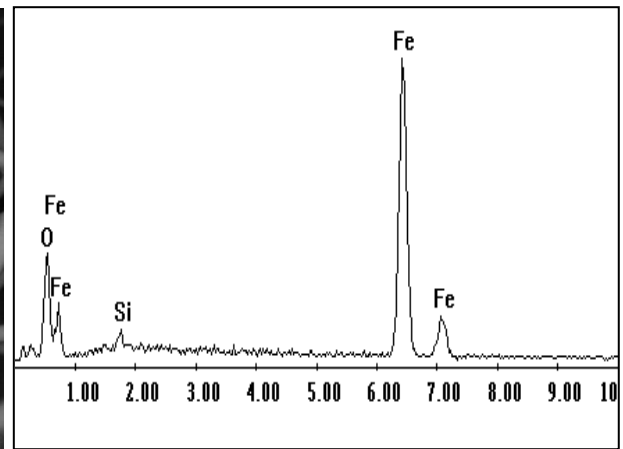


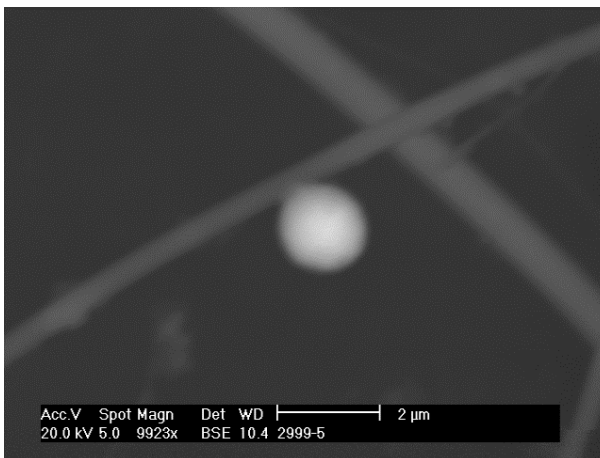
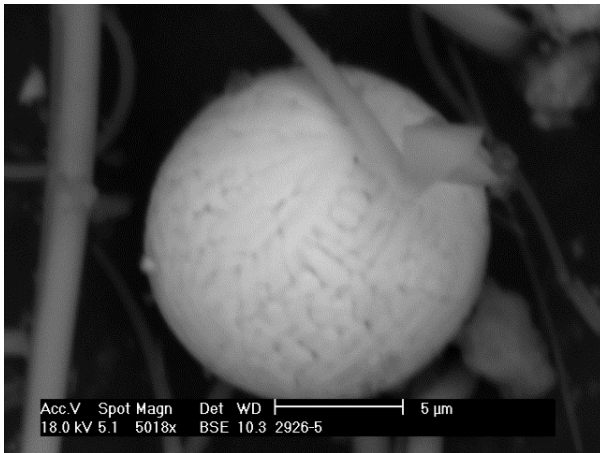
- *Morfología: irregular*





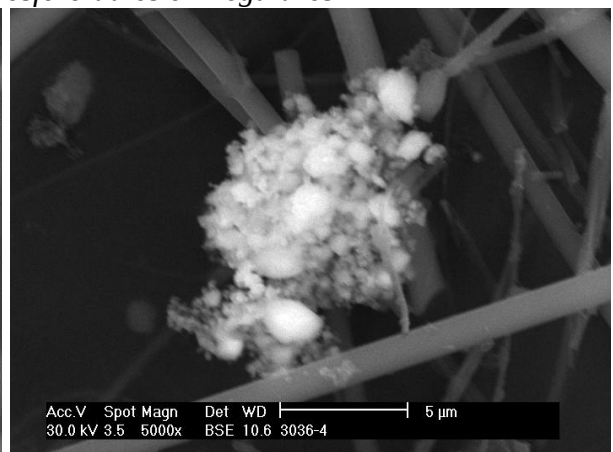
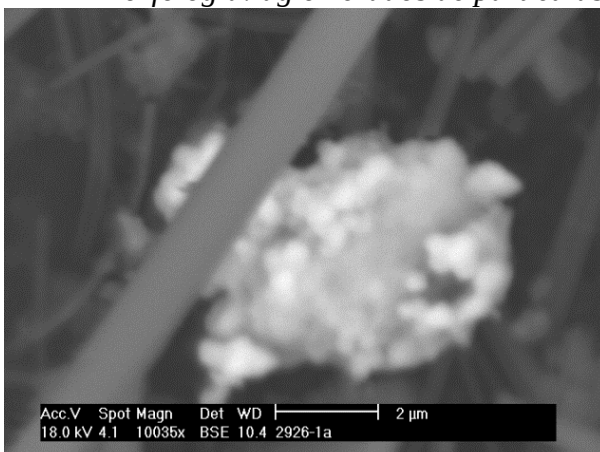
- *Morfología: esferoidal*

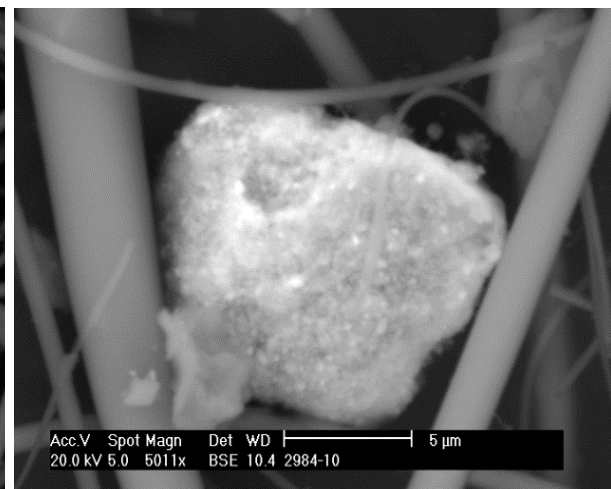
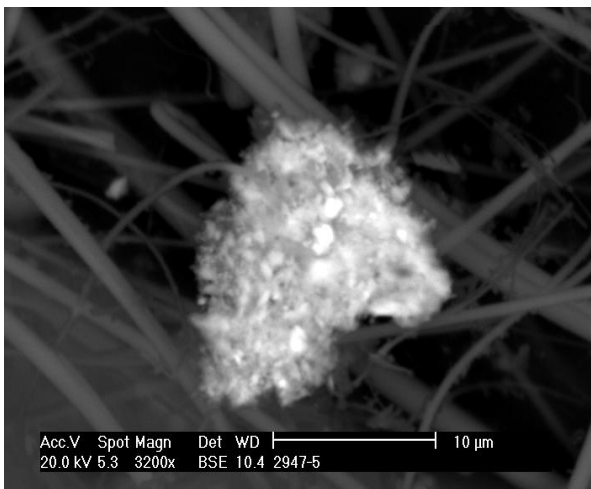
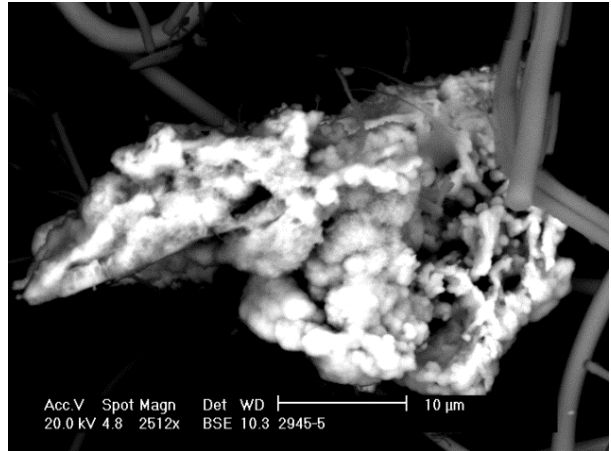
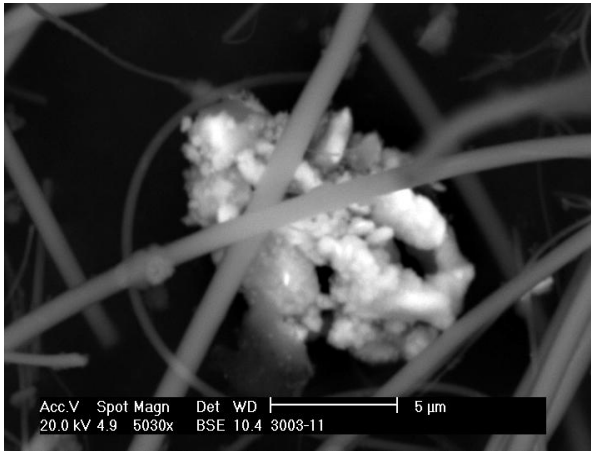




Partículas de Fe-Zn

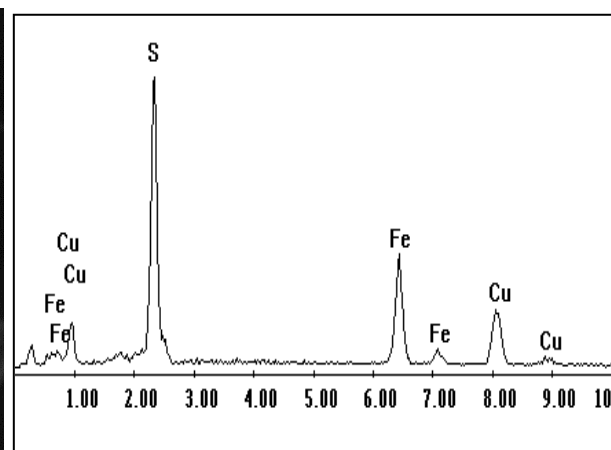
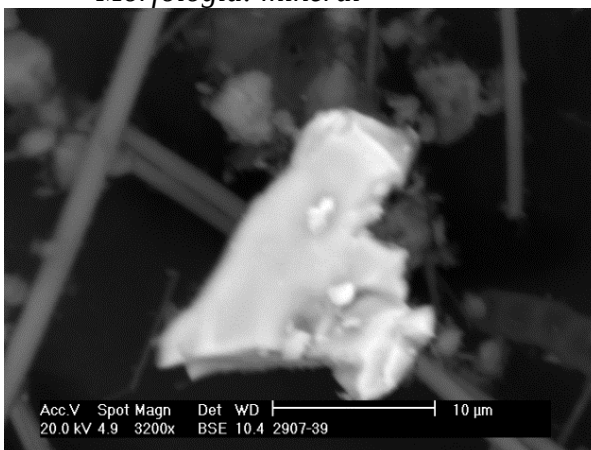
- *Morfología: aglomerados de partículas esferoidales e irregulares*





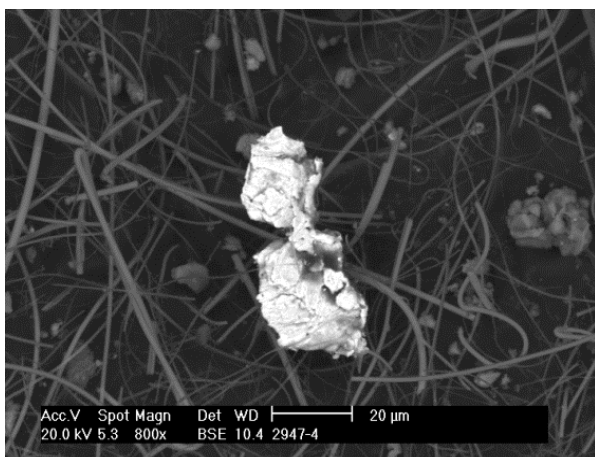
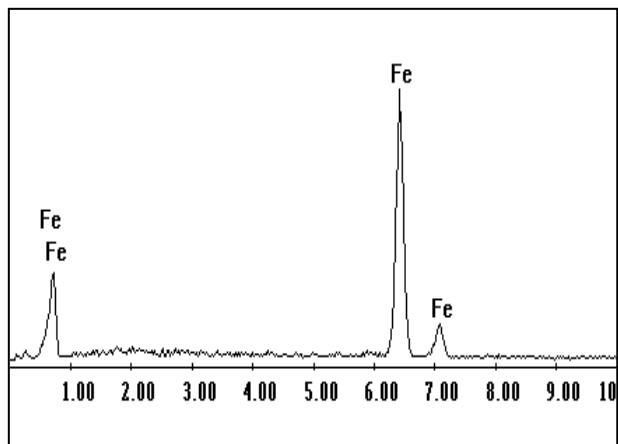
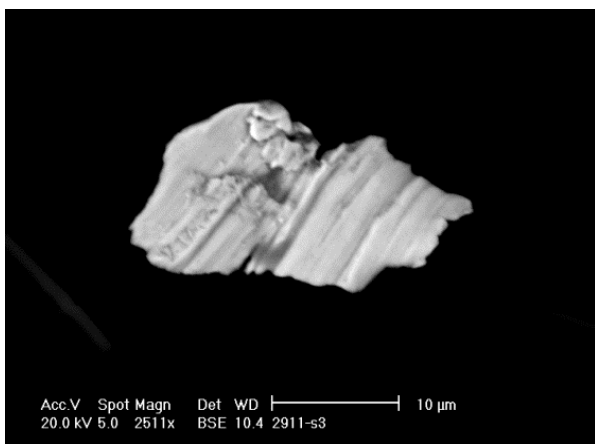
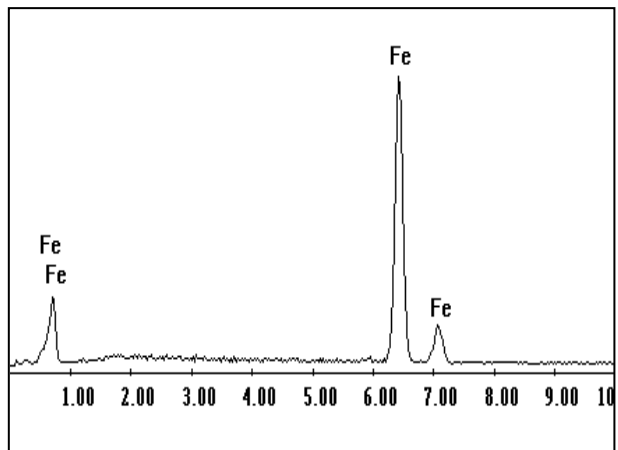
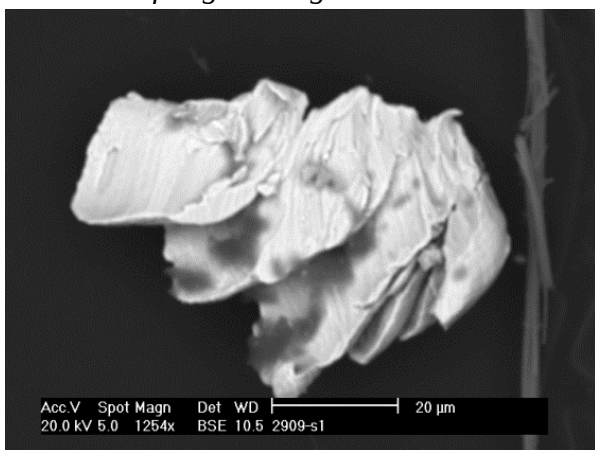
Partículas de Fe-Cu-S; fase posible: Calcopirita (CuFeS_2)

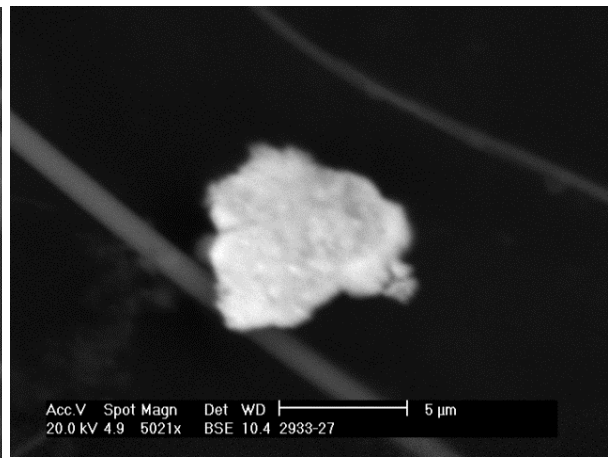
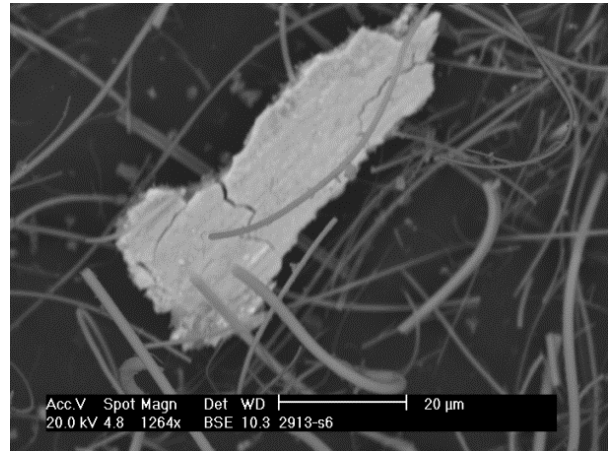
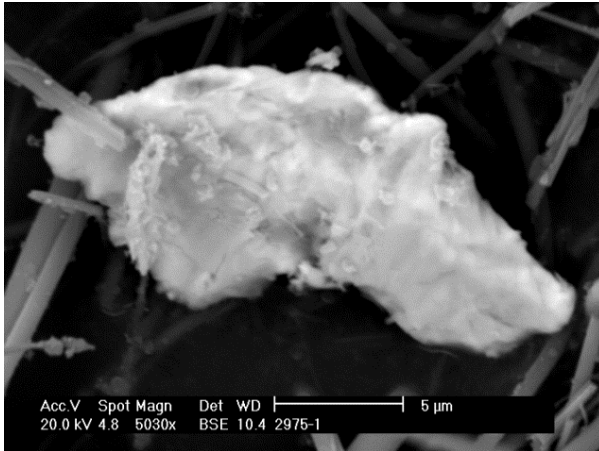
- *Morfología: mineral*



Partículas de Fe^0 (Fe metálico)

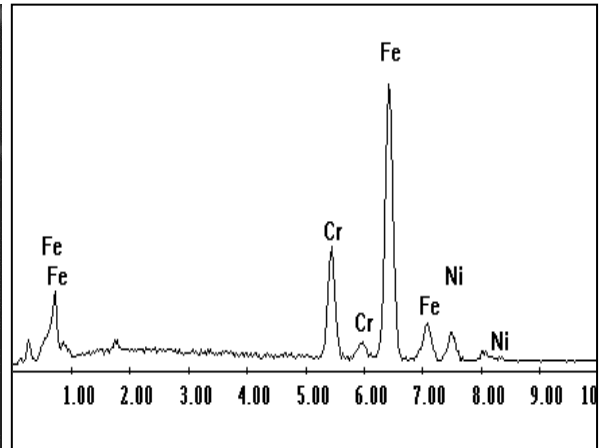
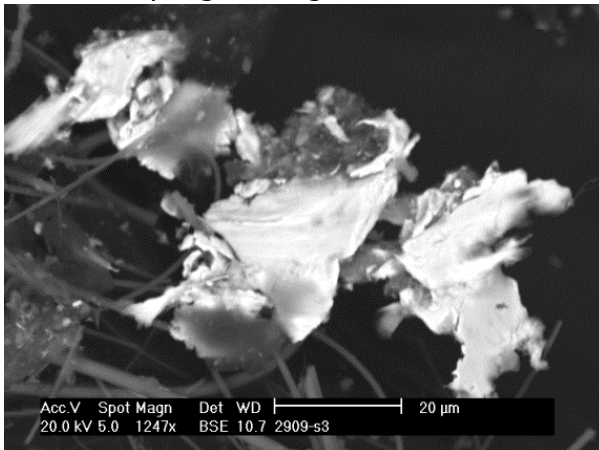
- *Morfología: irregular*

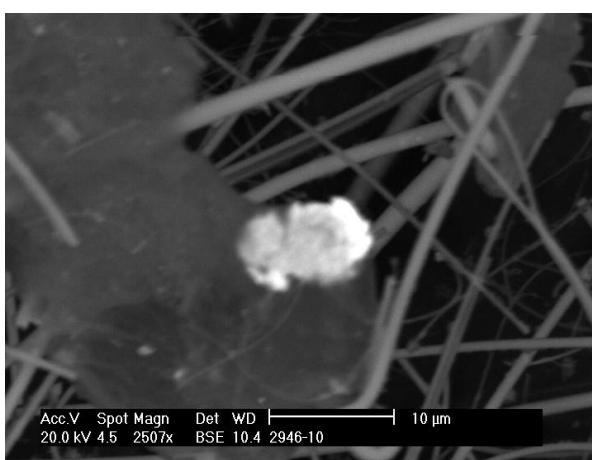
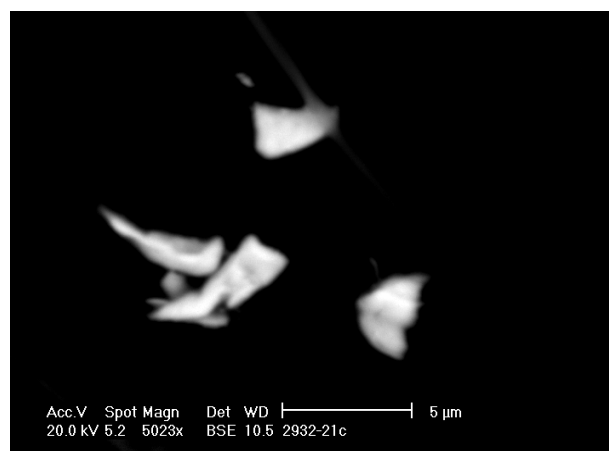
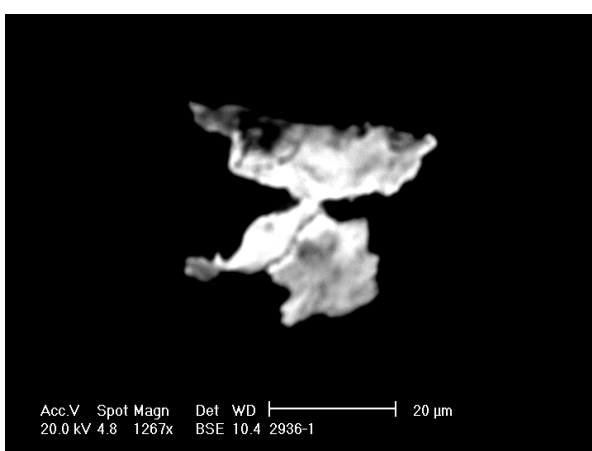
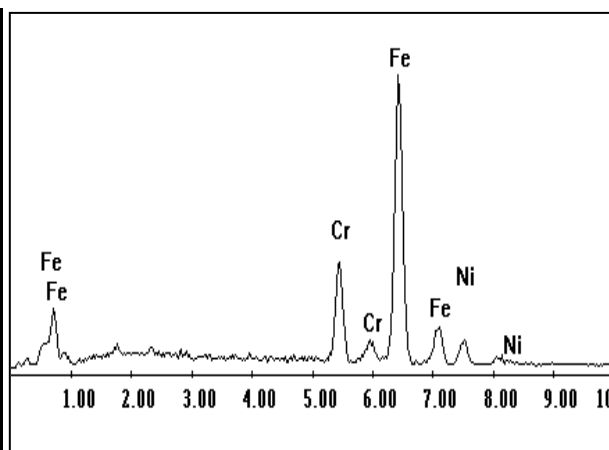
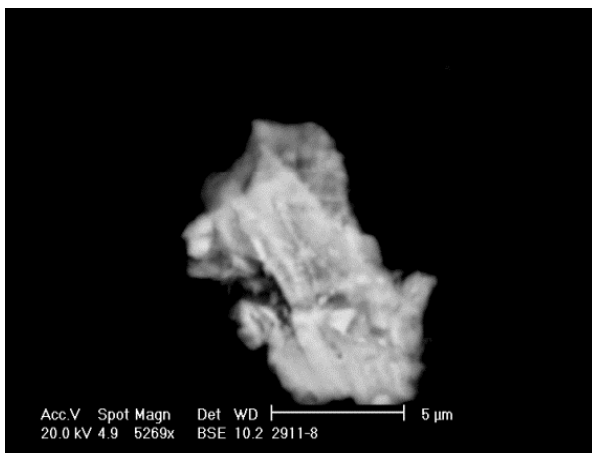


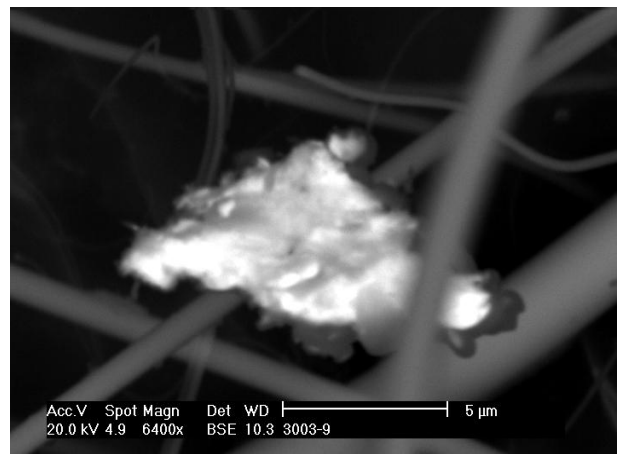
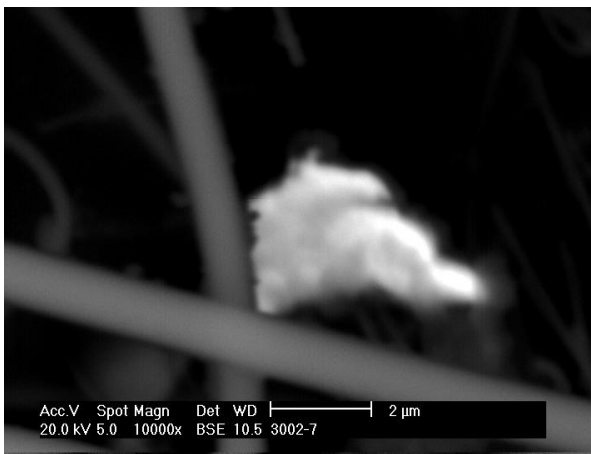
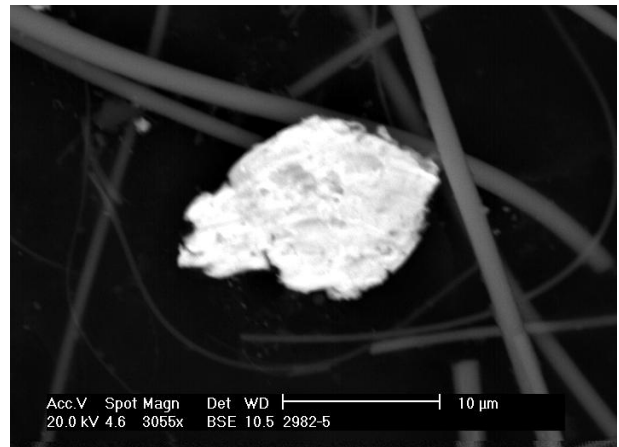
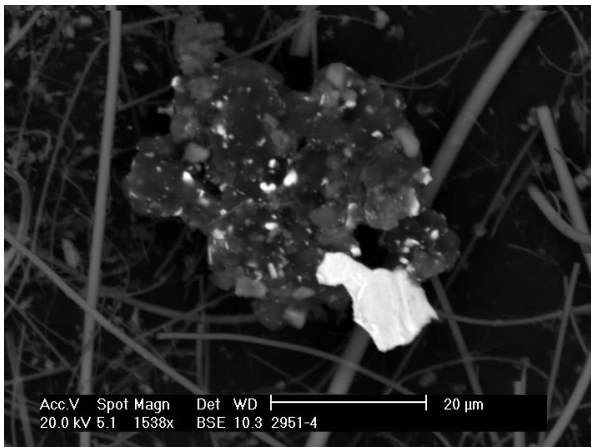
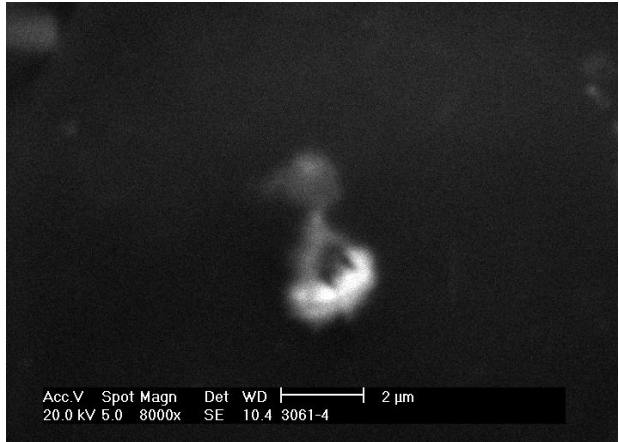
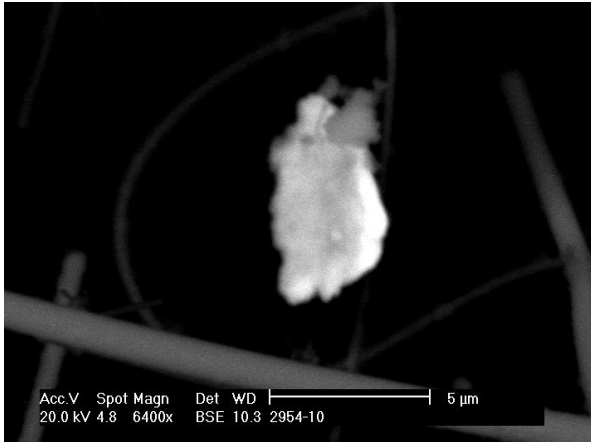


Partículas de Fe-Cr-Ni

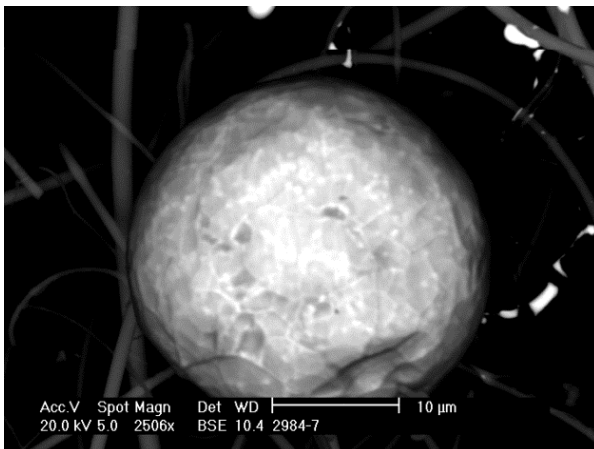
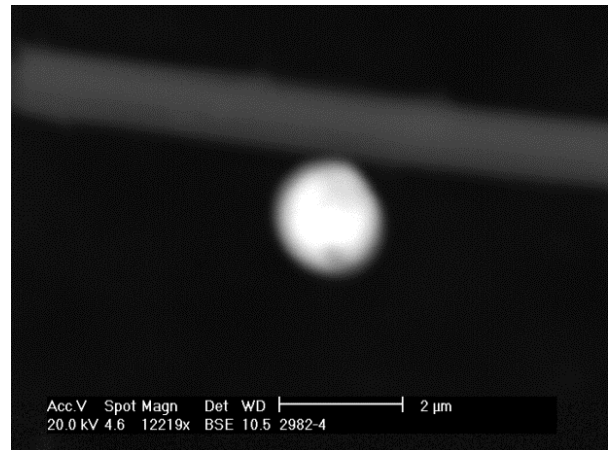
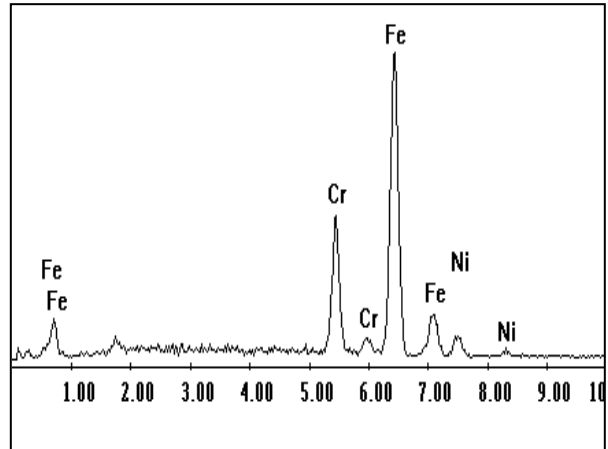
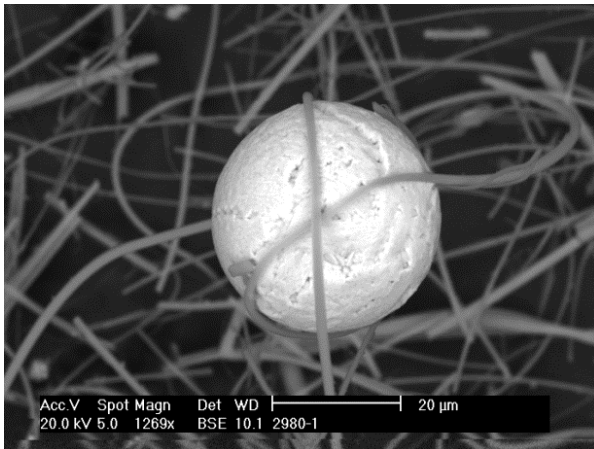
- *Morfología: irregular*





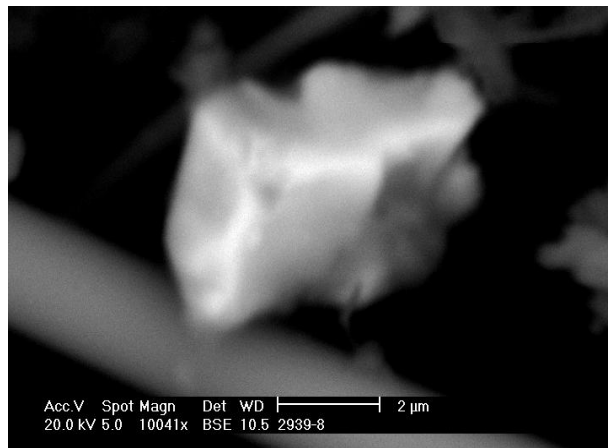
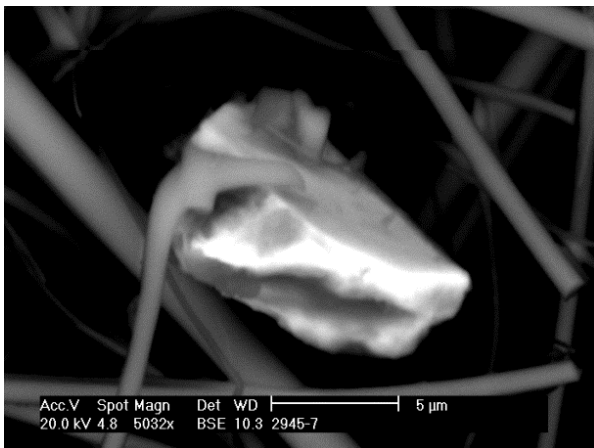
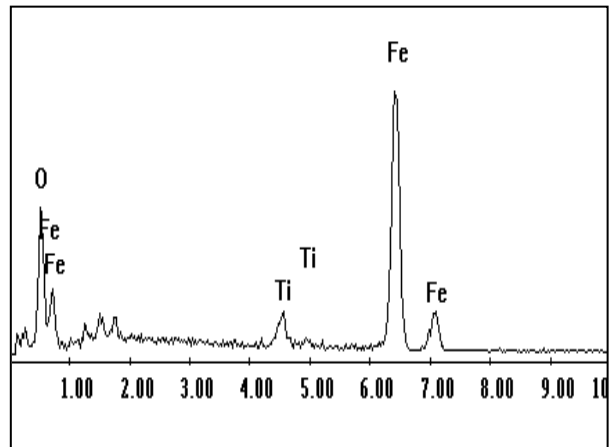
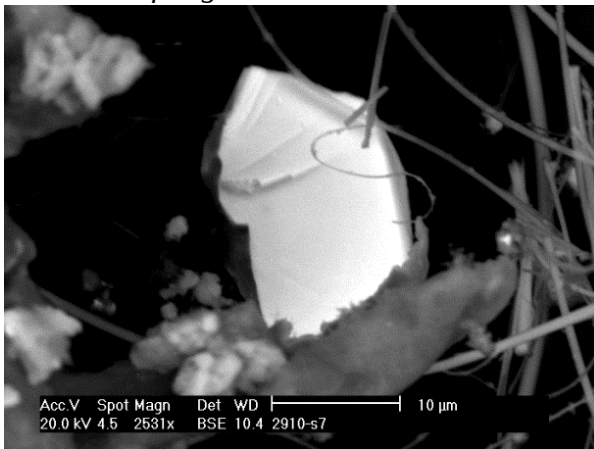


- *Morfología: esferoidal*

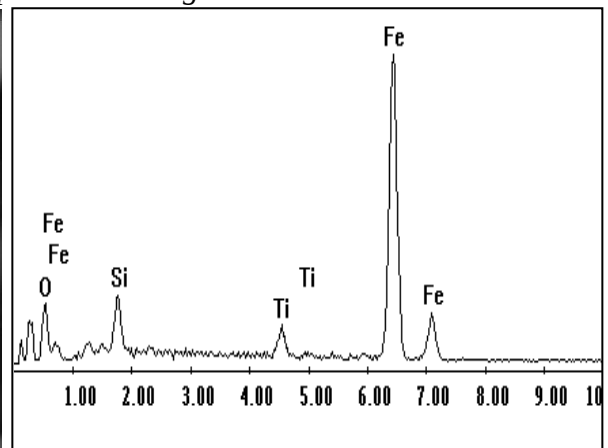
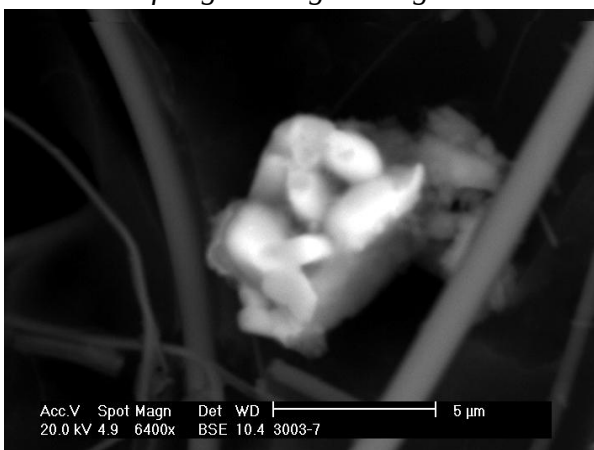


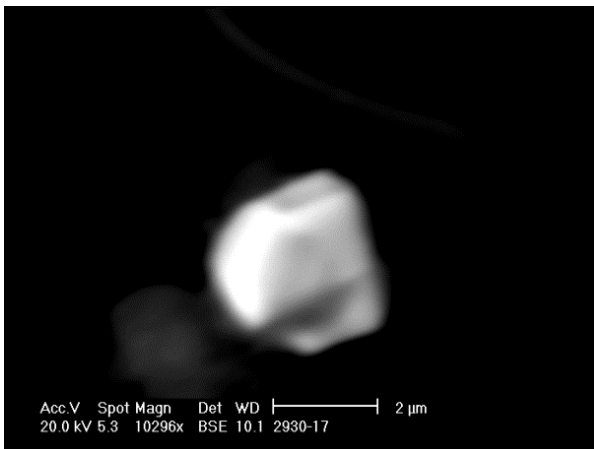
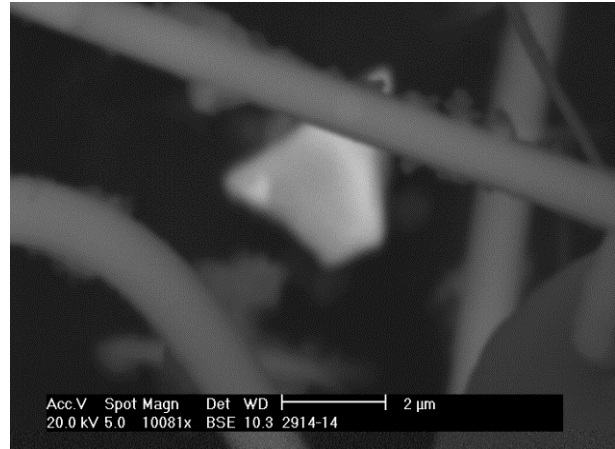
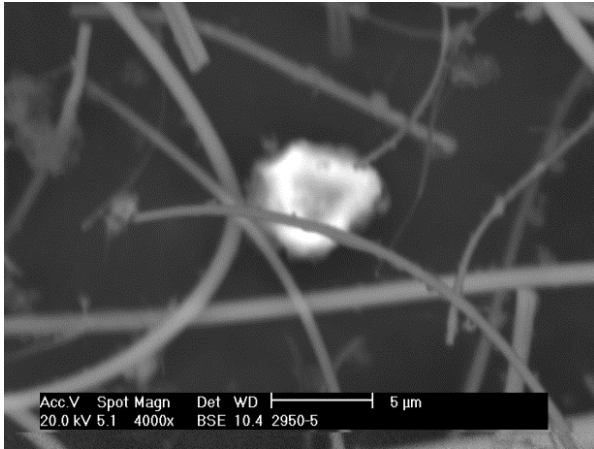
Partículas de Fe-Ti-O; fase posible: ilmenita (FeTiO_3)

- *Morfología: mineral*



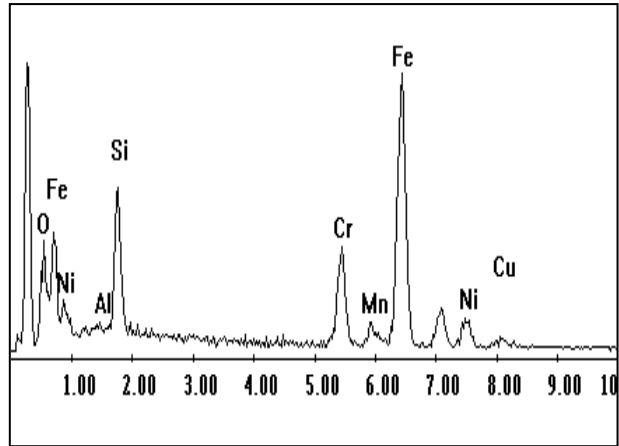
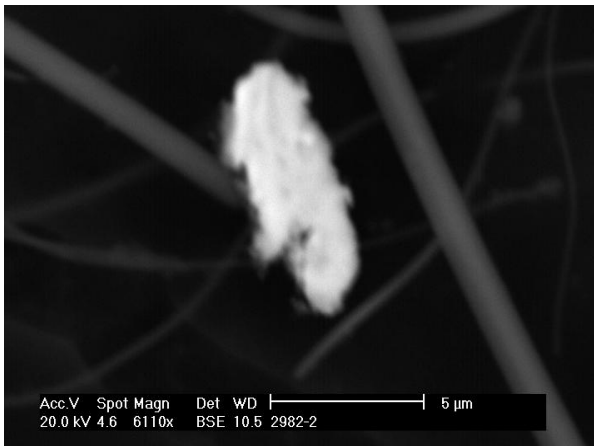
- *Morfología: irregular- aglomerado de partículas irregulares*

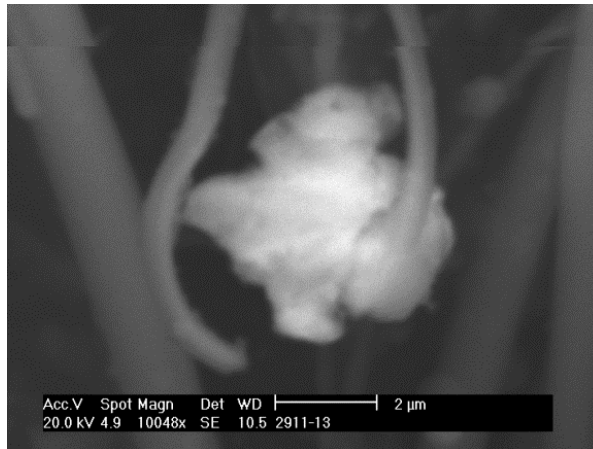




Partículas de Fe-Cr-Mn

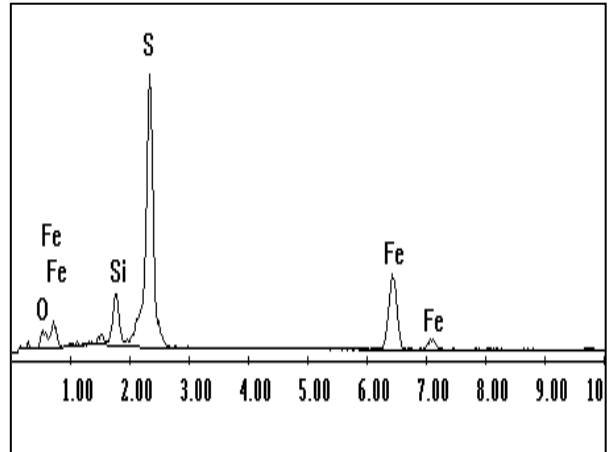
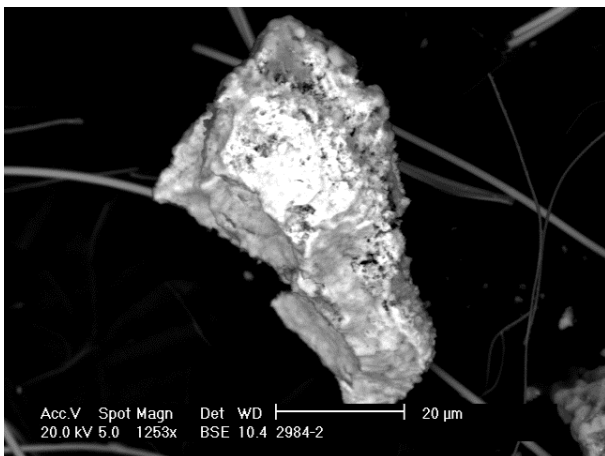
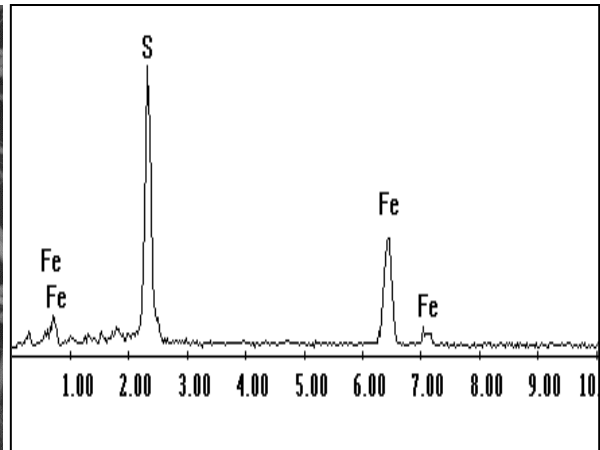
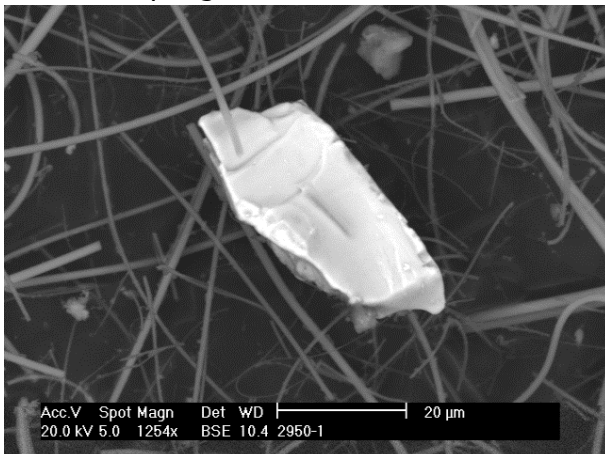
- Morfología: irregular



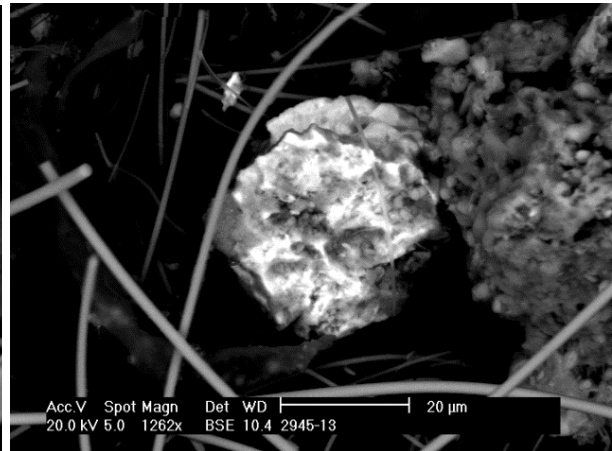
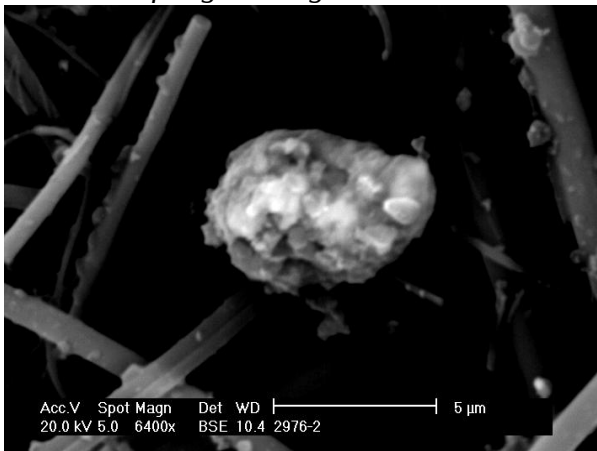


Partículas de Fe-S; fase posible: pirrotita (Fe_{1-x}S)

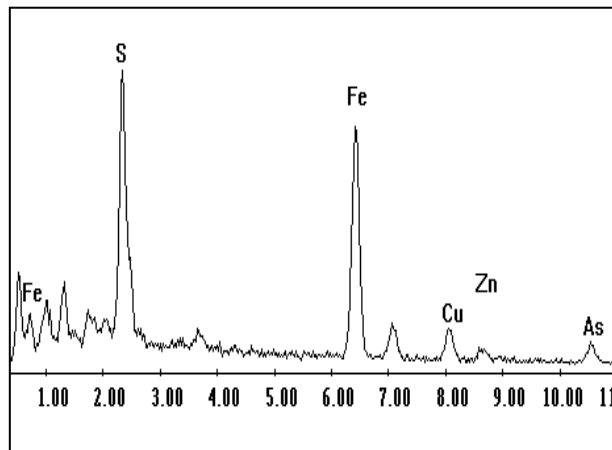
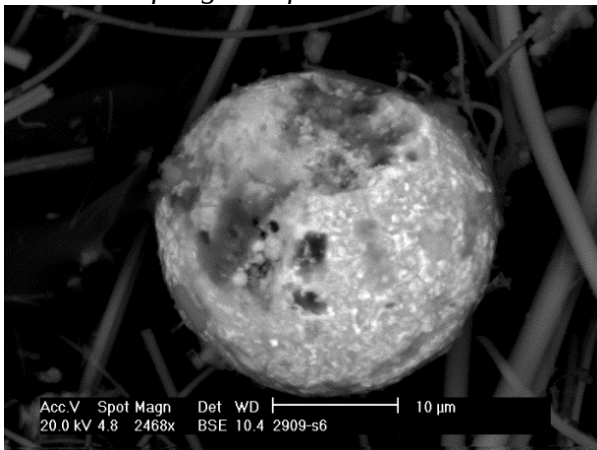
- *Morfología: mineral*



- *Morfología: irregular*

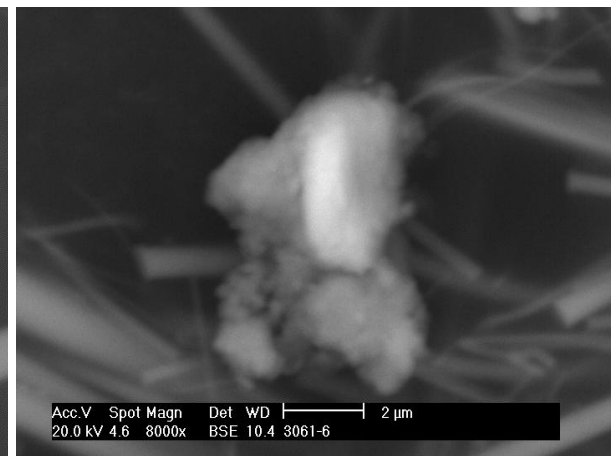
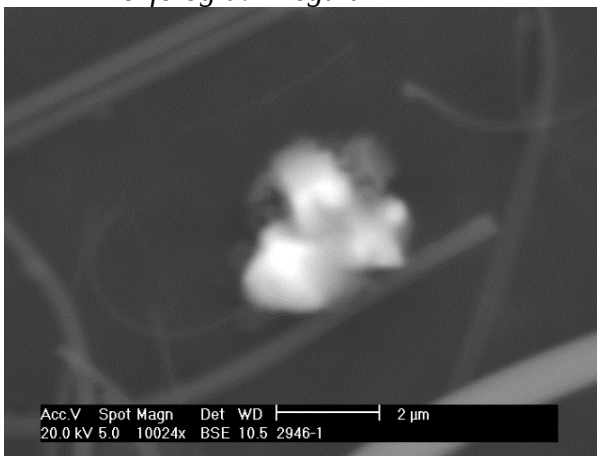


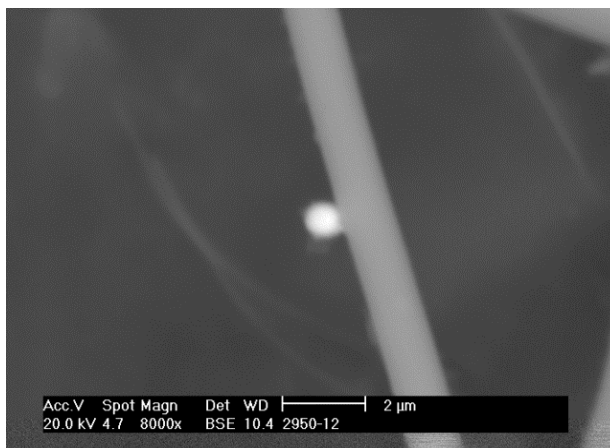
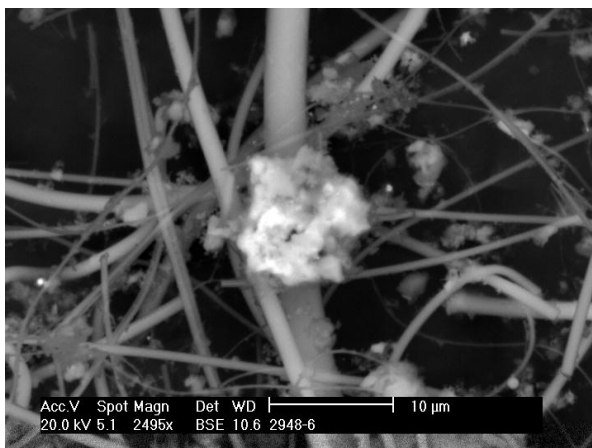
- *Morfología: esferoidal*



Partículas de Fe-O con trazas de Si-Ca-Ba-Al

- *Morfología: irregular*

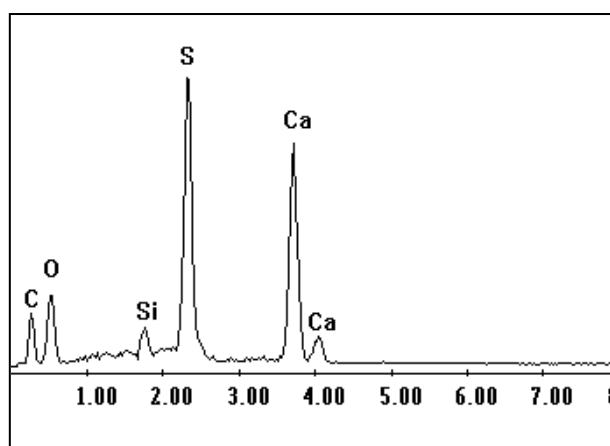
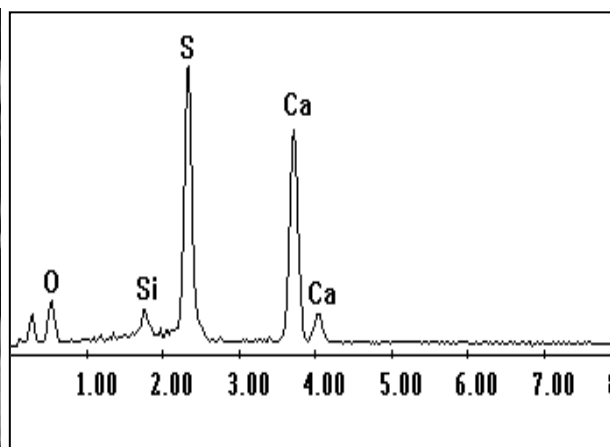


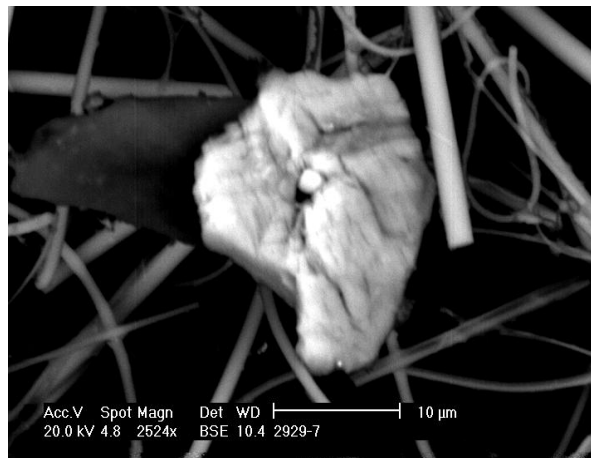
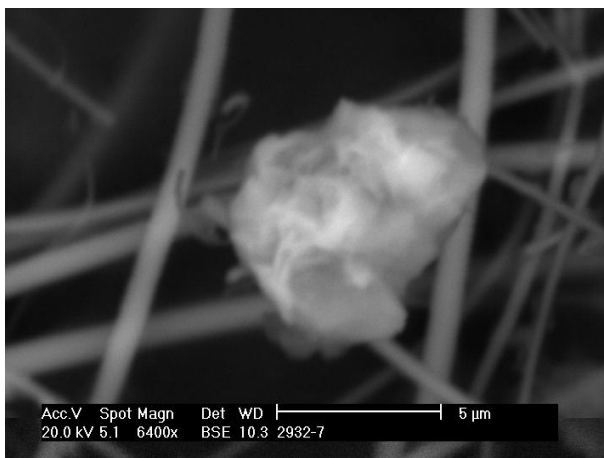
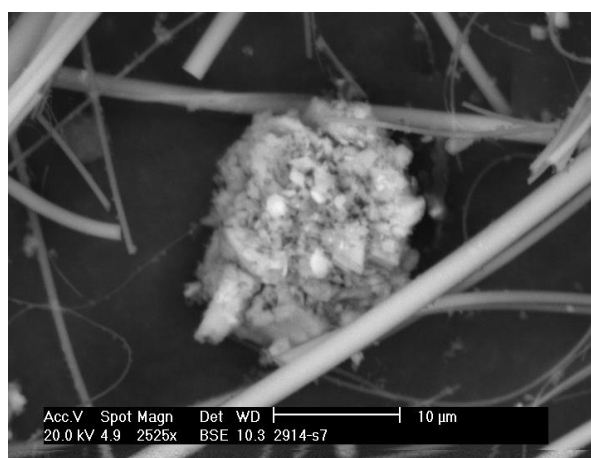
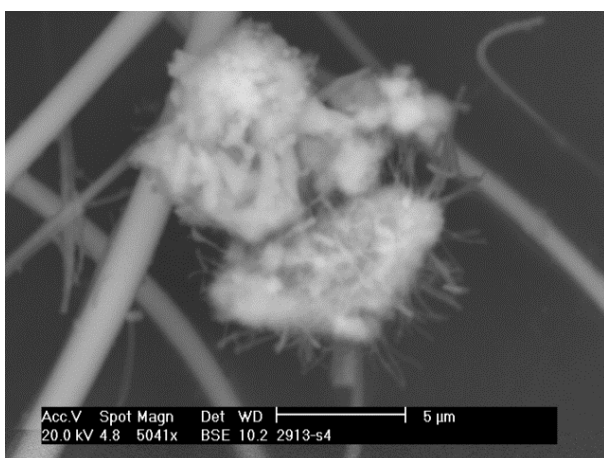
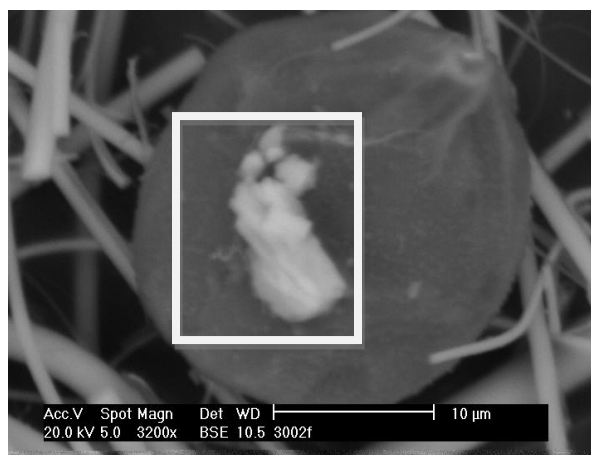
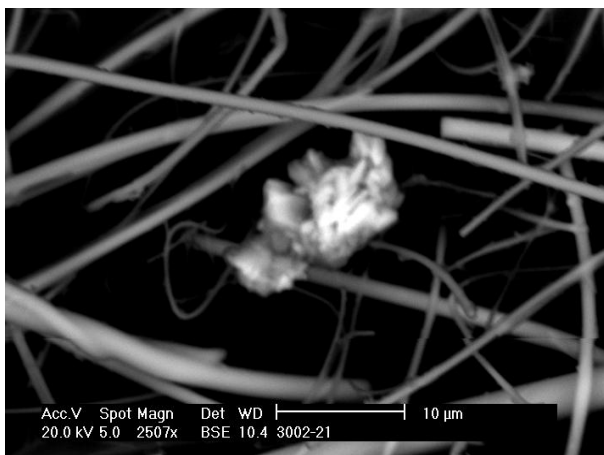


Apéndice J. Fotomicrografías de partículas ricas en calcio

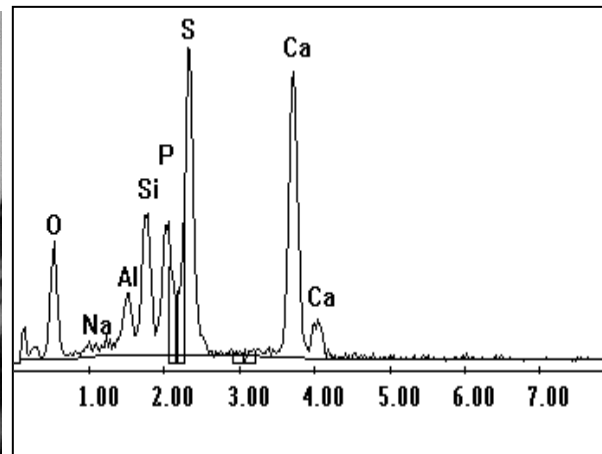
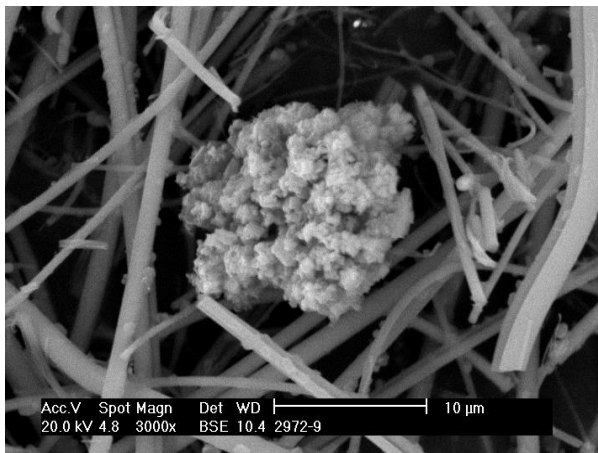
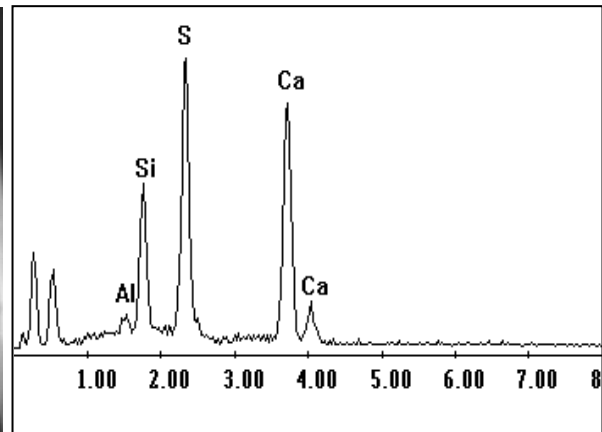
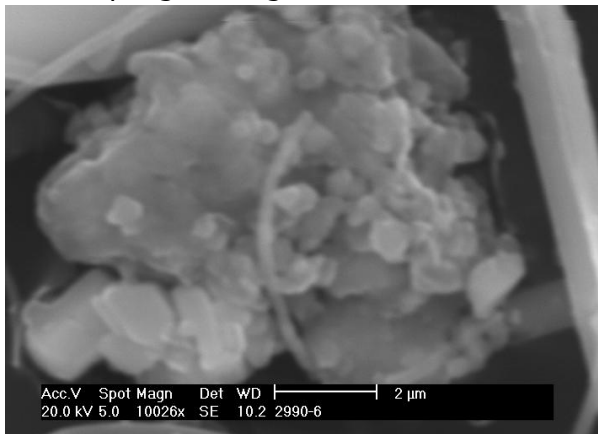
Partículas de Ca-S-O; fase posible: yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

- *Morfología: mineral*



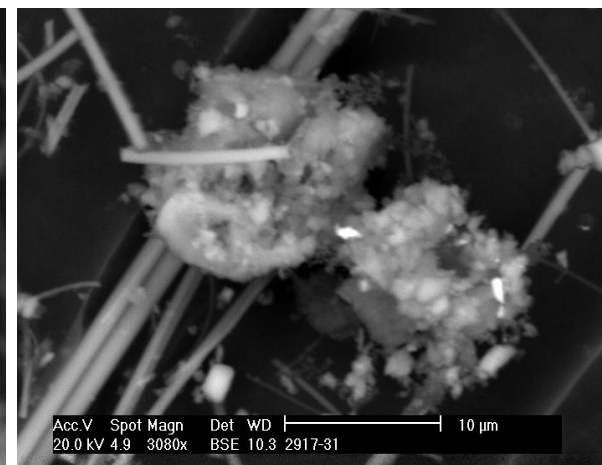
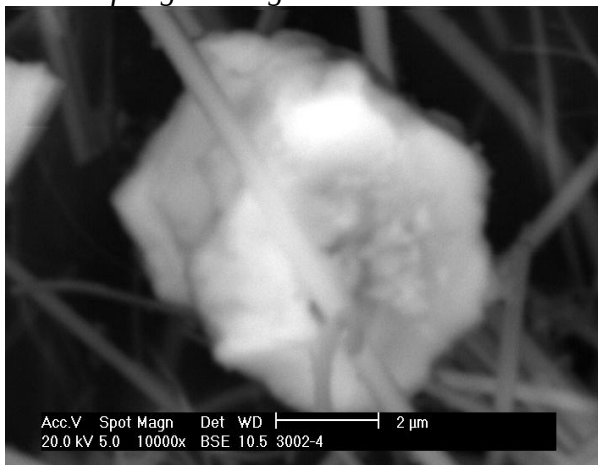


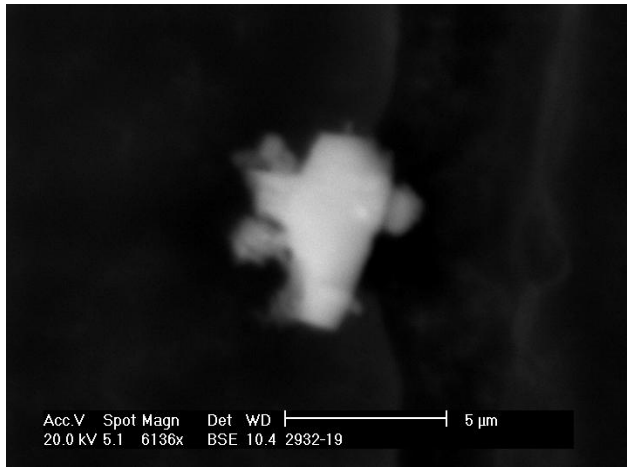
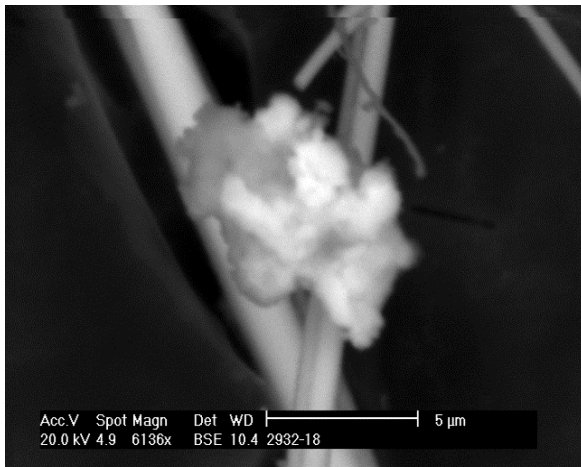
- *Morfología: irregular*



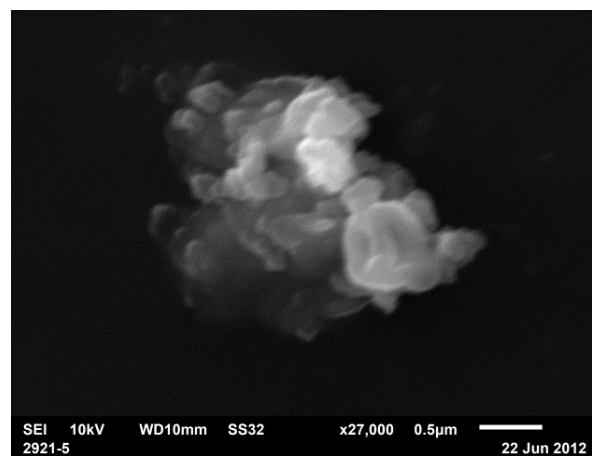
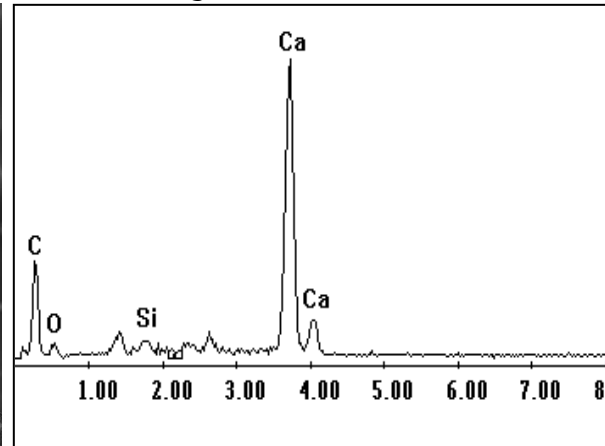
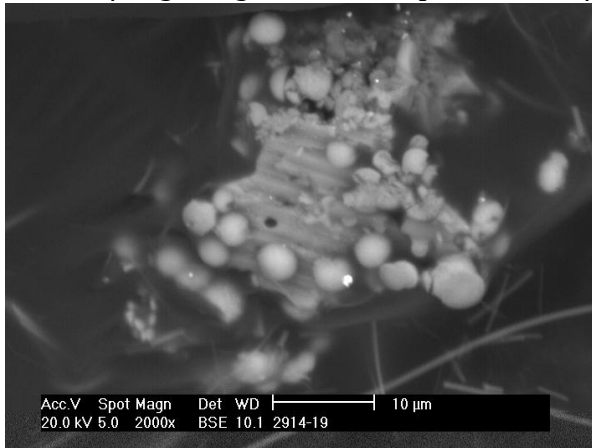
Partículas de Ca-C-O

- *Morfología: irregular*



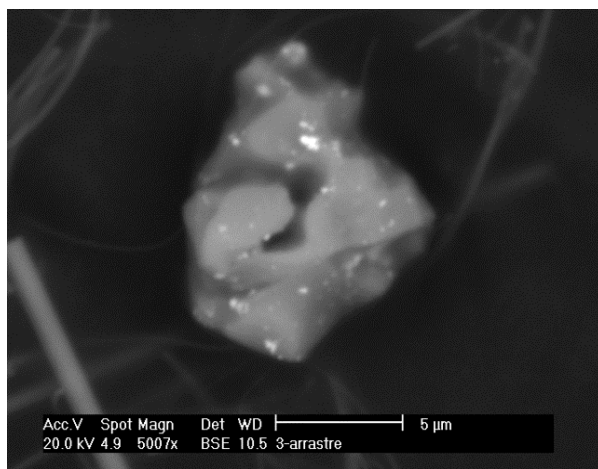
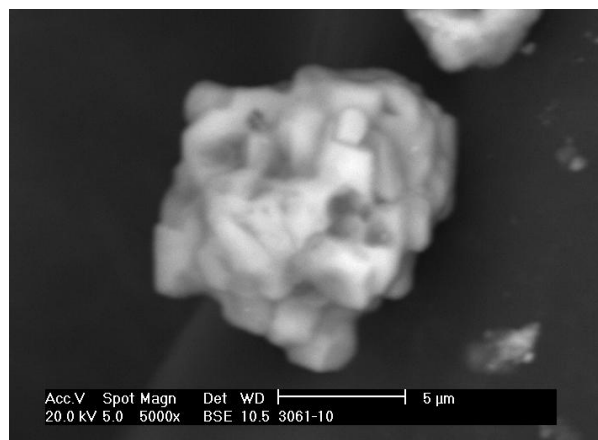
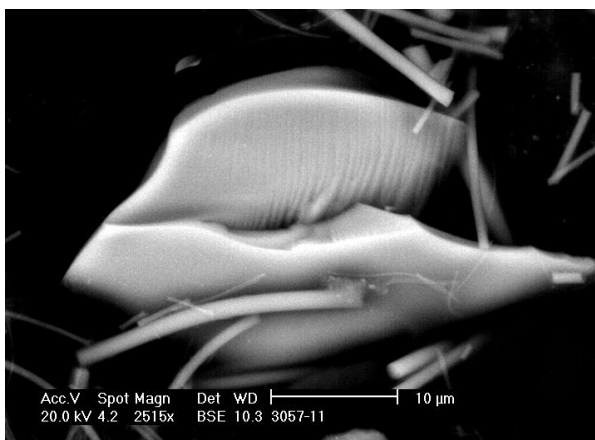
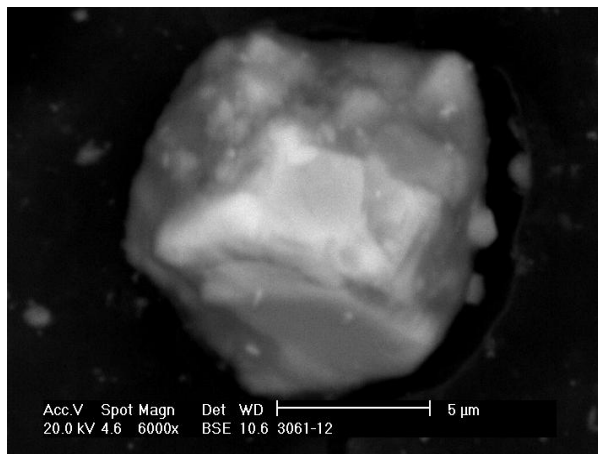
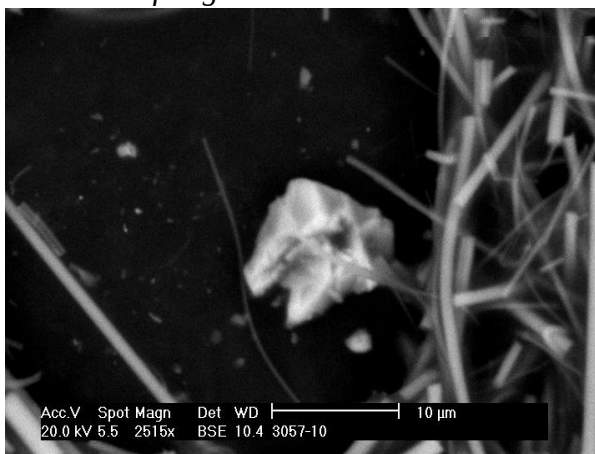


- *Morfología: aglomerado de partículas esféricas e irregulares*



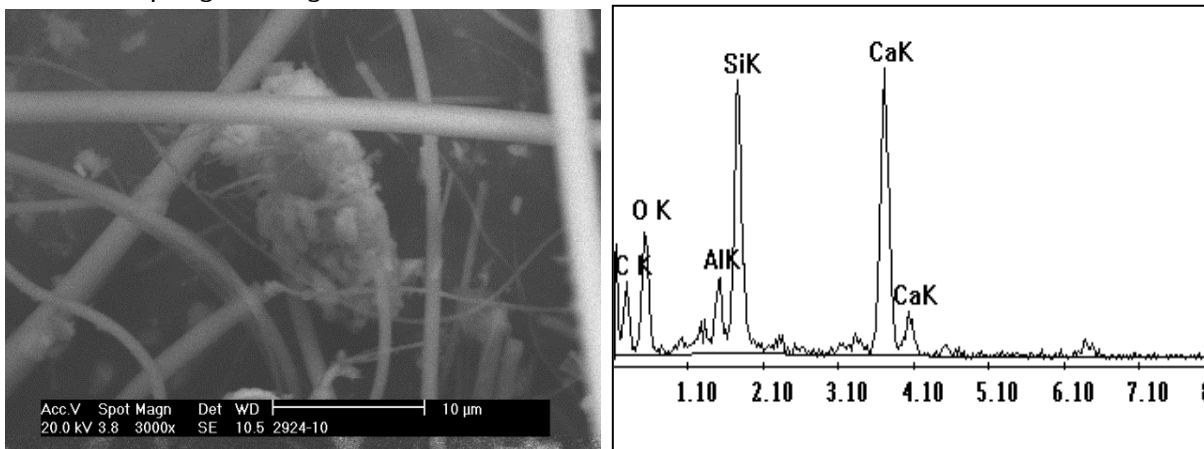
Partículas de Ca-C-O; fase posible: calcita (CaCO_3)

- *Morfología: mineral*



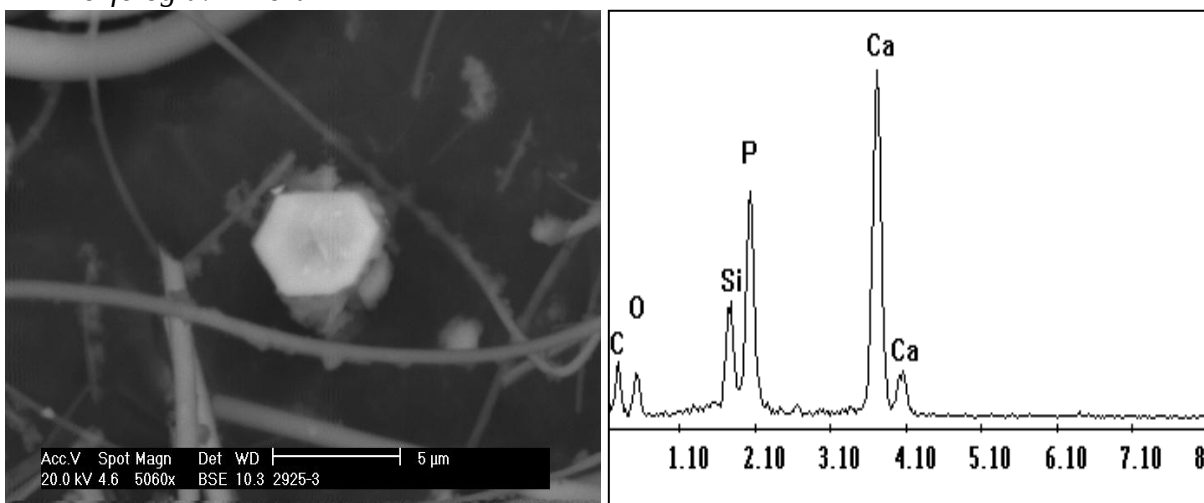
Partículas de Ca-Si, O

- *Morfología: irregular*

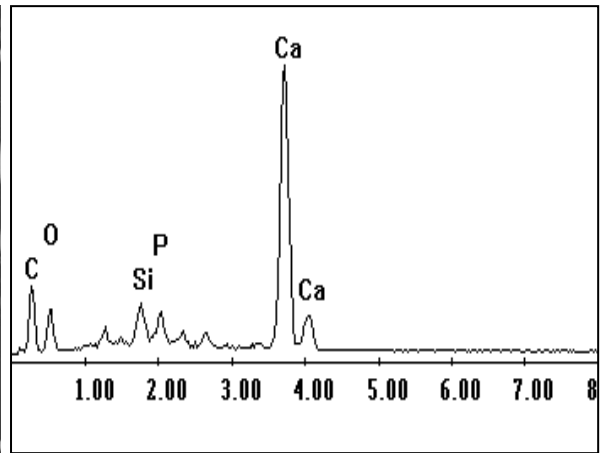
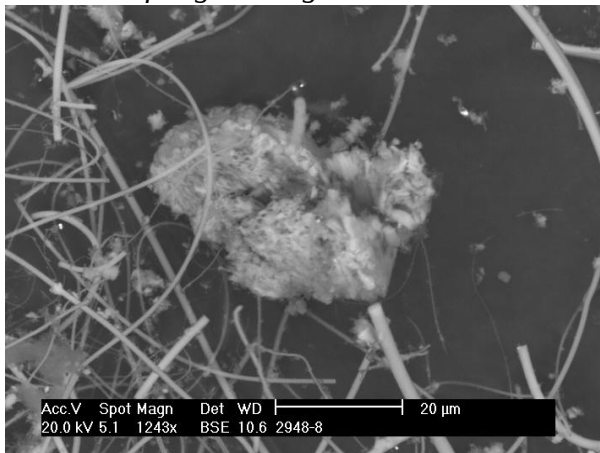


Partículas de Ca-P-O

- *Morfología: mineral*

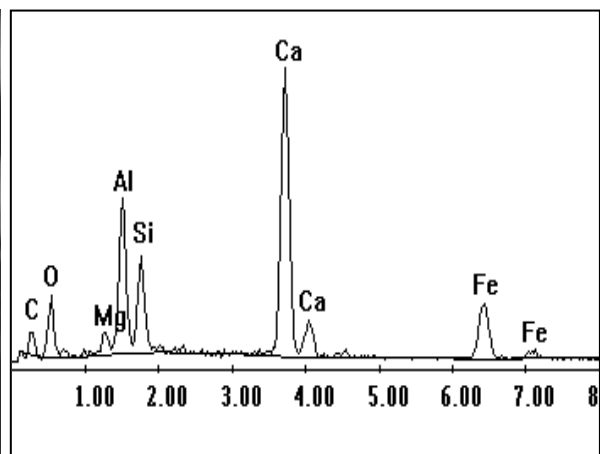
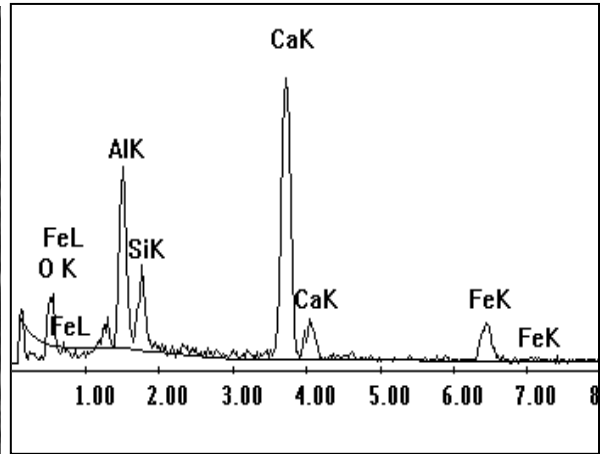
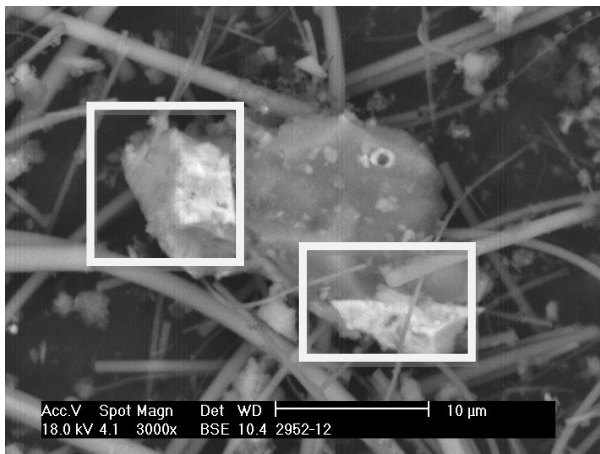


- *Morfología: irregular*



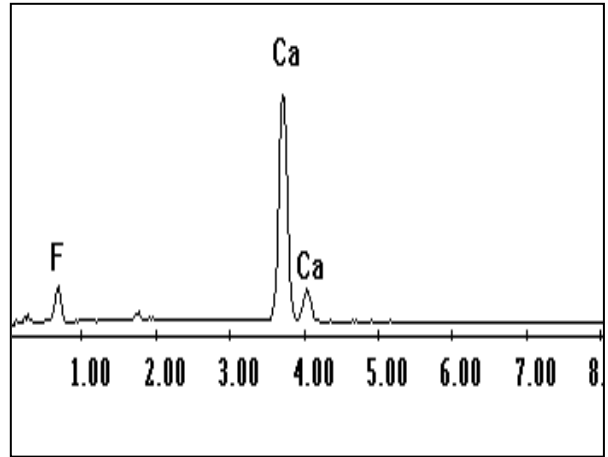
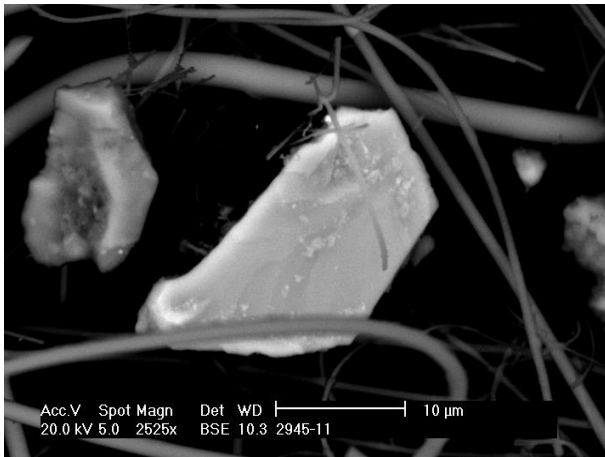
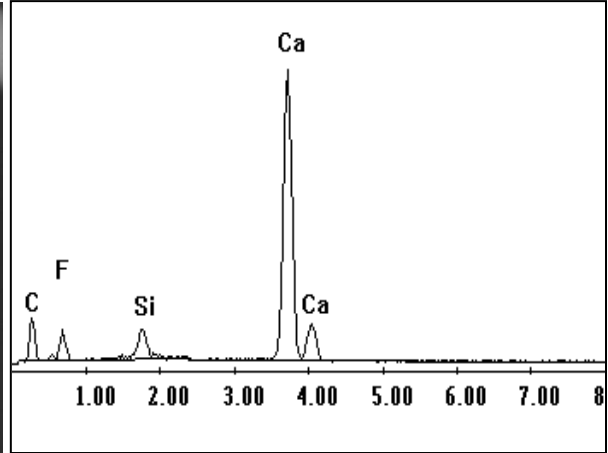
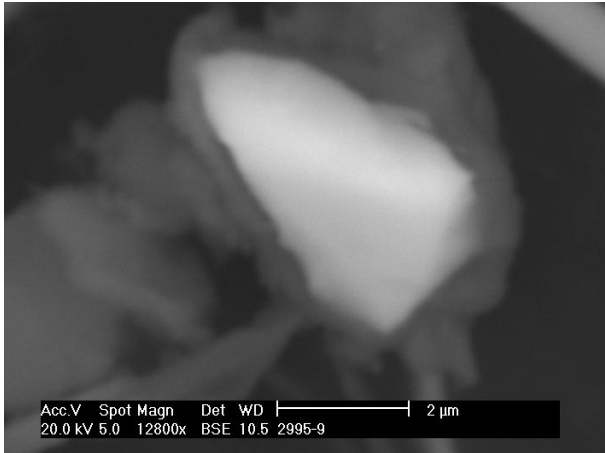
Partículas de Ca-Al-Fe

- *Morfología: mineral*



Partículas de Ca-F; fase posible: Fluorita (CaF_2)

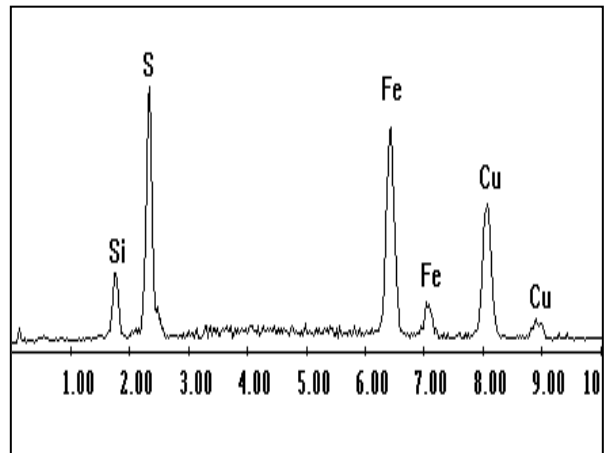
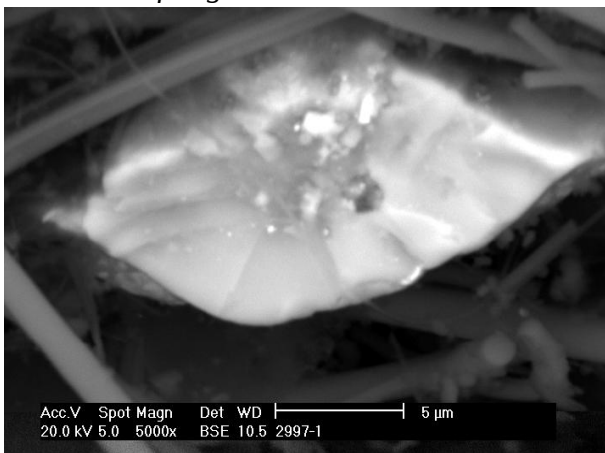
- *Morfología: mineral-irregular*

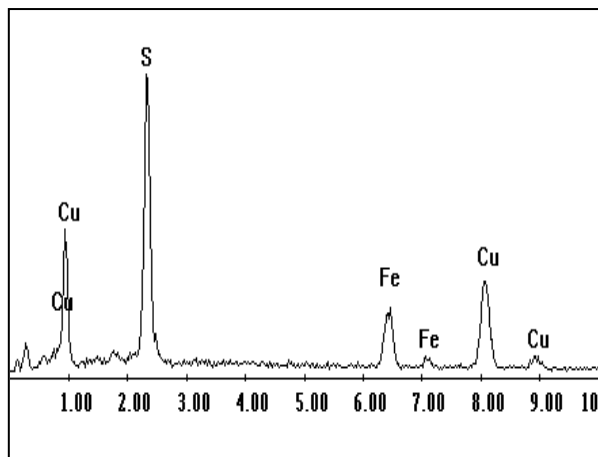
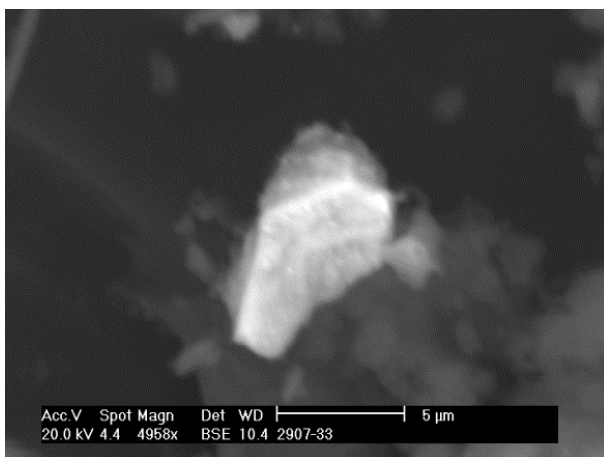


Apéndice K. Fotomicrografías de partículas ricas en cobre

Partículas de Cu-Fe-S; fase posible: bornita (Cu_5FeS_4)

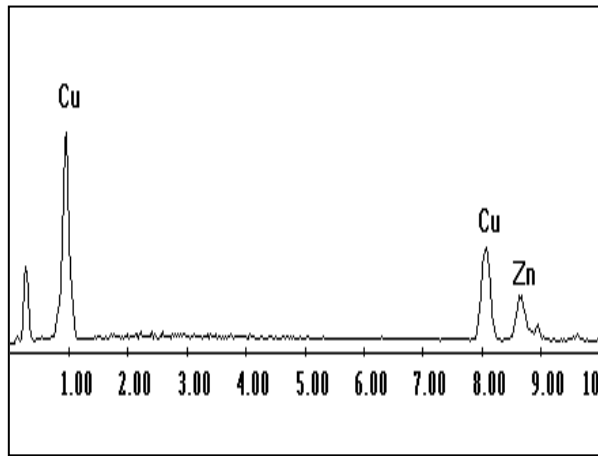
- *Morfología: mineral*





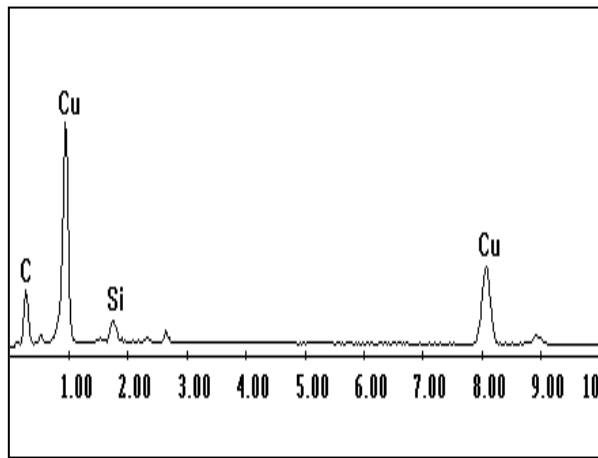
Partículas de Cu-Zn

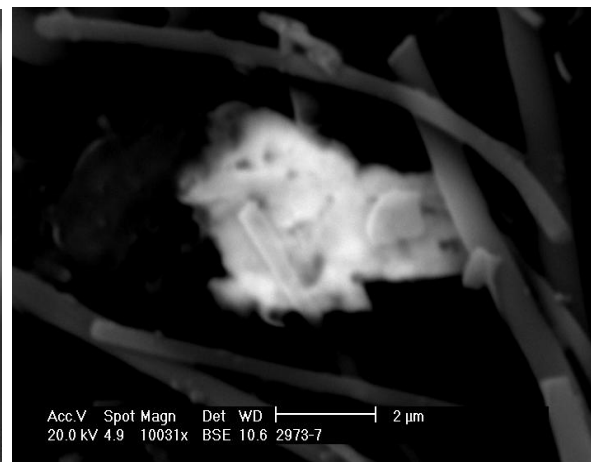
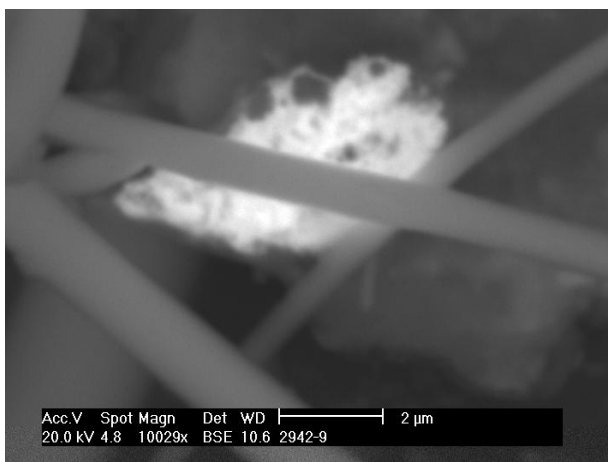
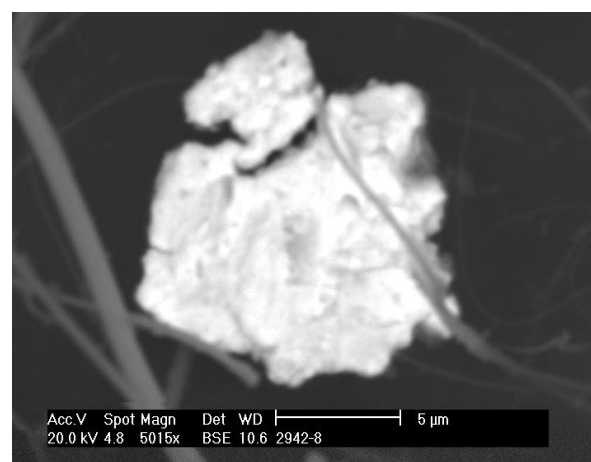
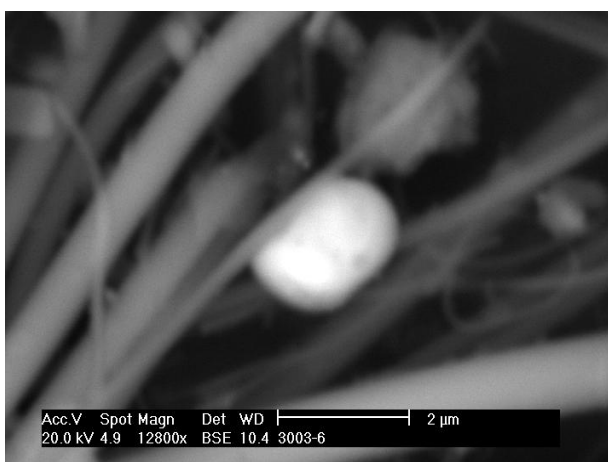
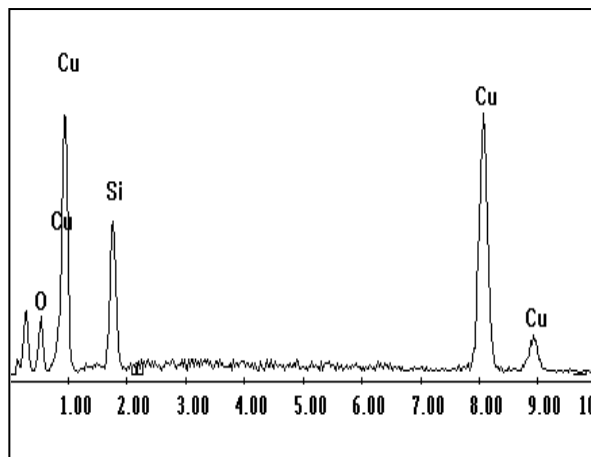
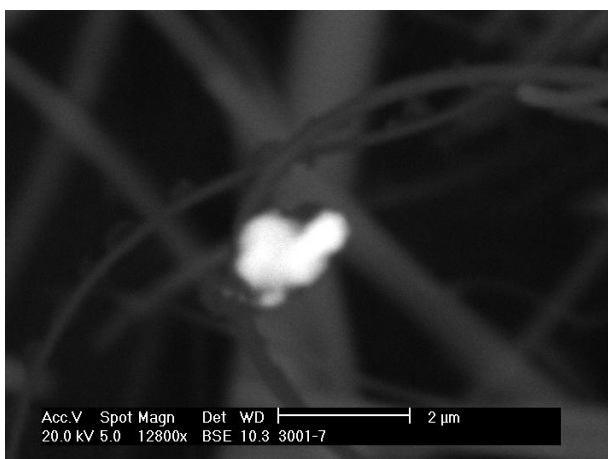
- *Morfología: irregular*

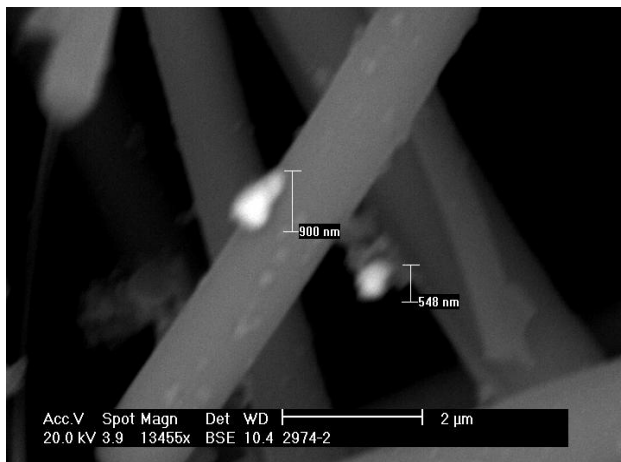
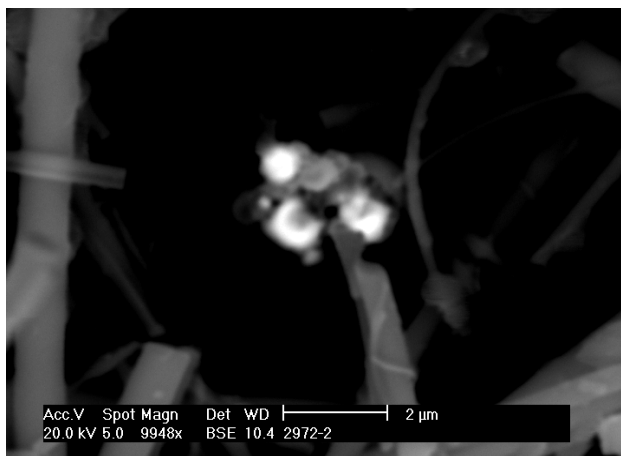
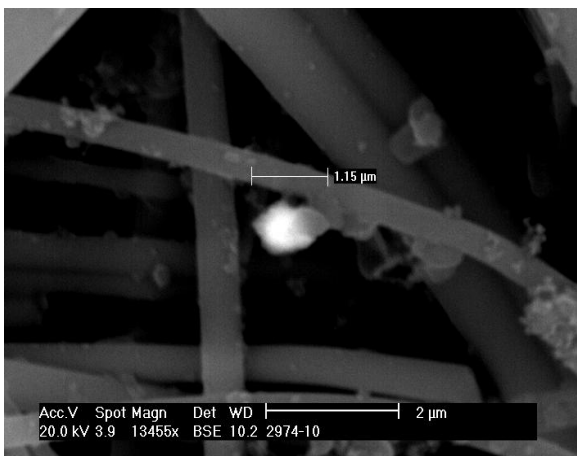
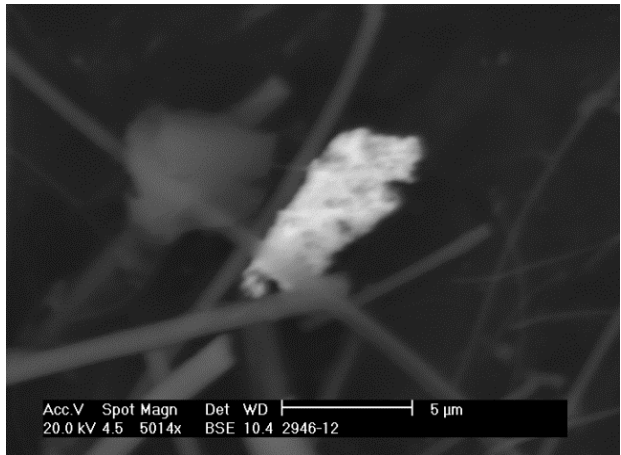
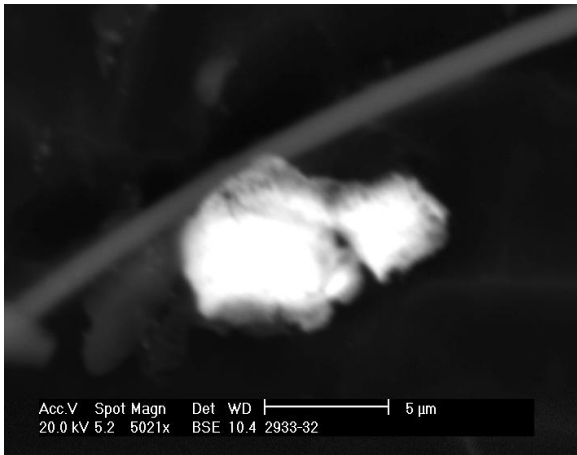


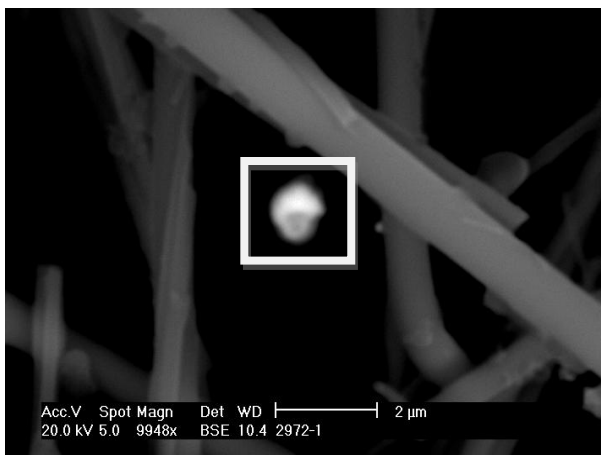
Partículas de Cu

- *Morfología: irregular*

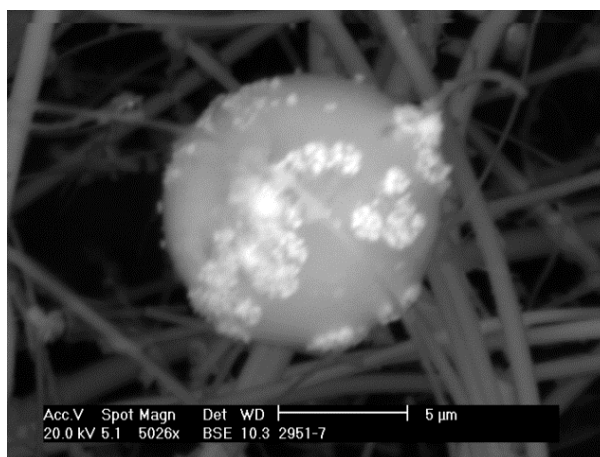
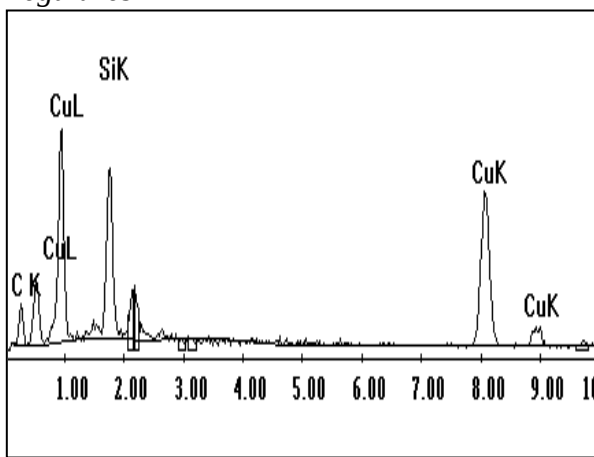
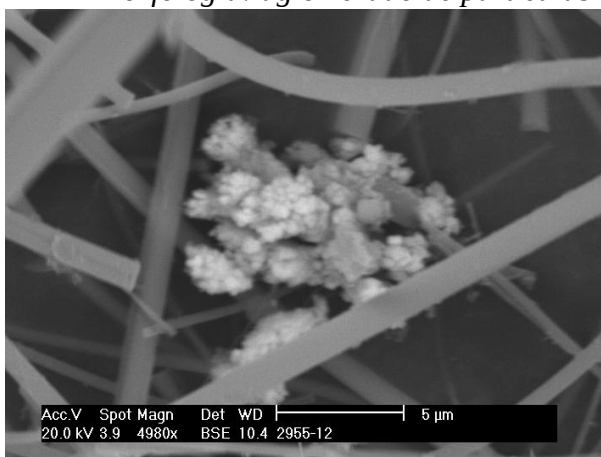




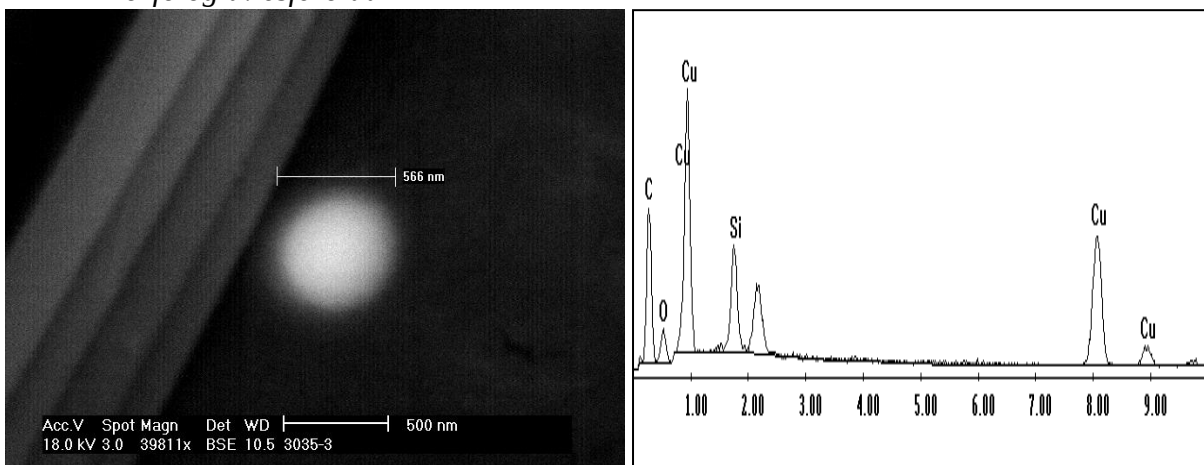




- *Morfología: aglomerado de partículas irregulares*

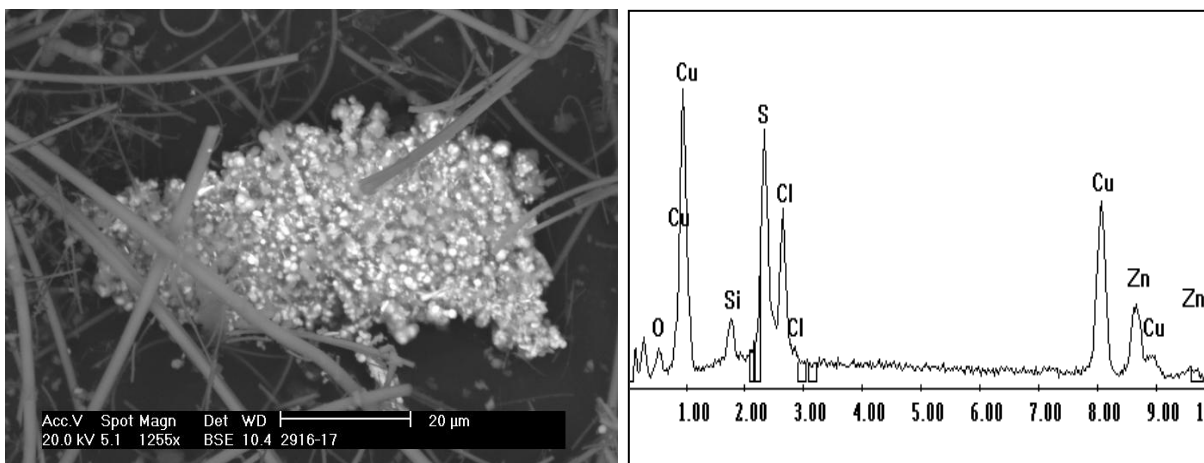
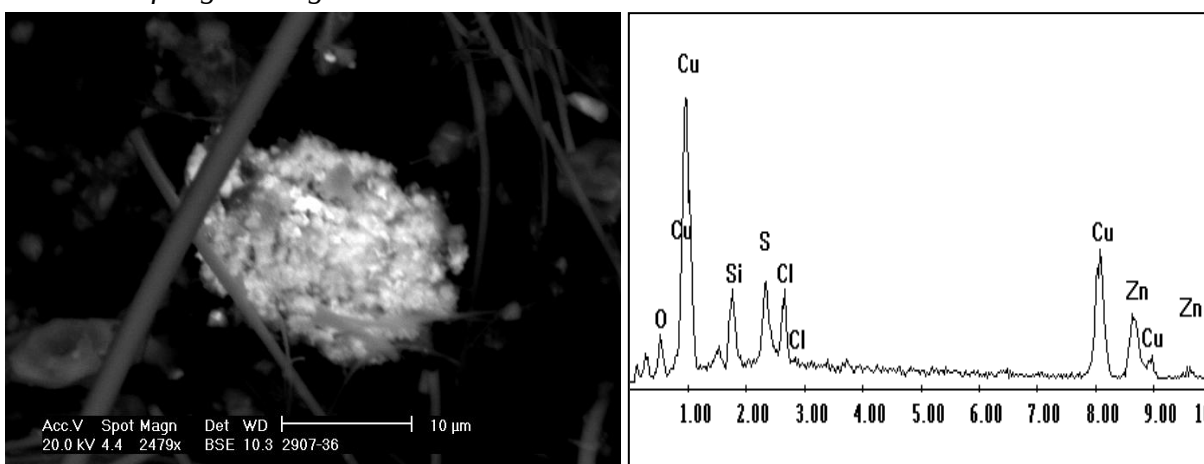


- *Morfología: esferoidal*

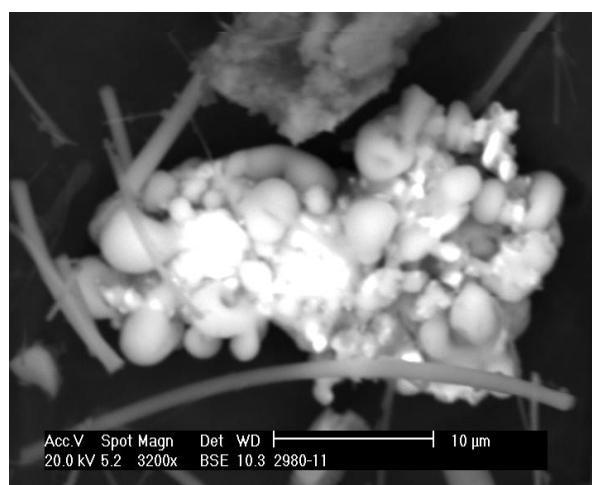
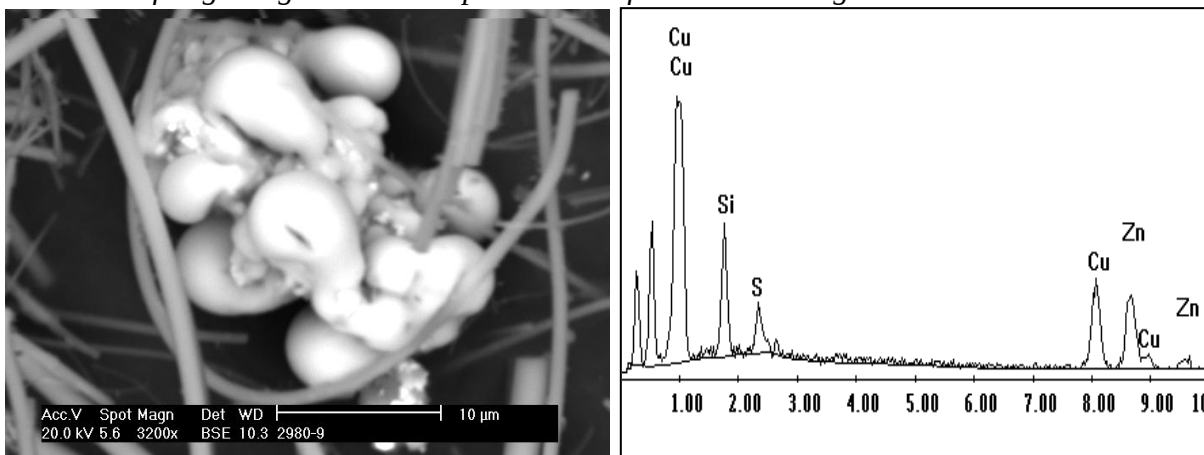


Partículas de Cu-Zn, S

- *Morfología: irregular*

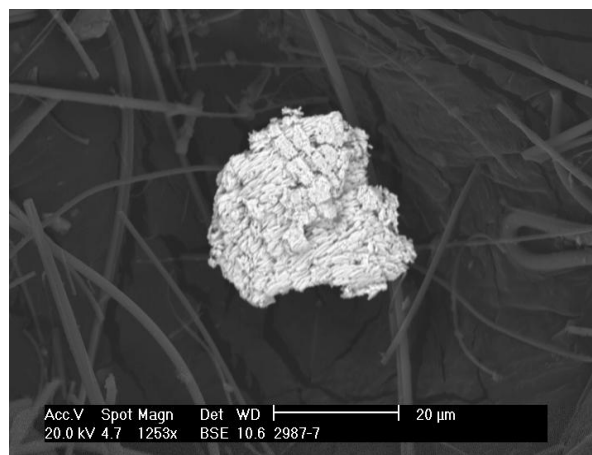
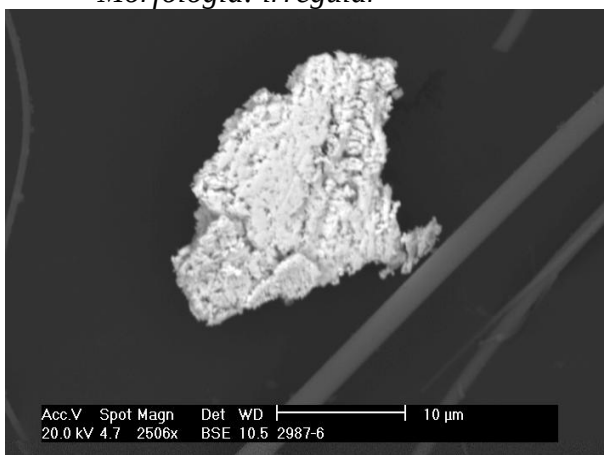


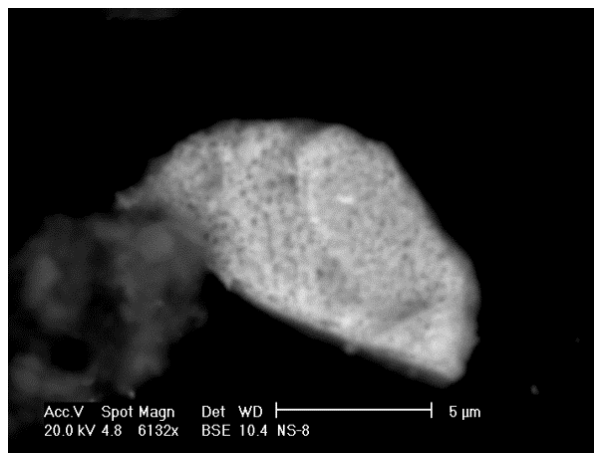
- *Morfología: aglomerado de partículas esféricas e irregulares*



Partículas de Cu-Zn

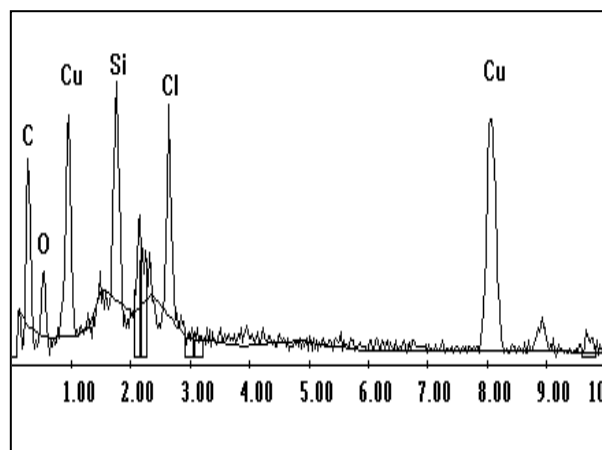
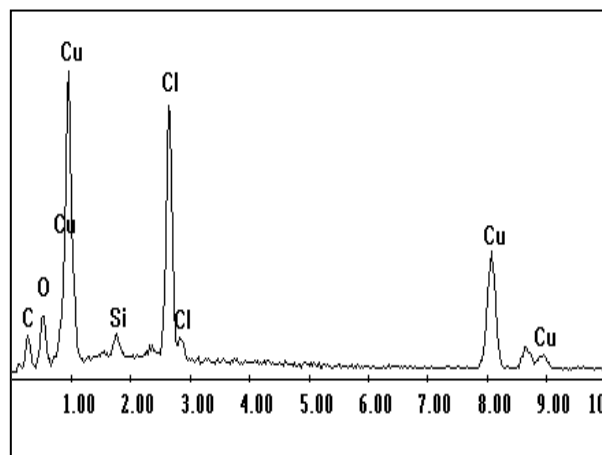
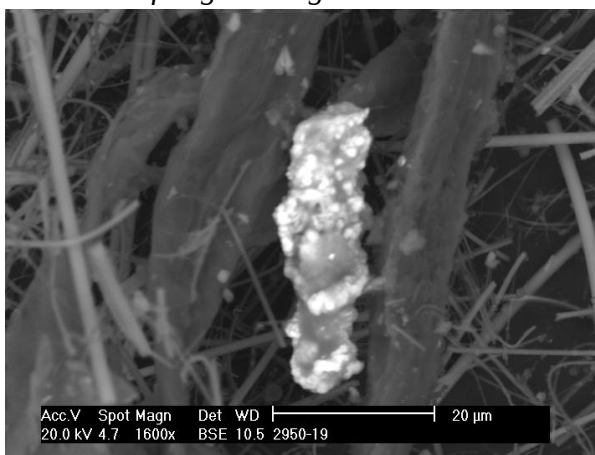
- *Morfología: irregular*





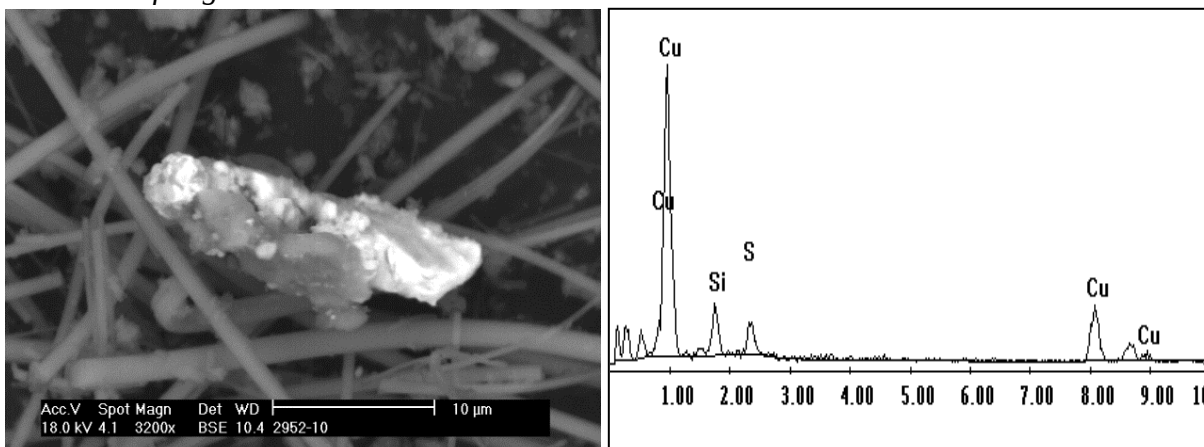
Partículas de Cu-Cl, Si

- *Morfología: irregular*



Partículas de Cu-S; fase posible: covelita (CuS)

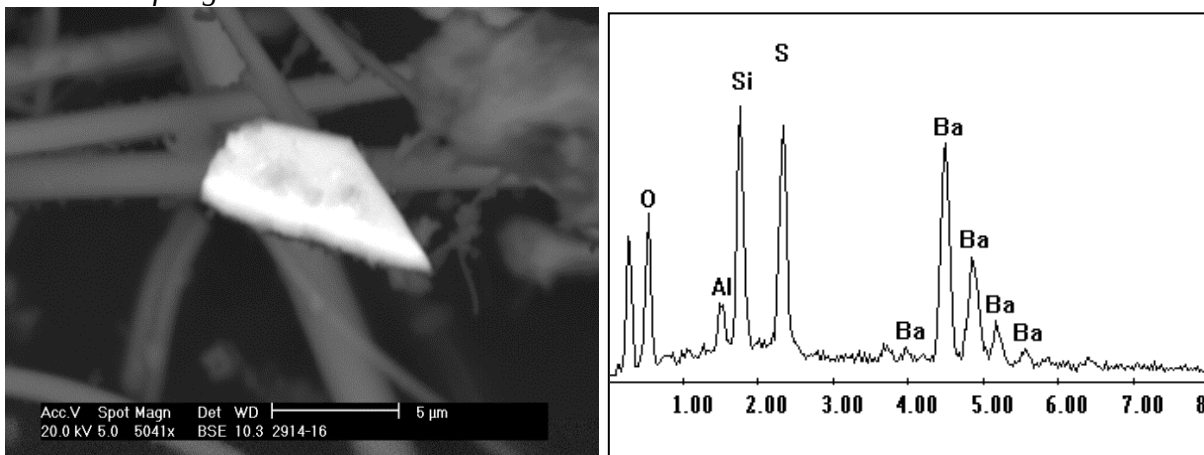
- *Morfología: mineral*

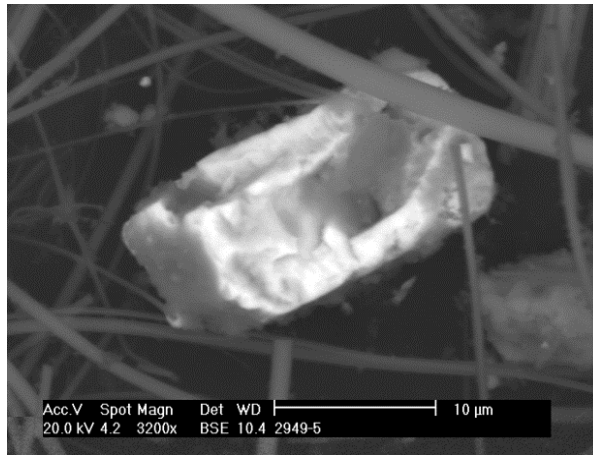


Apéndice L. Fotomicrografías de partículas ricas en bario

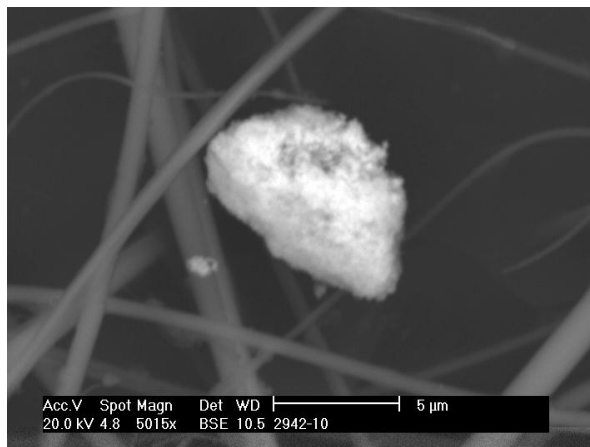
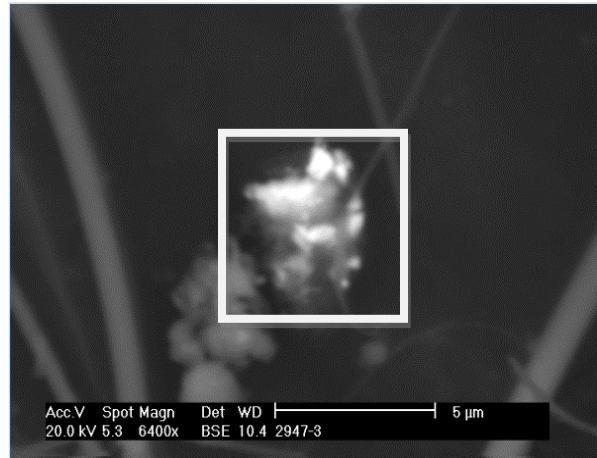
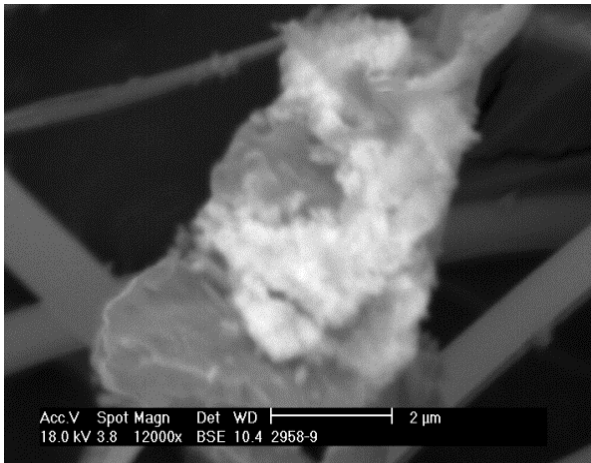
Partículas de Ba-S-O; fase posible: barita (BaSO_4)

- *Morfología: mineral*





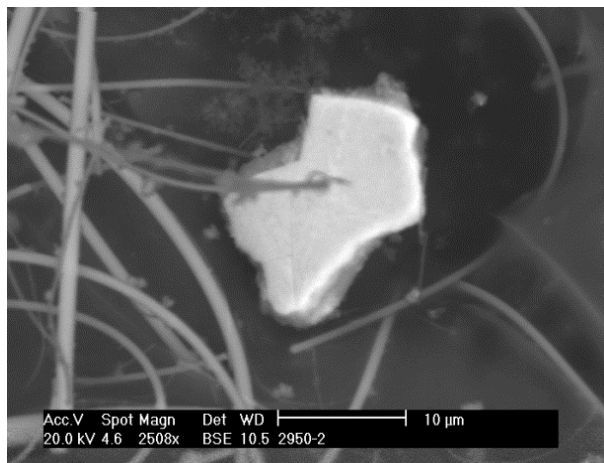
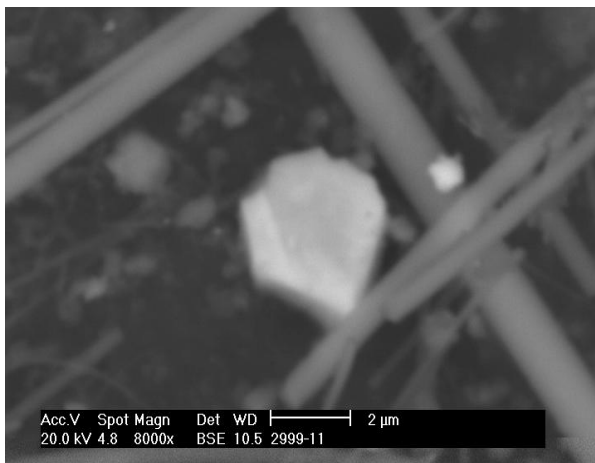
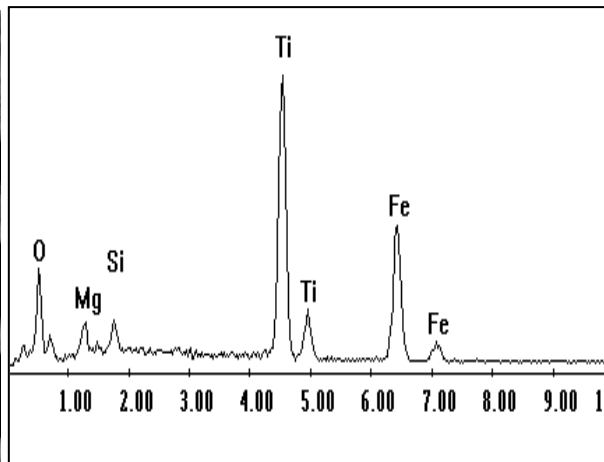
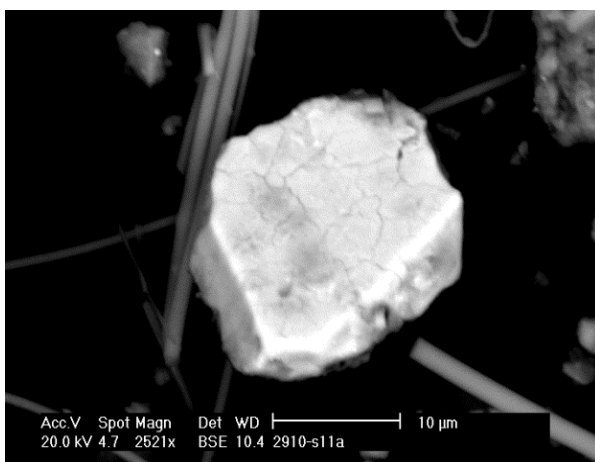
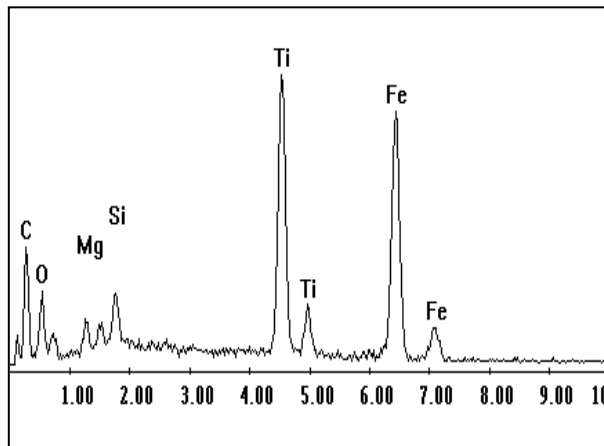
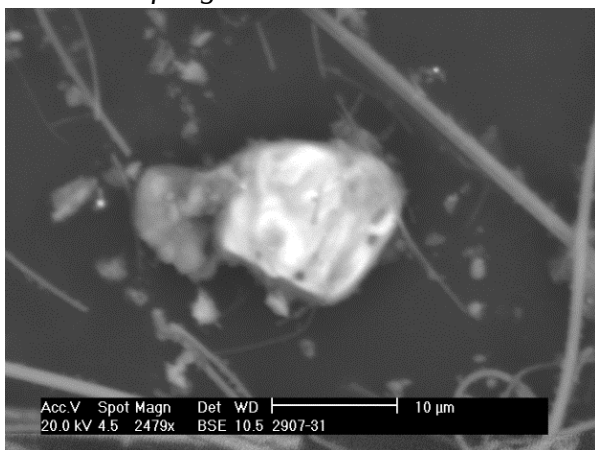
- *Morfología: irregular*



Apéndice M. Fotomicrografías de partículas ricas en titanio

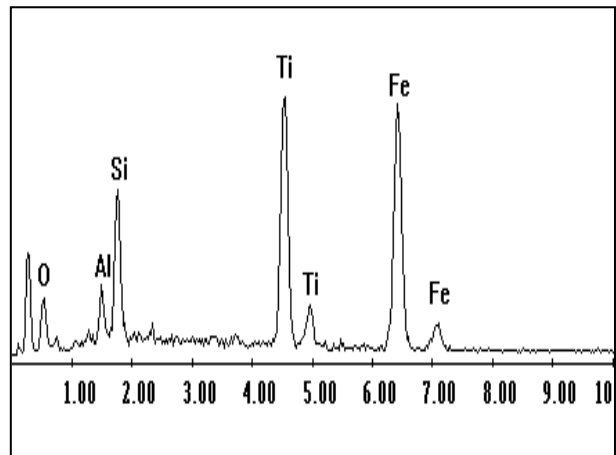
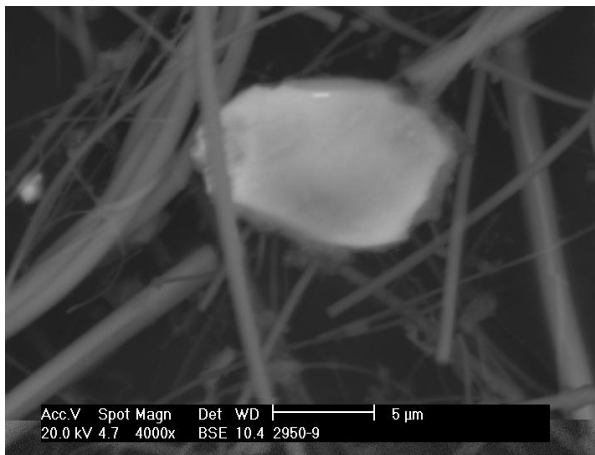
Partículas de Ti-Fe-O; fase posible: (FeTiO₃)

- *Morfología: mineral*

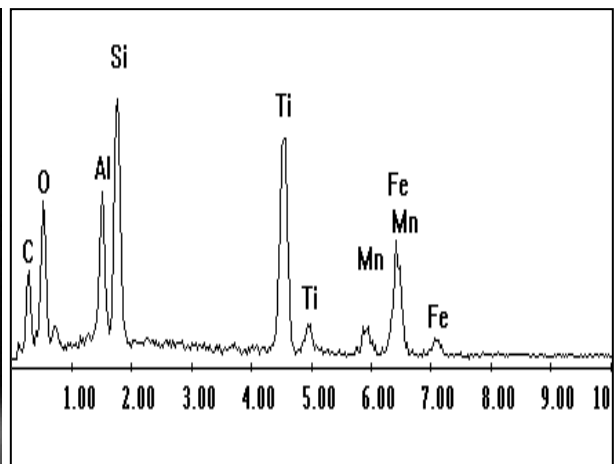


Partículas de Ti-Fe, Si

- *Morfología: mineral*

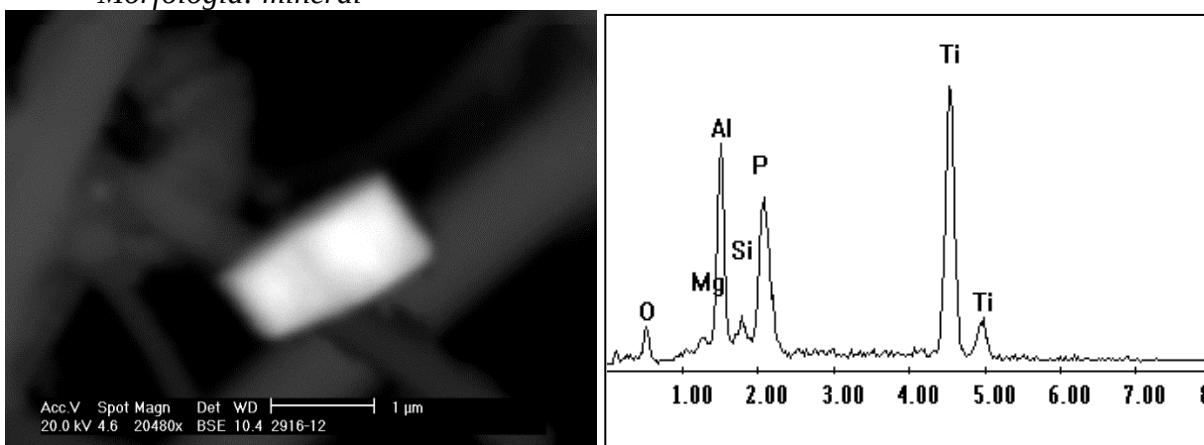


- *Morfología: irregular*



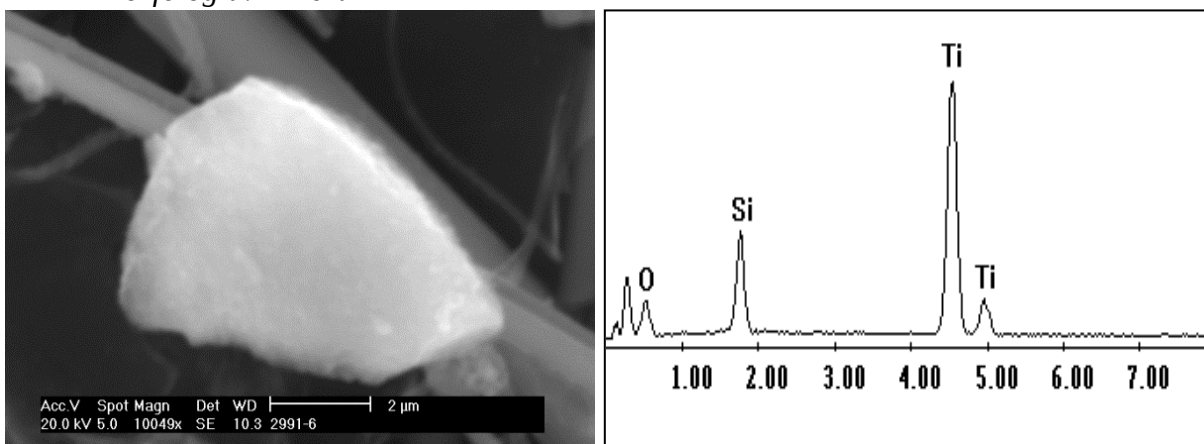
Partículas de Ti-Al, P

- *Morfología: mineral*

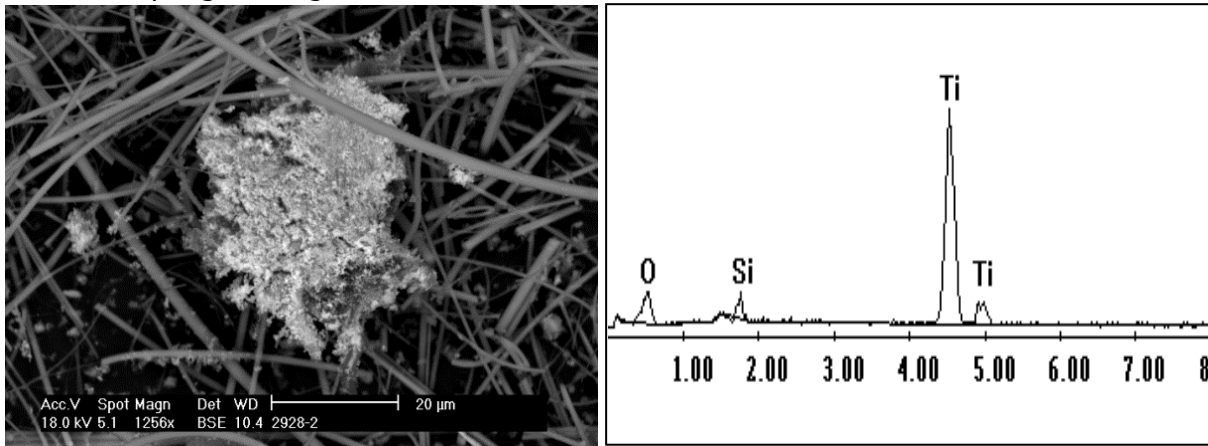


Partículas de Ti-O; fase posible: rutilo (TiO_2)

- *Morfología: mineral*



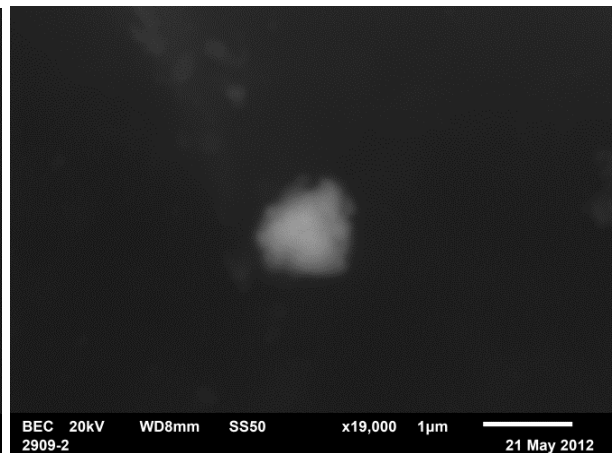
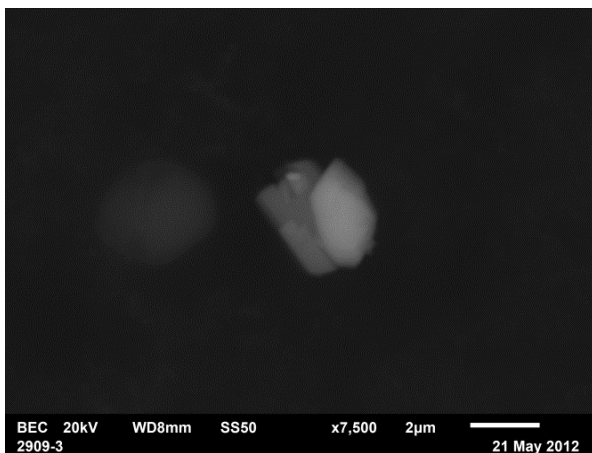
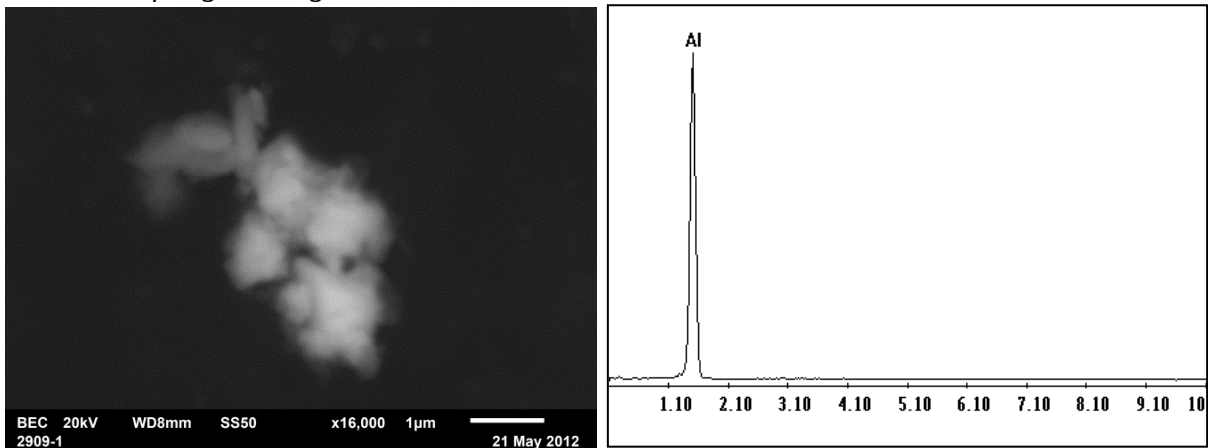
- *Morfología: irregular*



Apéndice N. Fotomicrografías de partículas ricas en aluminio

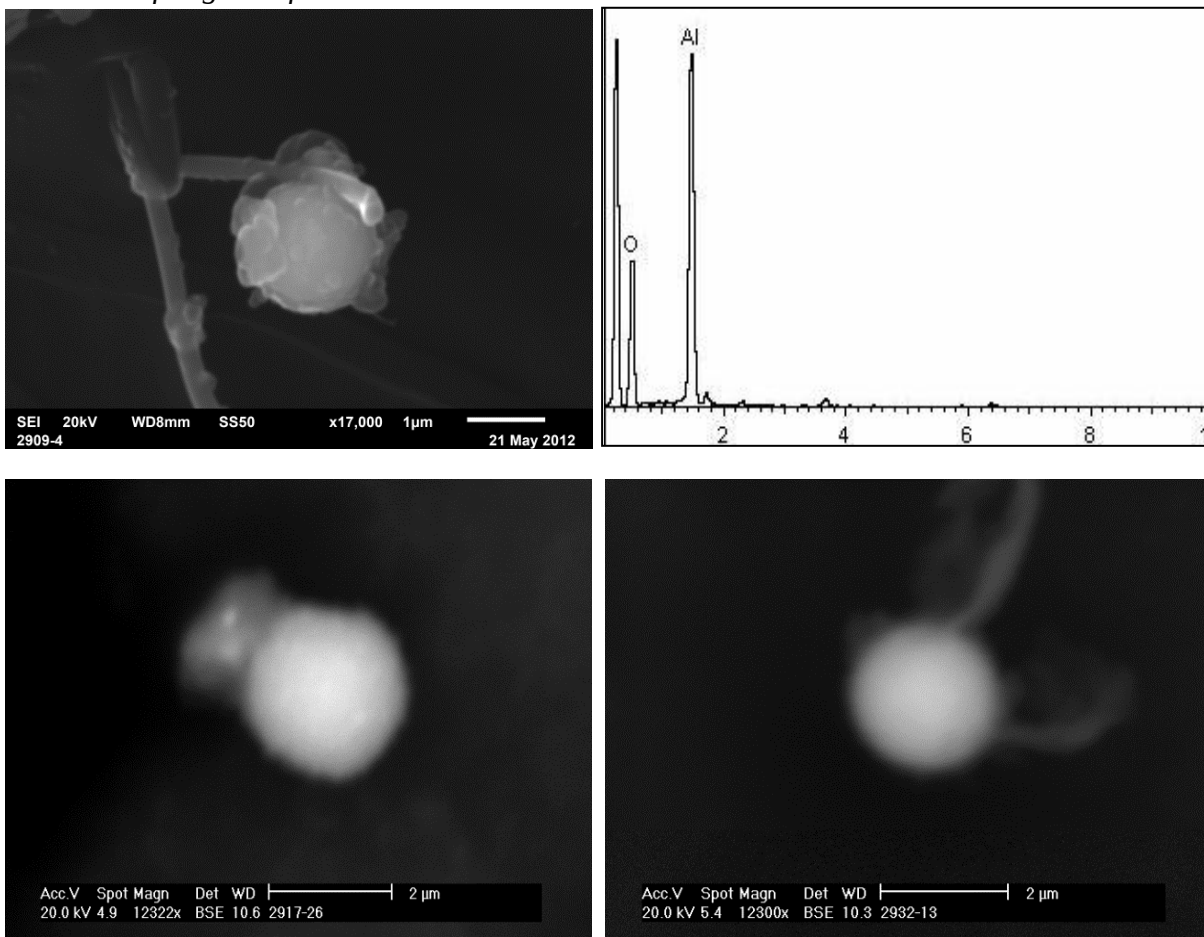
Partículas de Al

- *Morfología: irregular*

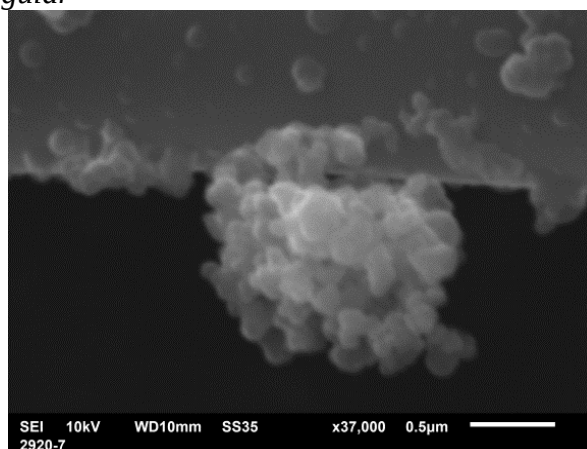


Partículas de Al-O

- *Morfología: esferoidal*

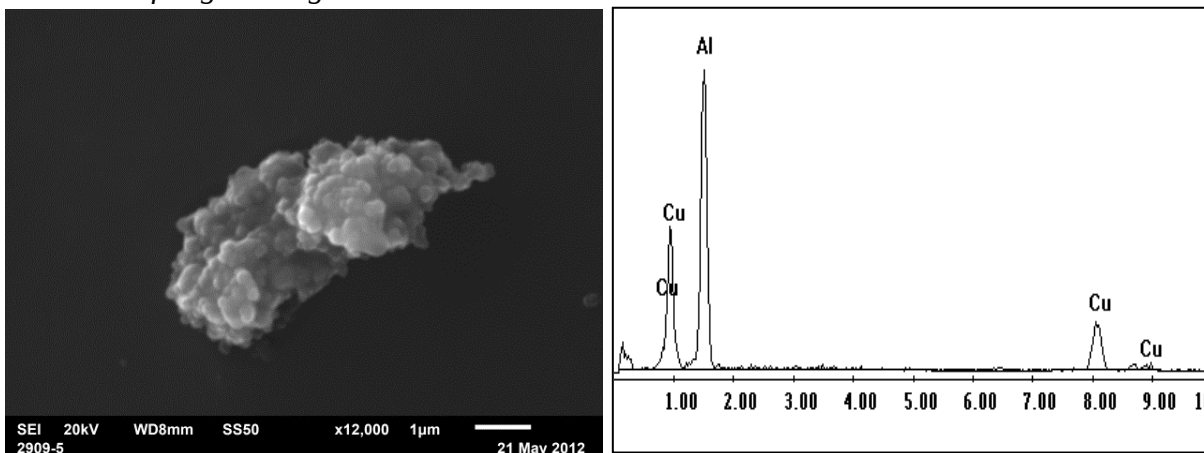


- *Morfología: irregular*



Partículas de Al-Cu

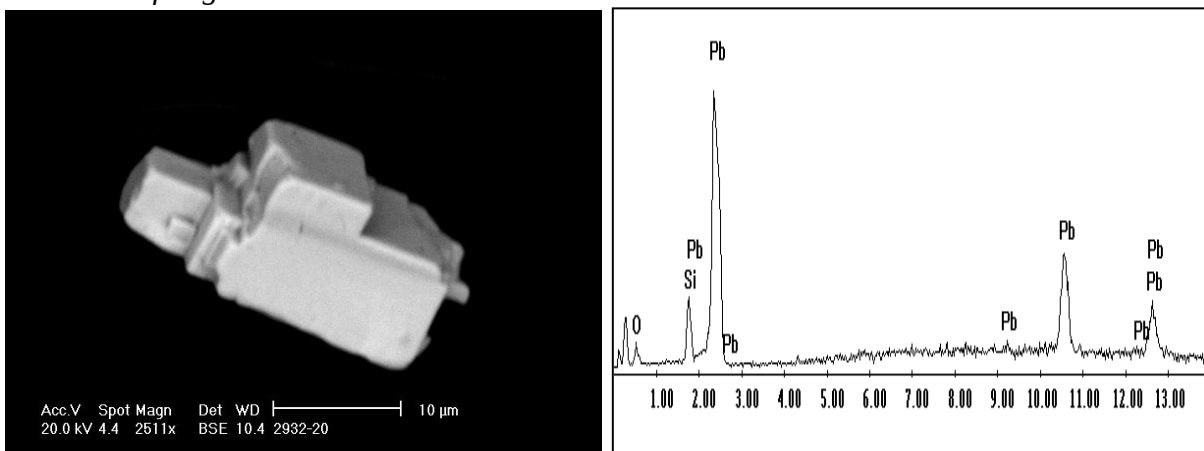
- *Morfología: irregular*

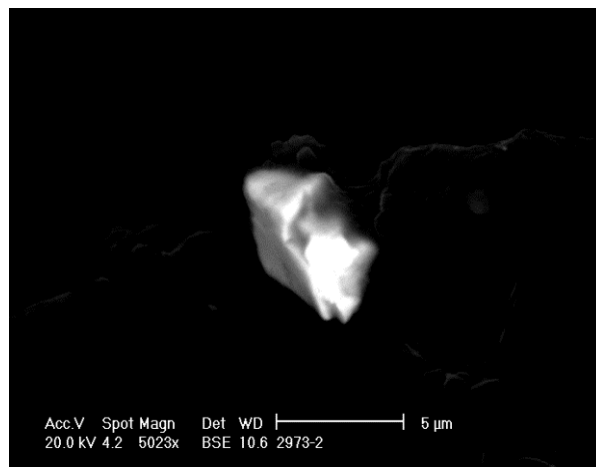
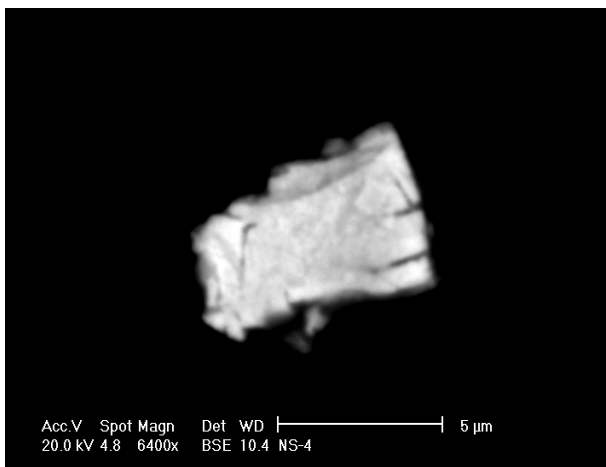


Apéndice O. Fotomicrografías de partículas ricas en plomo

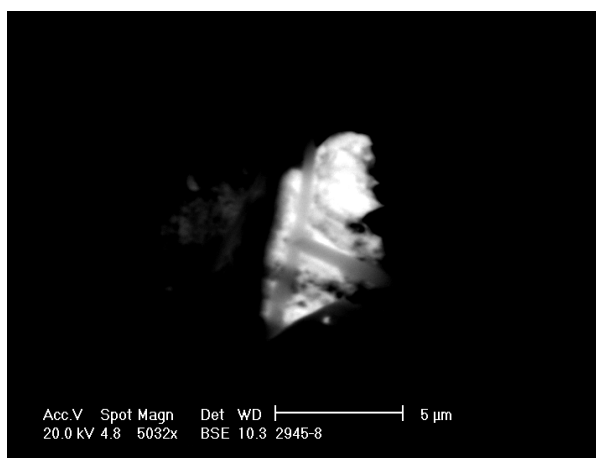
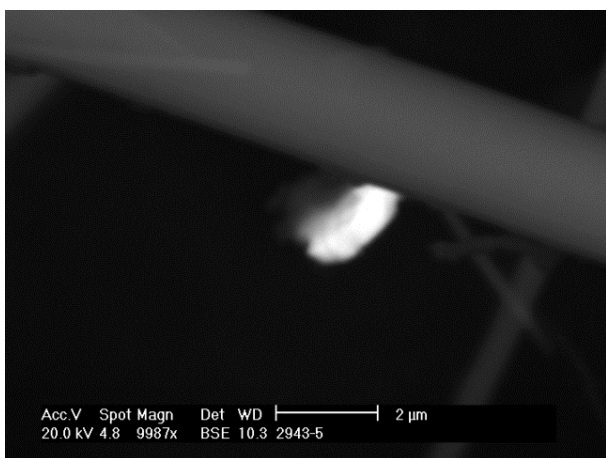
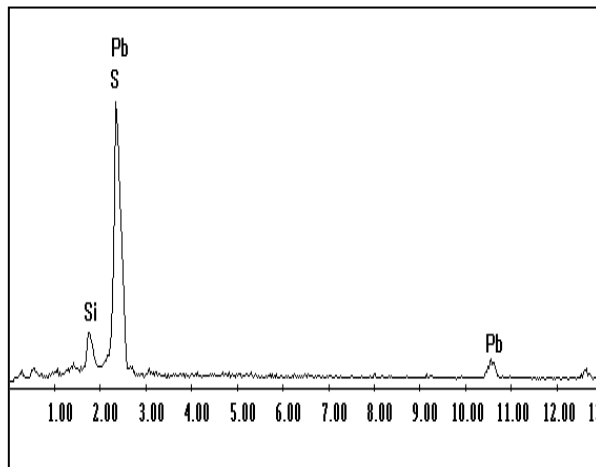
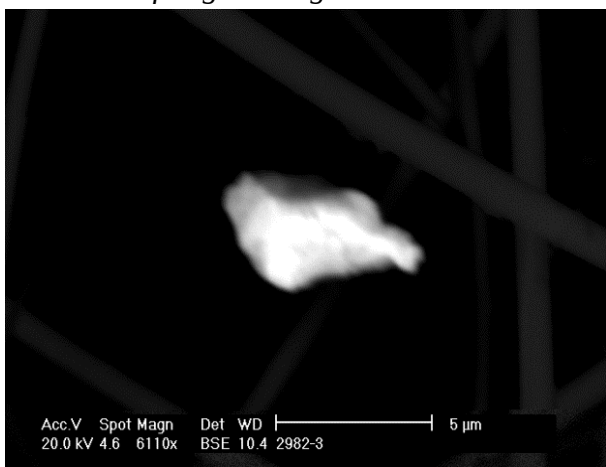
Partículas de Pb-S; fase posible: galena (Pb-S)

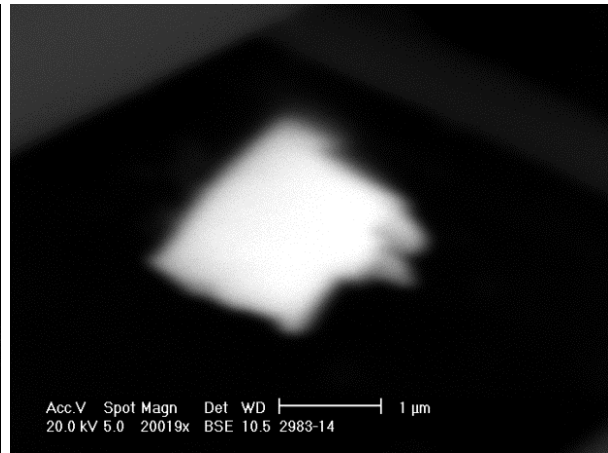
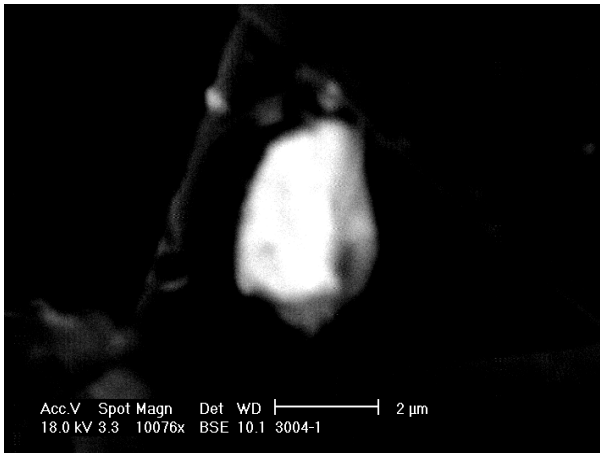
- *Morfología: mineral*





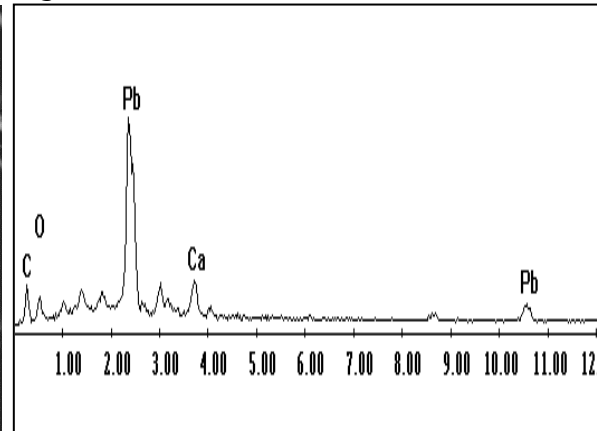
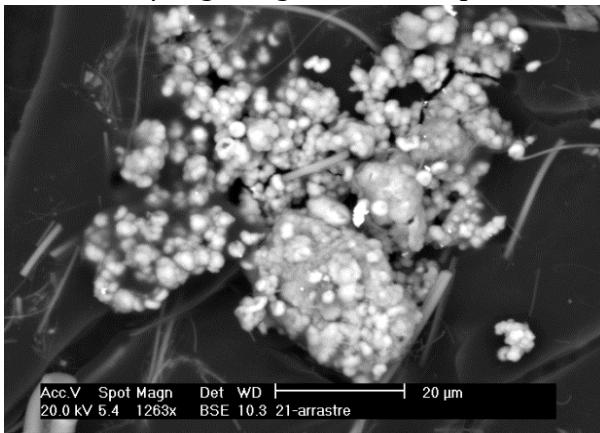
- *Morfología: irregular*



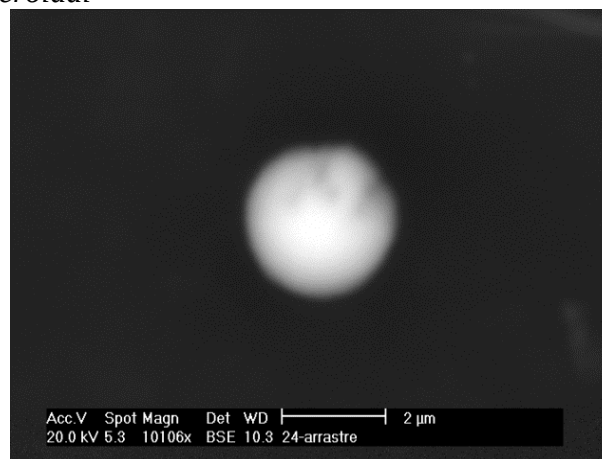


Partículas de Pb-O

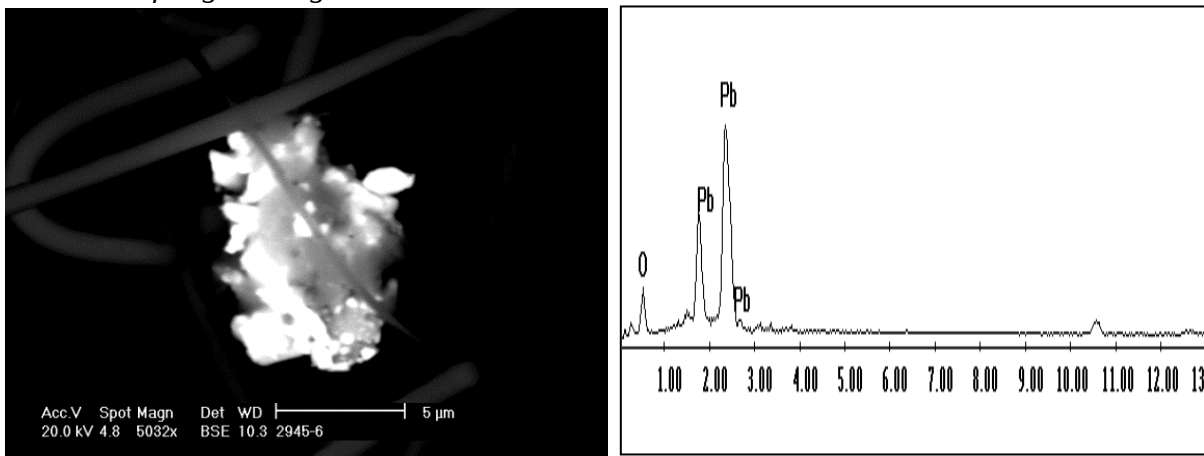
- *Morfología: aglomerado de partículas irregulares*



- *Morfología: esferoidal*

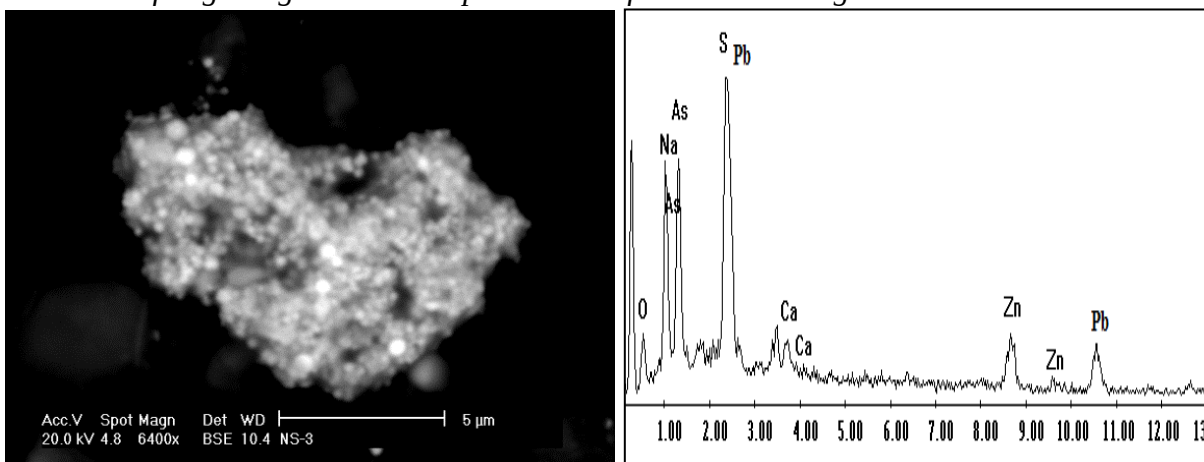


- *Morfología: irregular*



Partículas de Pb-As-Zn-Na-Ca-O

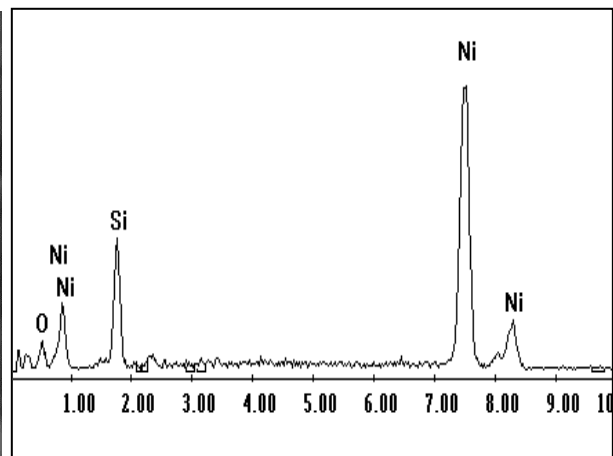
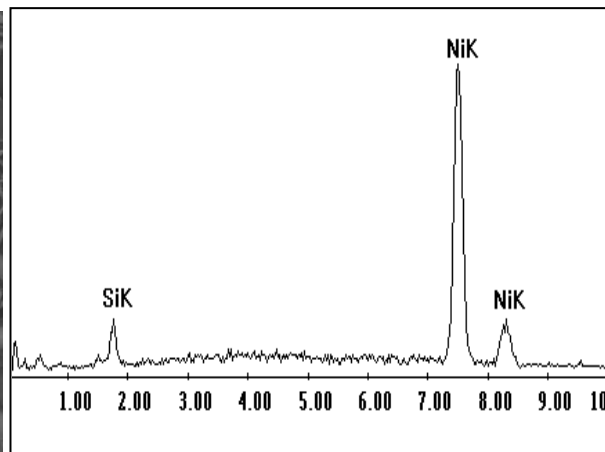
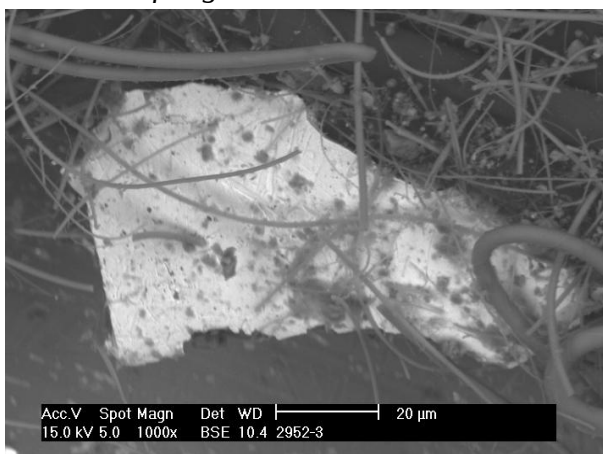
- *Morfología: aglomerado de partículas esferoidales e irregulares*



Apéndice P. Fotomicrografías de partículas de grupos minoritarios (Ni, Zn, Cl, V, Au, Bi, Mn, W y Mg)

Partículas ricas en níquel

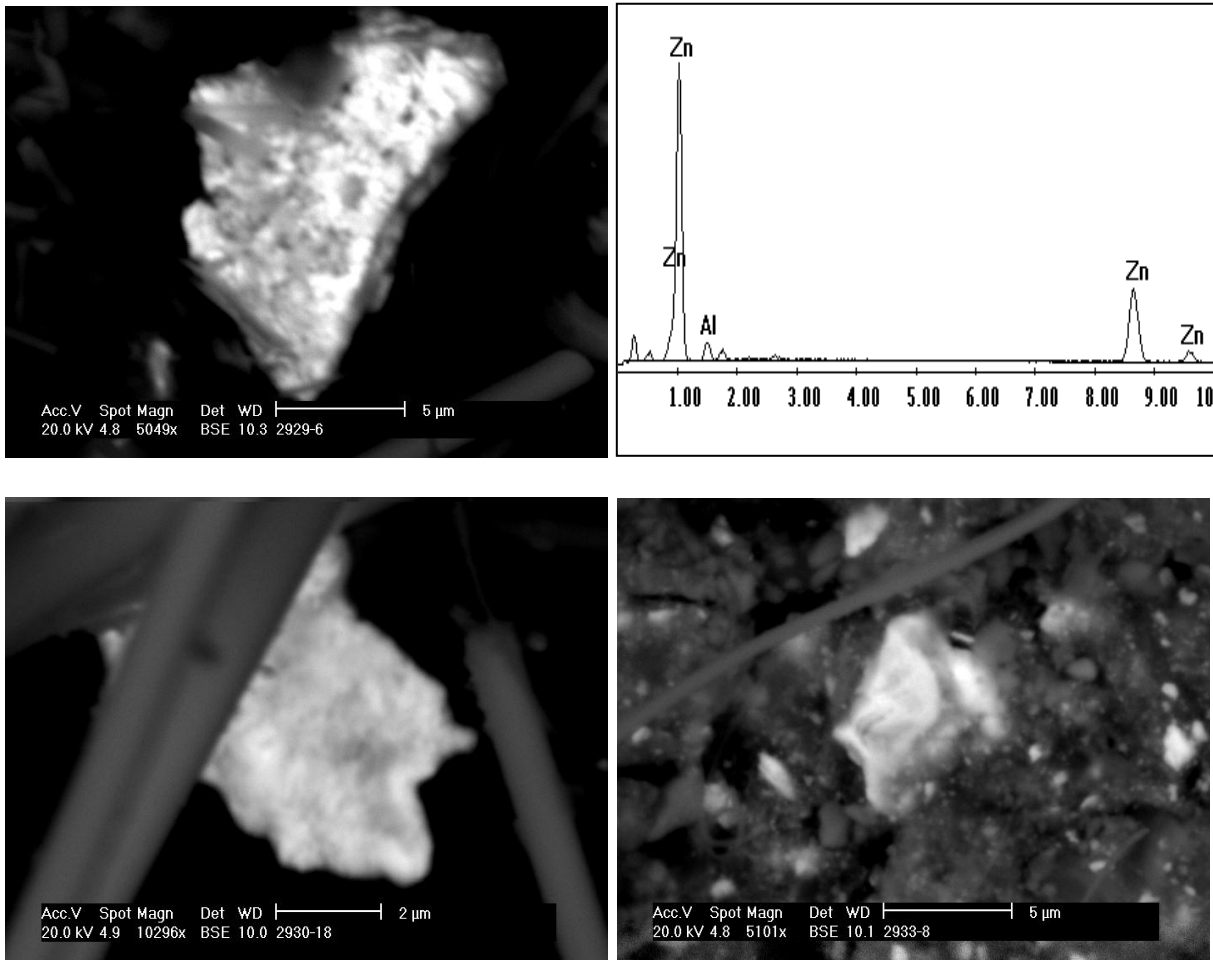
- *Morfología: mineral*



Partículas ricas en zinc

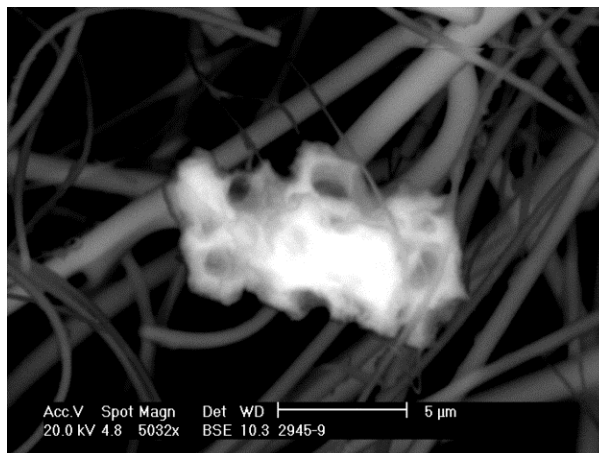
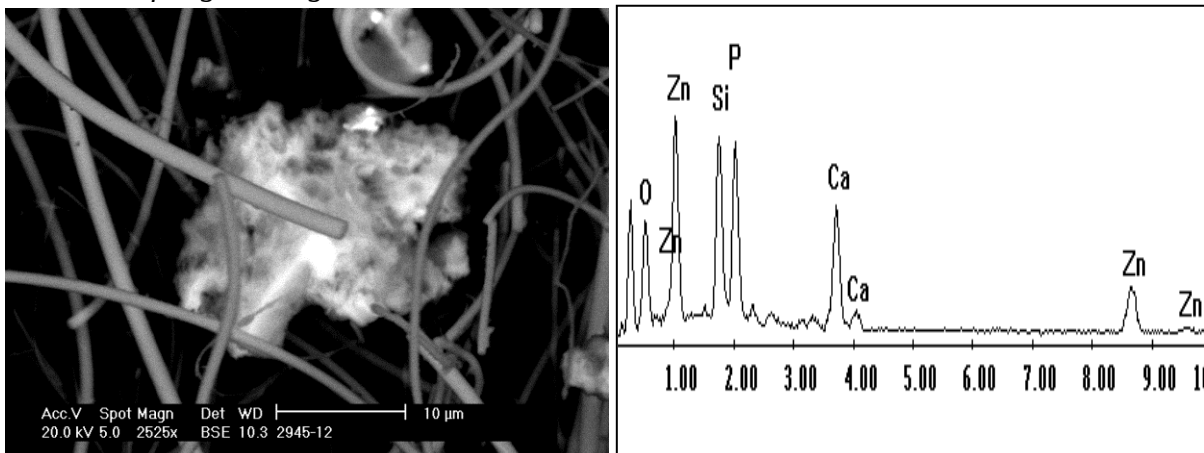
Partículas de Zn

- *Morfología: irregular*



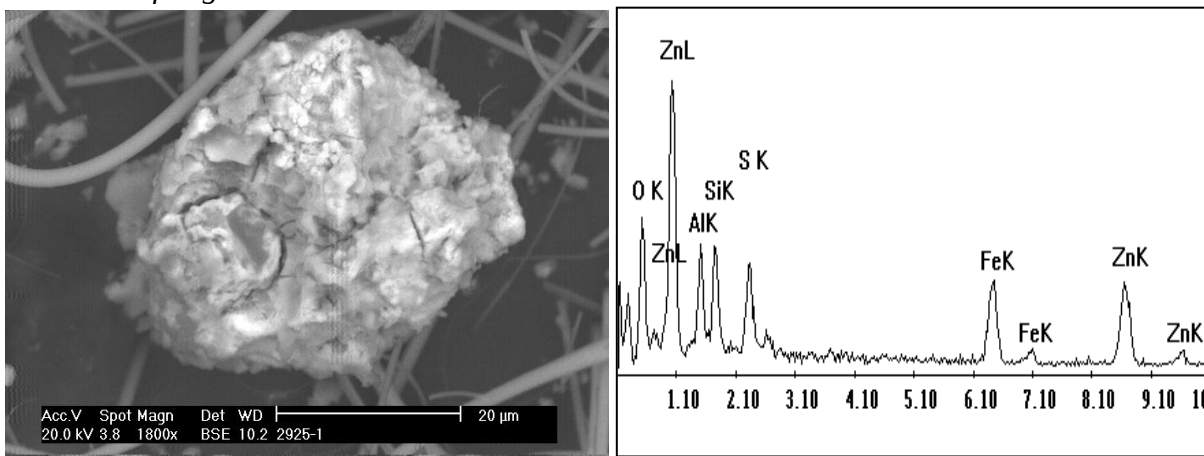
Partículas de Zn-P-Ca

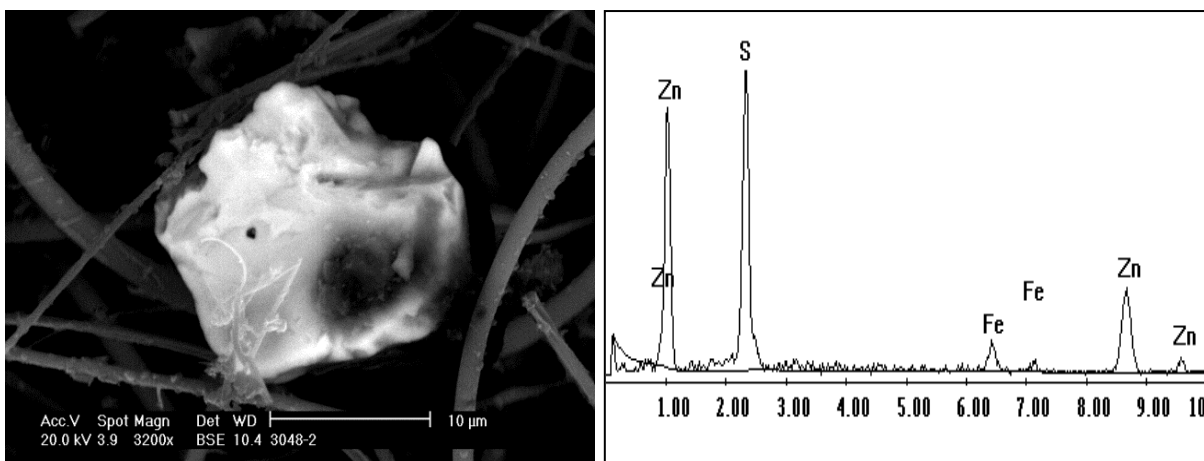
- *Morfología: irregular*



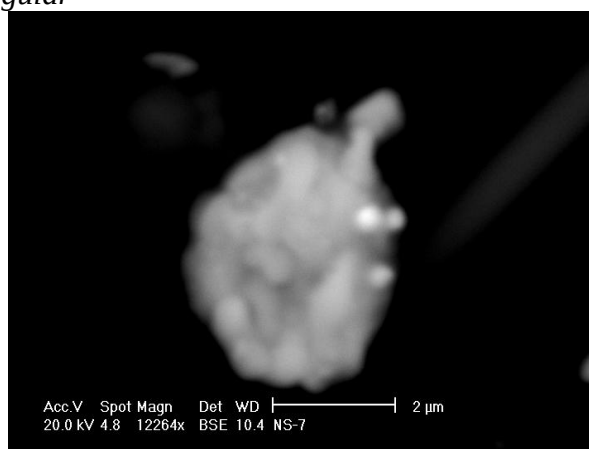
Partículas de Zn-Fe-S; fase posible: esfalerita o blenda (Zn, Fe)S

- *Morfología: mineral*



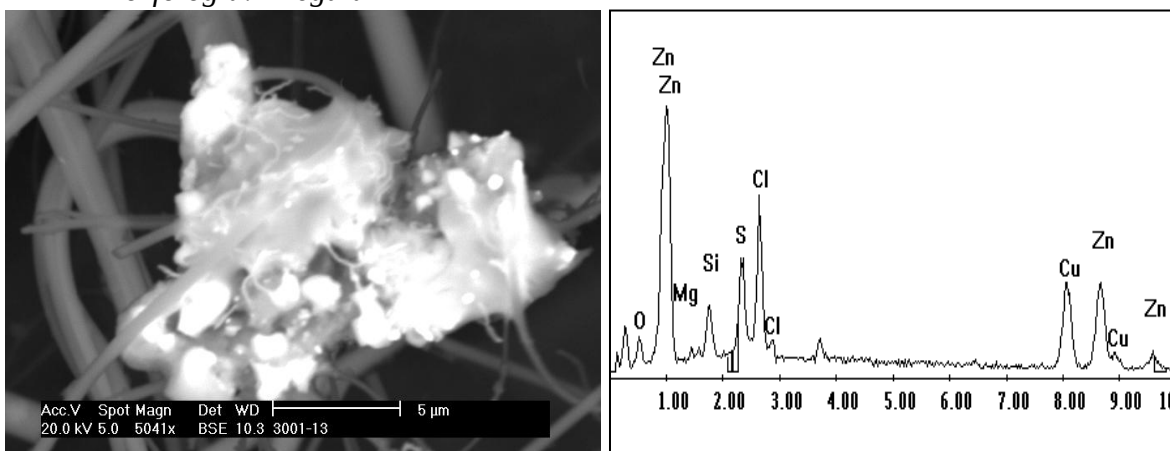


- *Morfología: irregular*



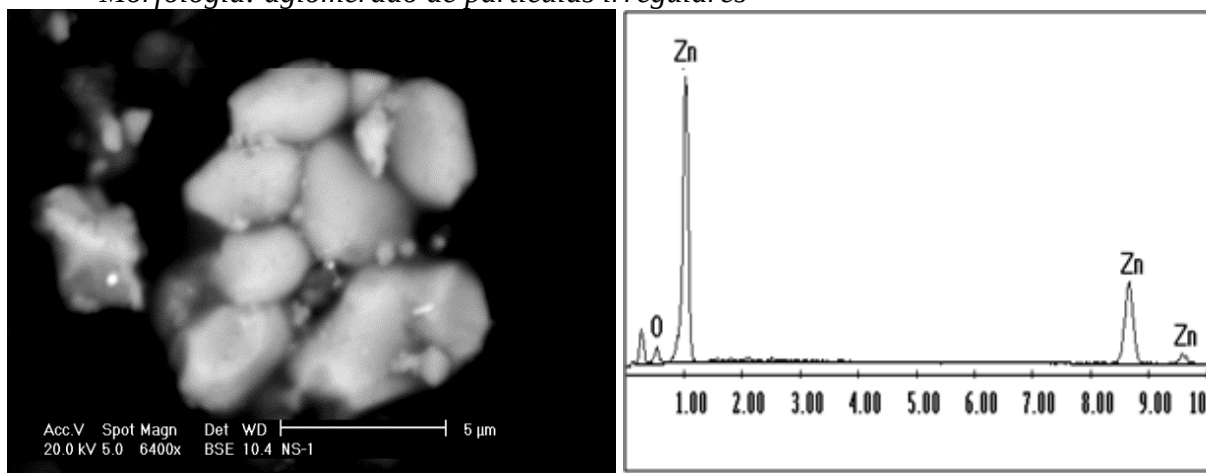
Partículas de Zn-Cu-S, Cl

- *Morfología: irregular*



Partículas de Zn-O

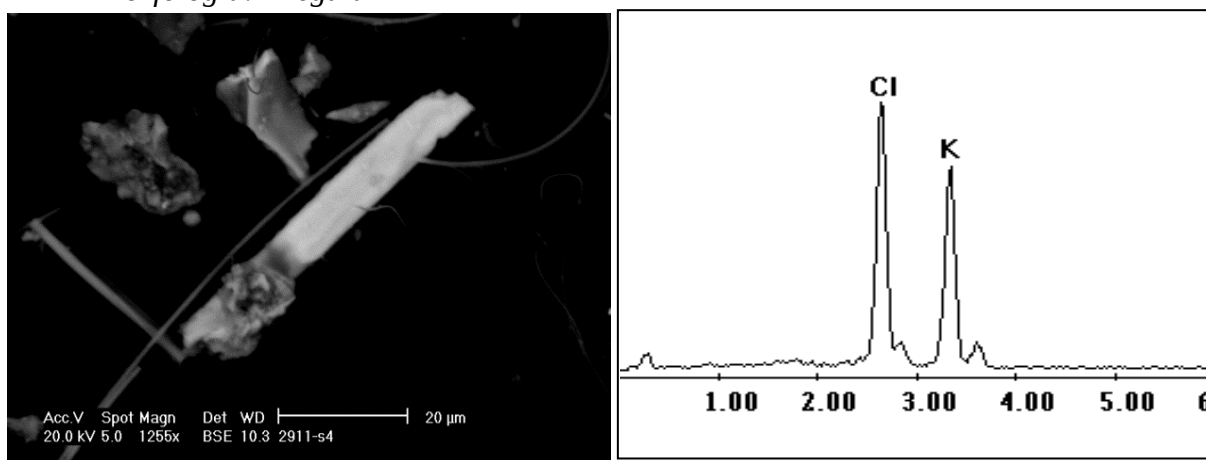
- *Morfología: aglomerado de partículas irregulares*

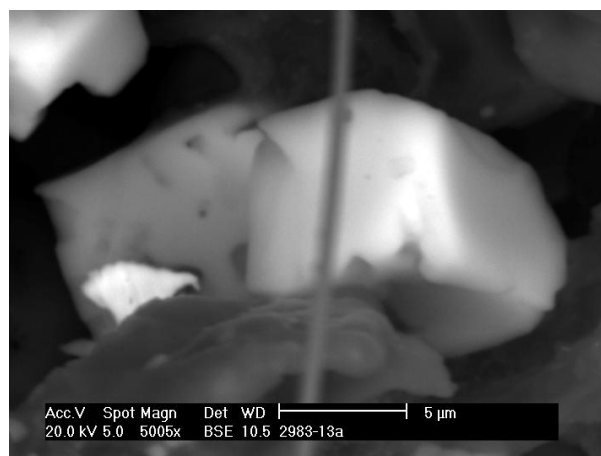
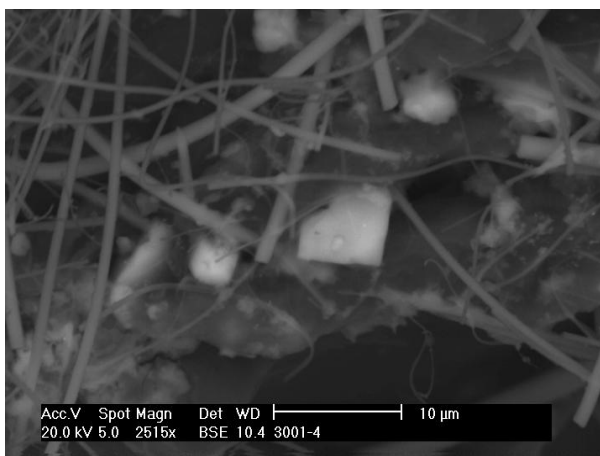
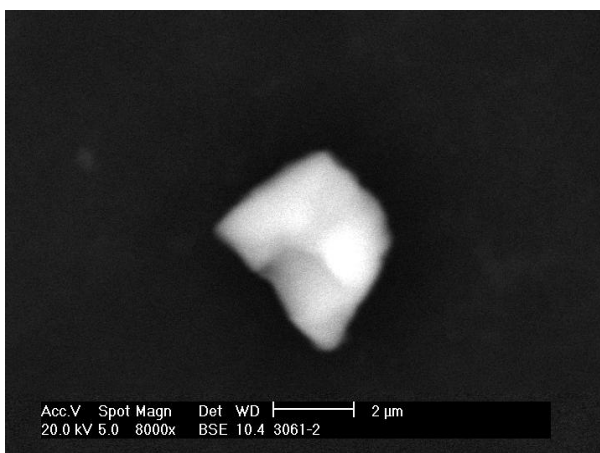
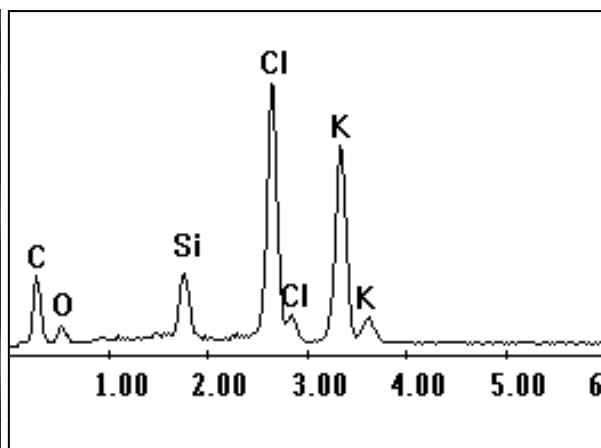


Partículas ricas en cloro

Partículas de K-Cl (silvita)

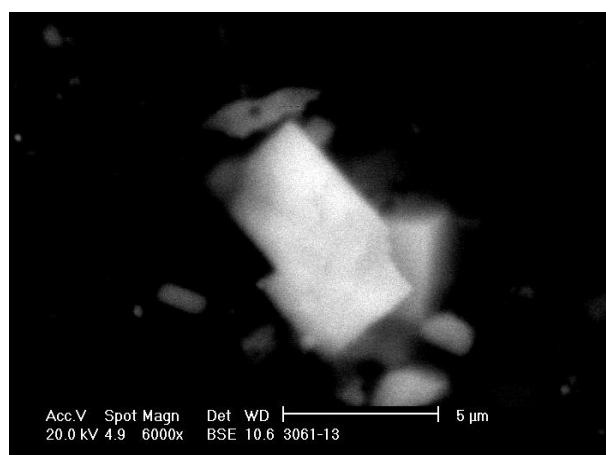
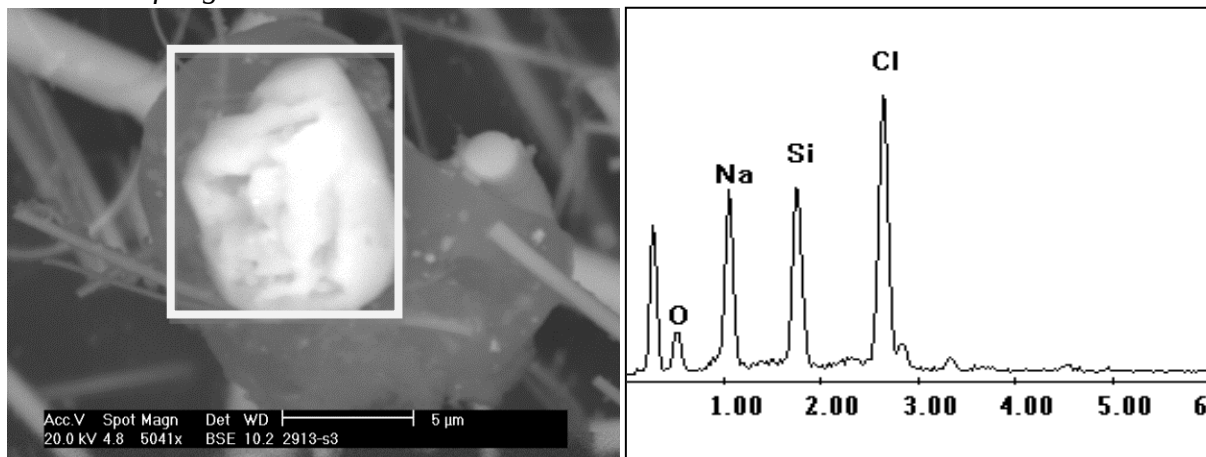
- *Morfología: irregular*



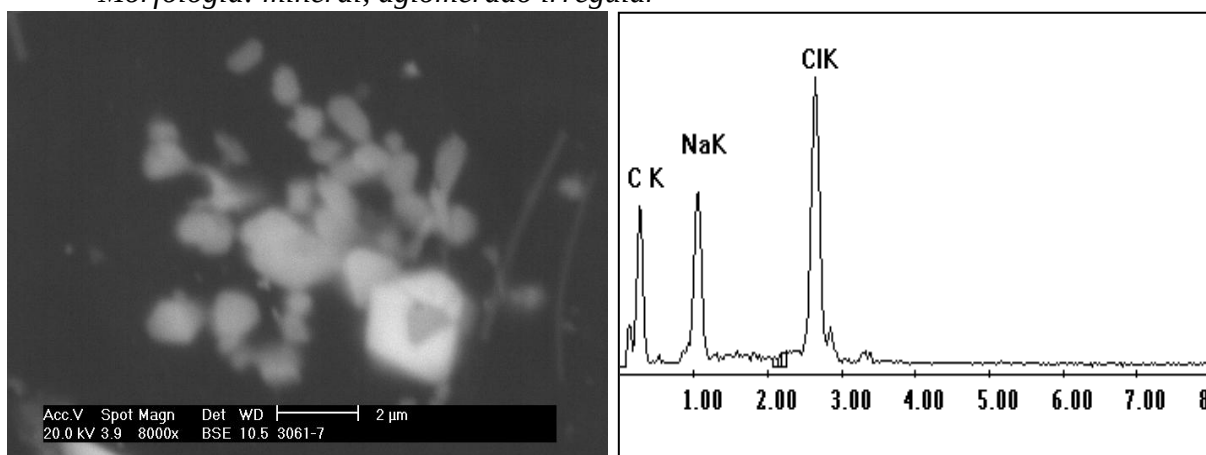


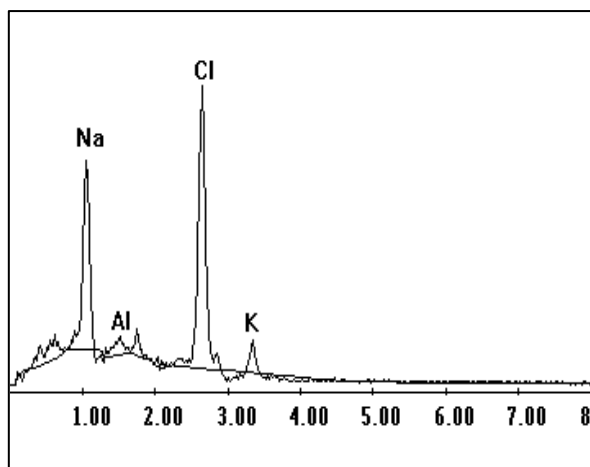
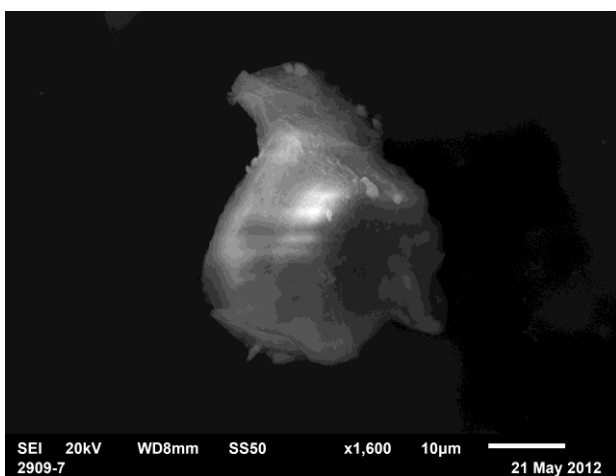
Partículas de Cl-Na; fase posible: halita (NaCl)

- *Morfología: mineral*



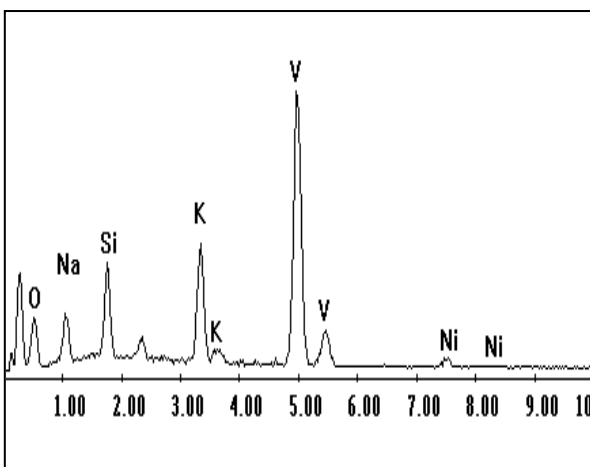
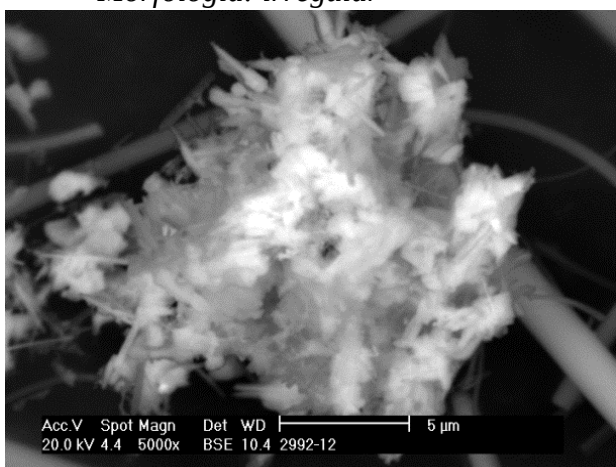
- *Morfología: mineral, aglomerado irregular*

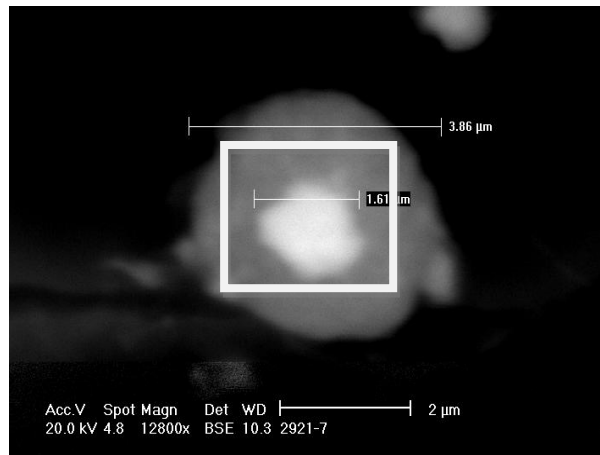




Partículas ricas en vanadio

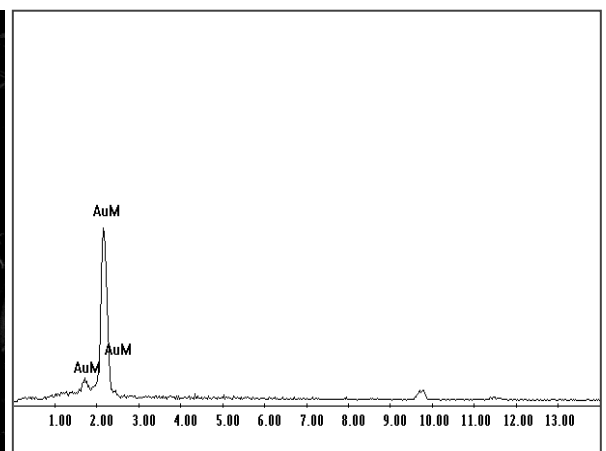
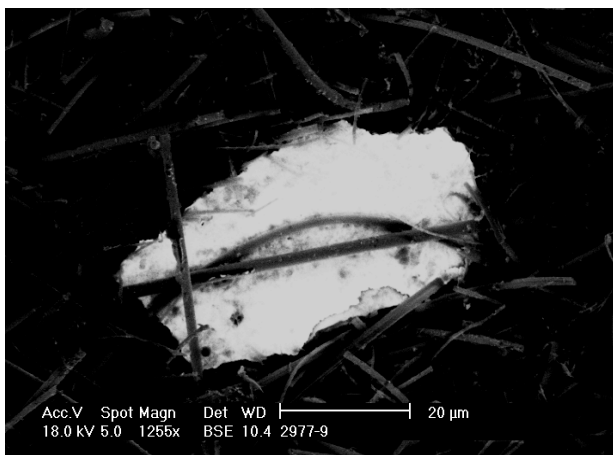
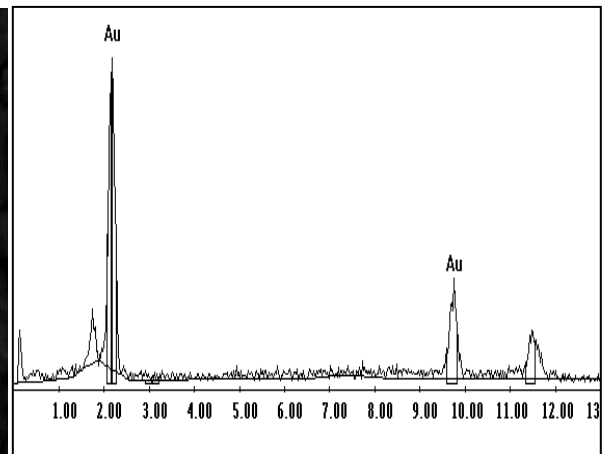
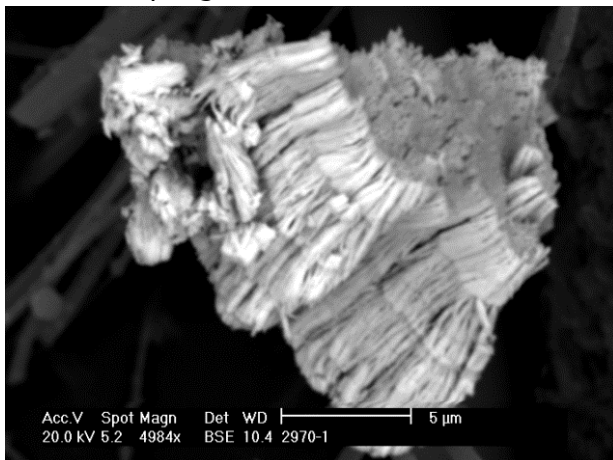
- *Morfología: irregular*

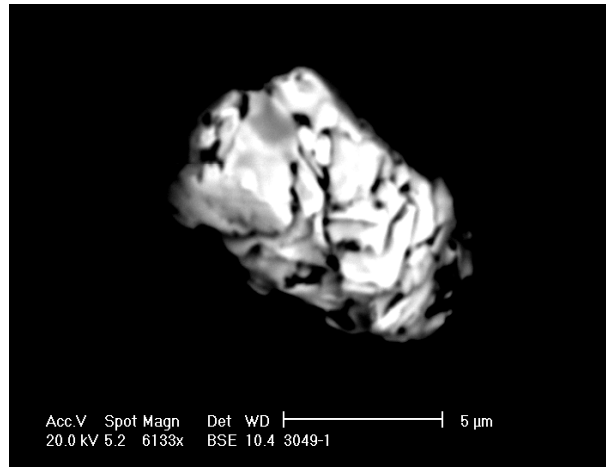




Partículas ricas en oro

- *Morfología: mineral*

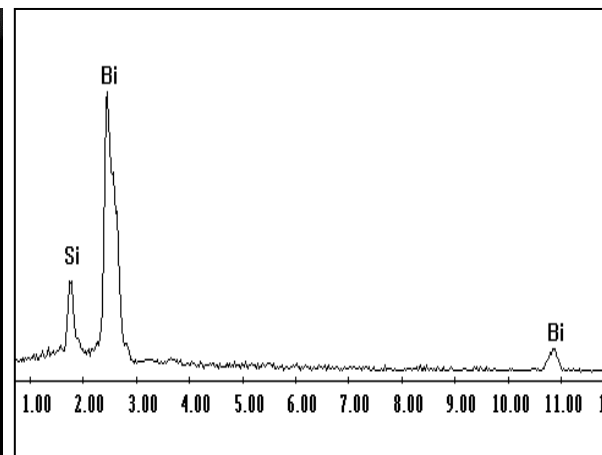
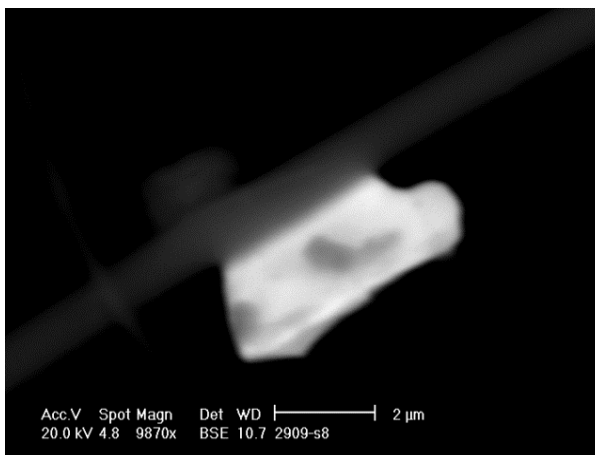
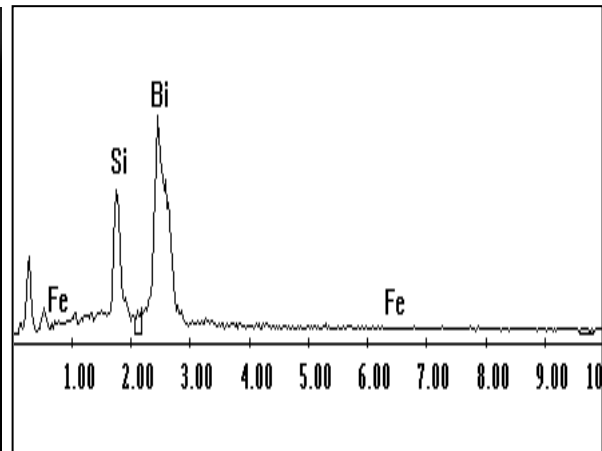
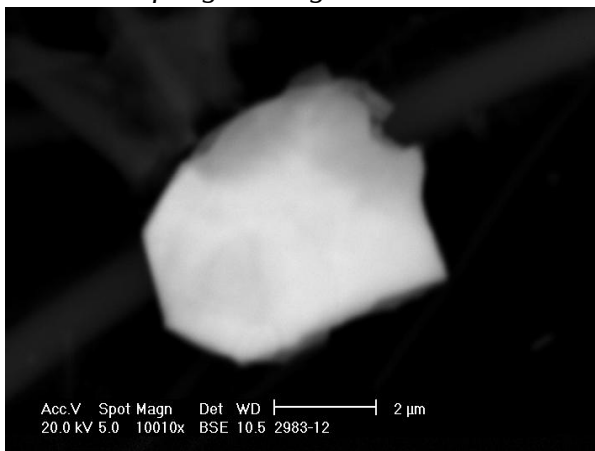




Partículas ricas en bismuto

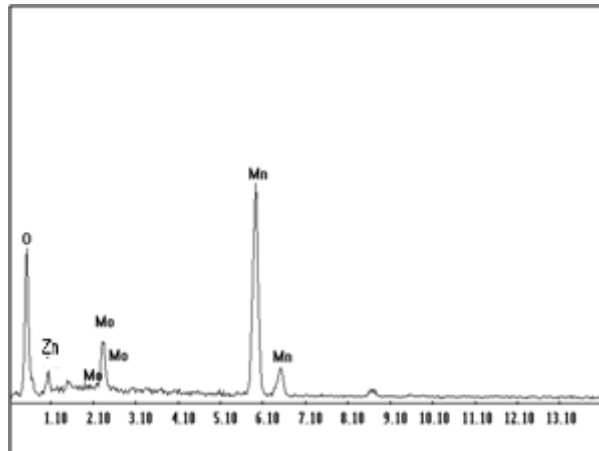
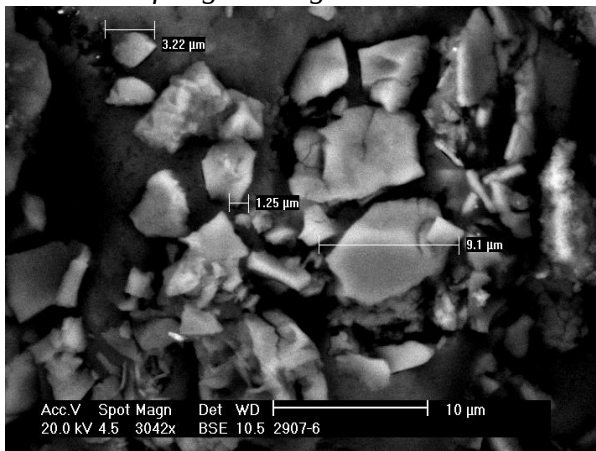
Partículas de Bi-Si; fase posible Bi

- *Morfología: irregular*



Partículas ricas en manganeso

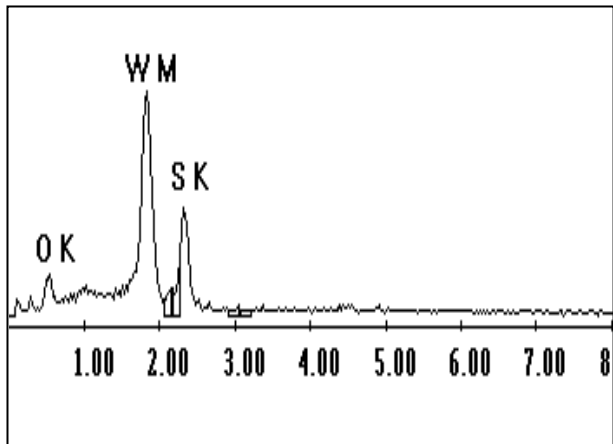
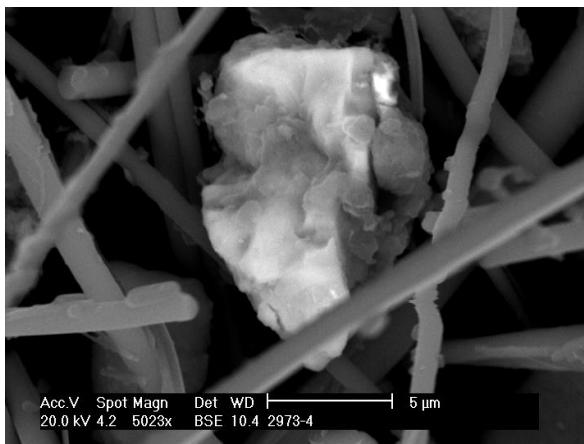
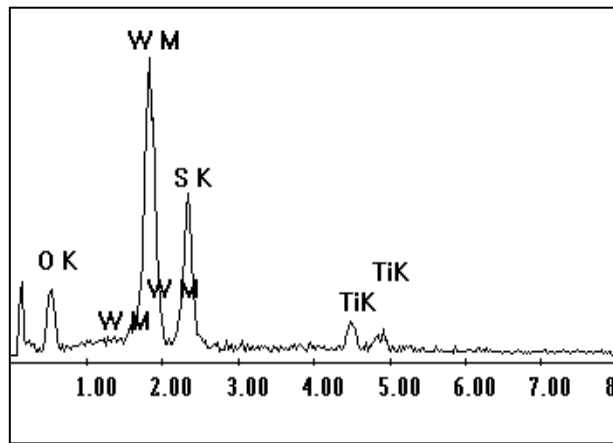
- *Morfología: irregular*



Partículas ricas en tungsteno

Partículas de W-S

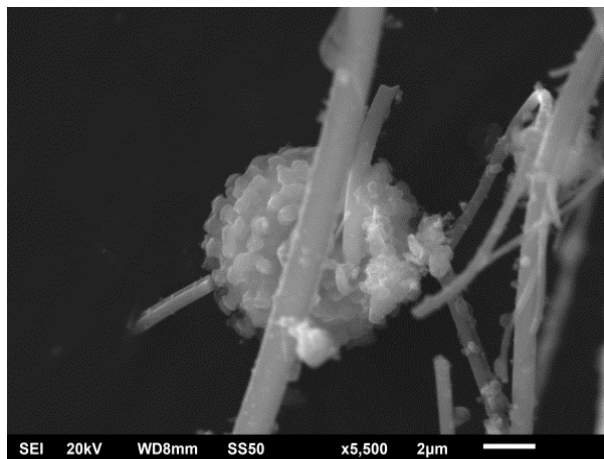
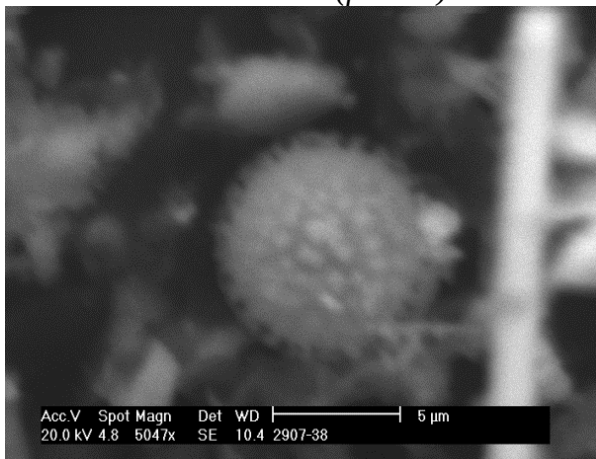
- *Morfología: irregular*



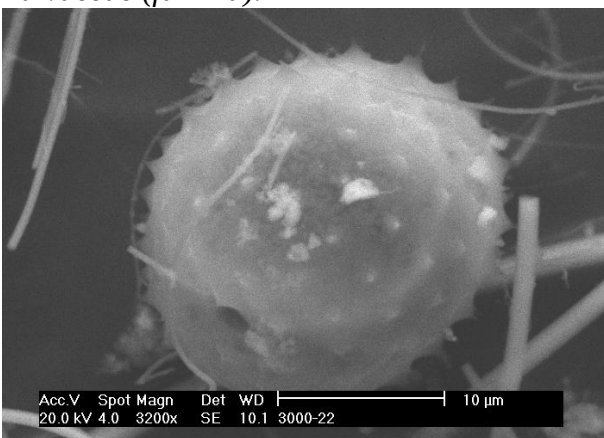
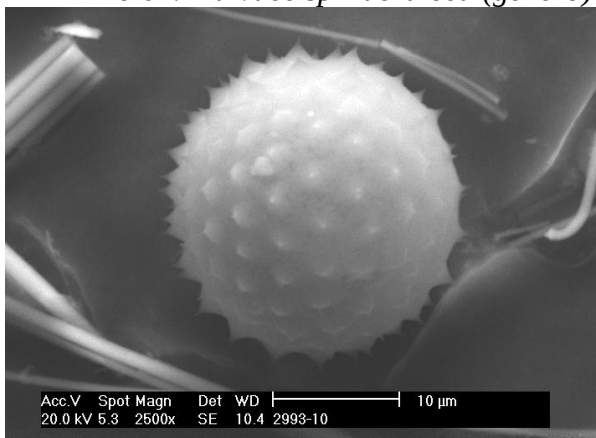
Apéndice Q. Fotomicrografías de partículas biológicas

Partículas biológicas

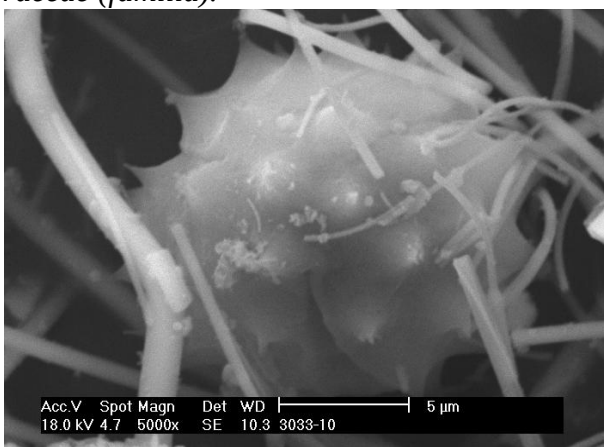
- *Polen: malvaceae (familia)*

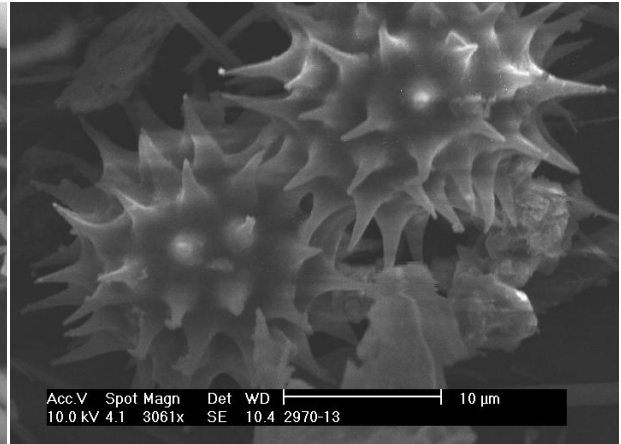
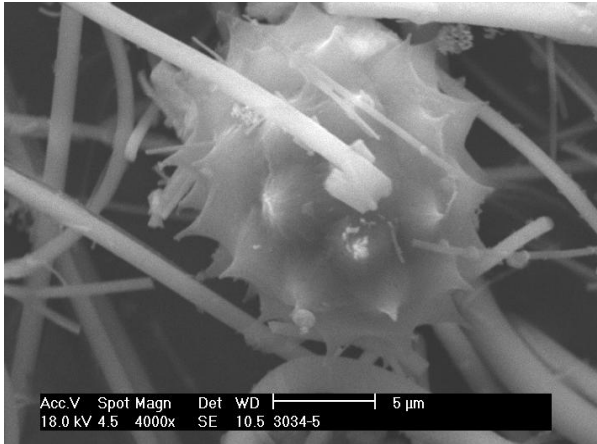


- *Polen: malvace sphraeraleca (género) malvaceae (familia).*

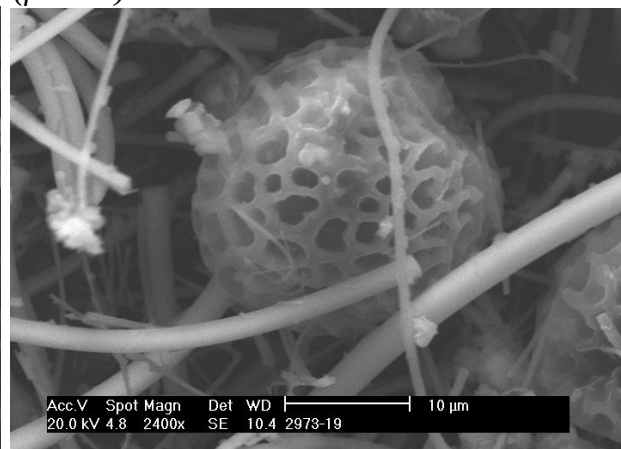
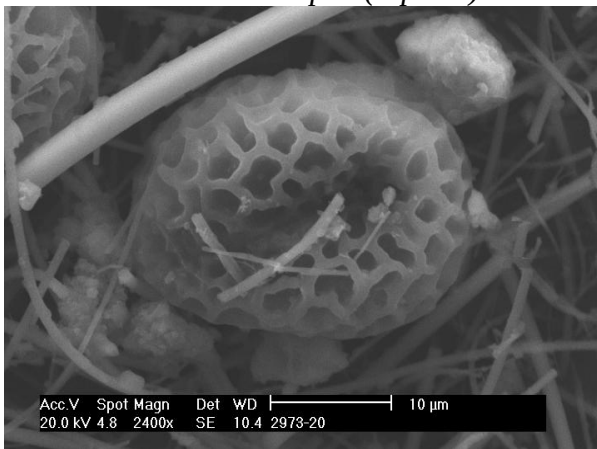


- *Polen: helianthus annuus (especie) asteraceae (familia).*

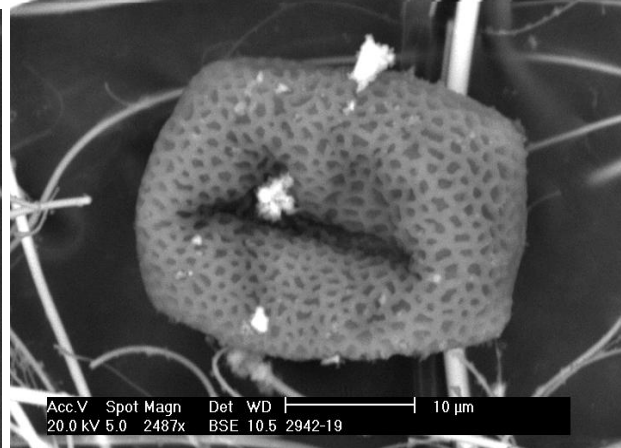
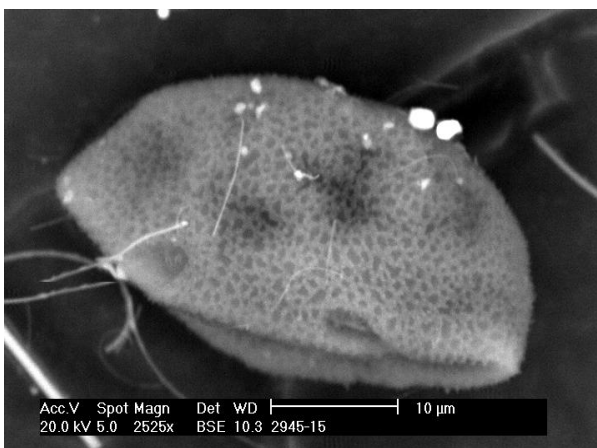


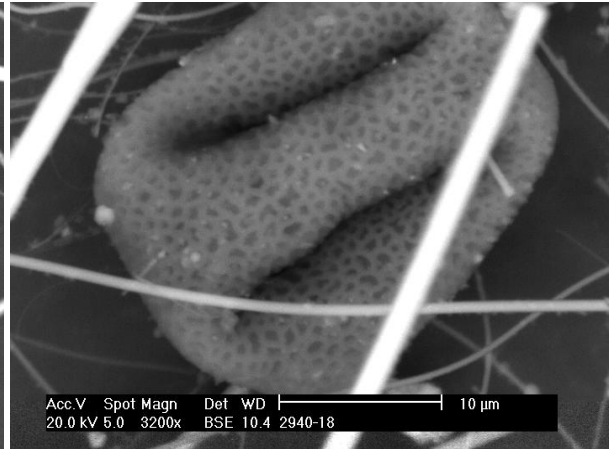
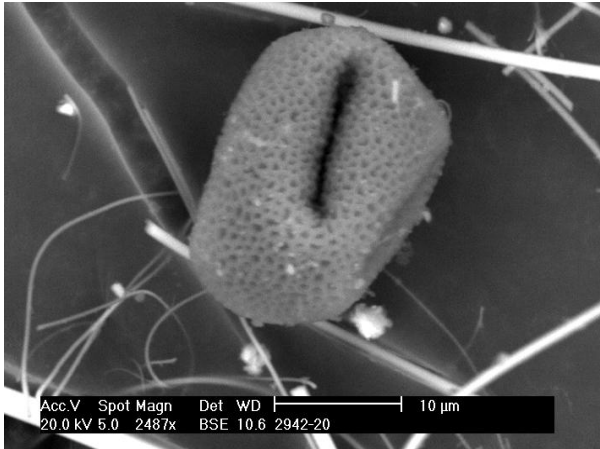


- *Polen: olea europea (especie) oleaceae (familia).*

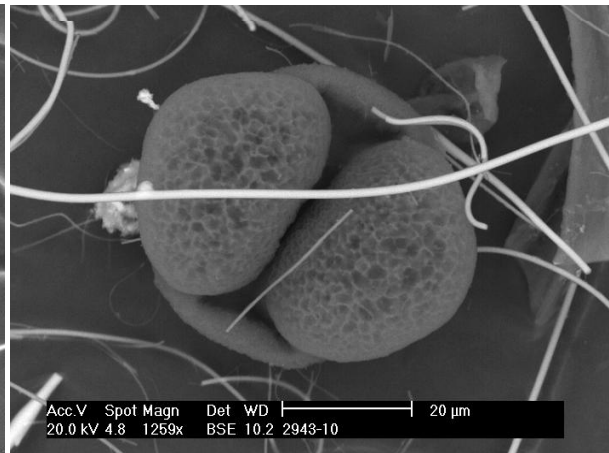
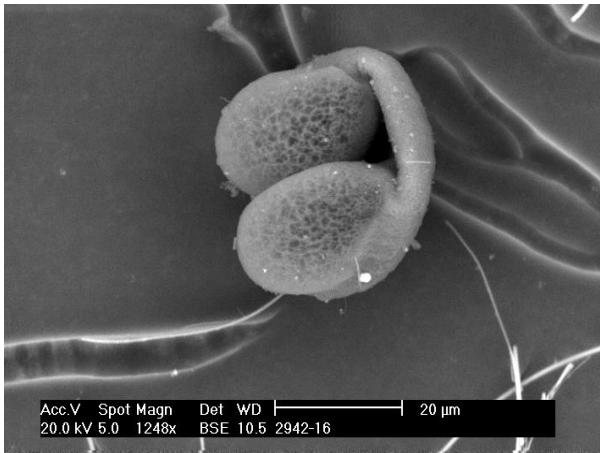
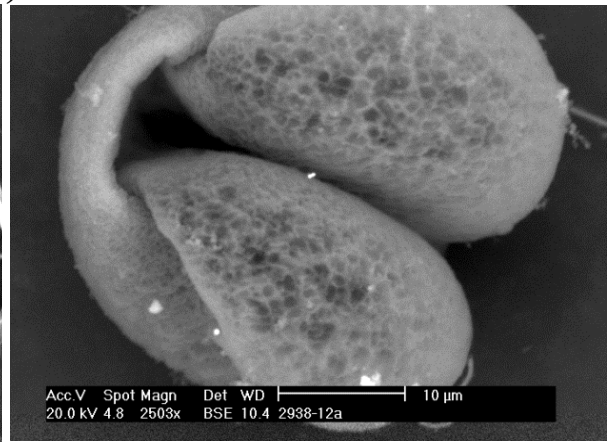
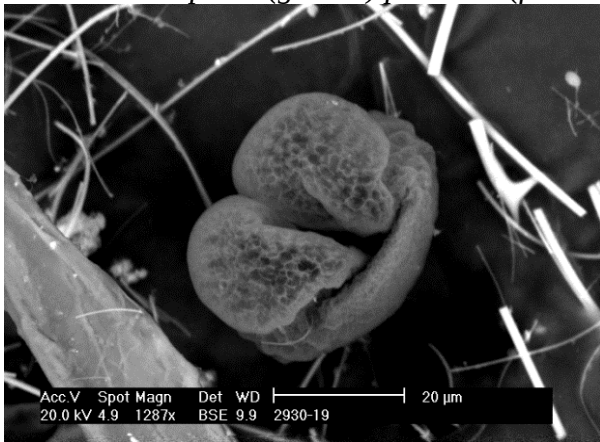


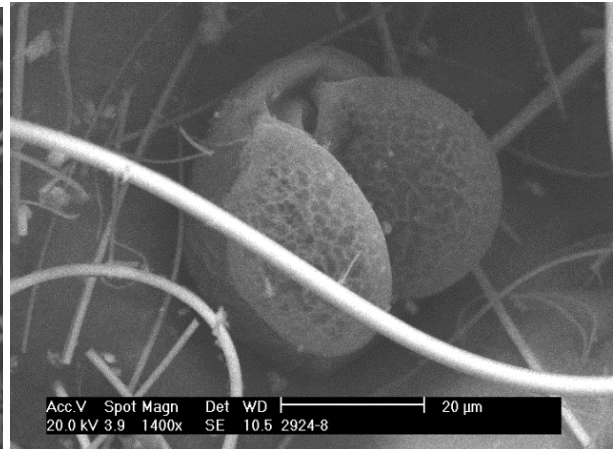
- *Polen: fraxinus (género) oleaceae (familia)*



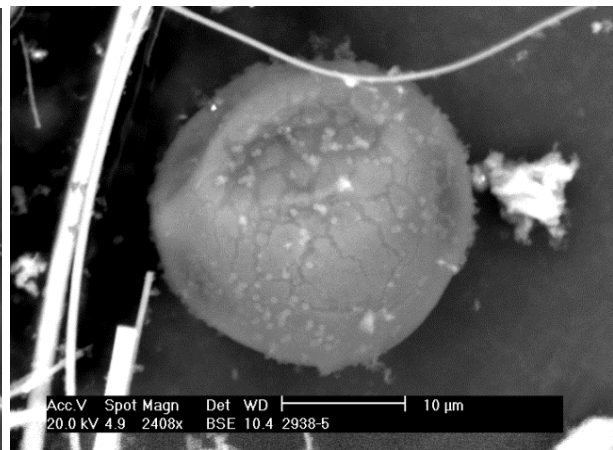
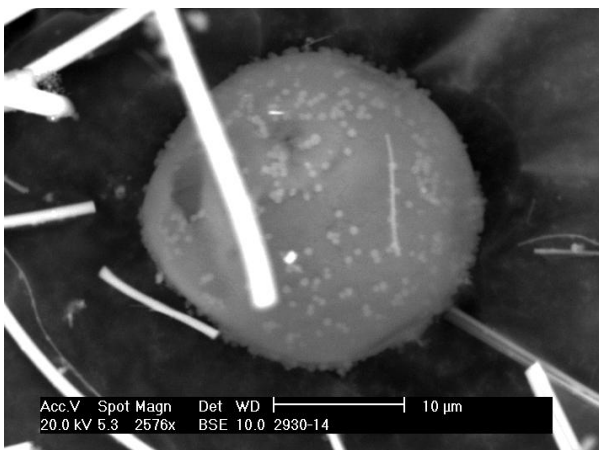
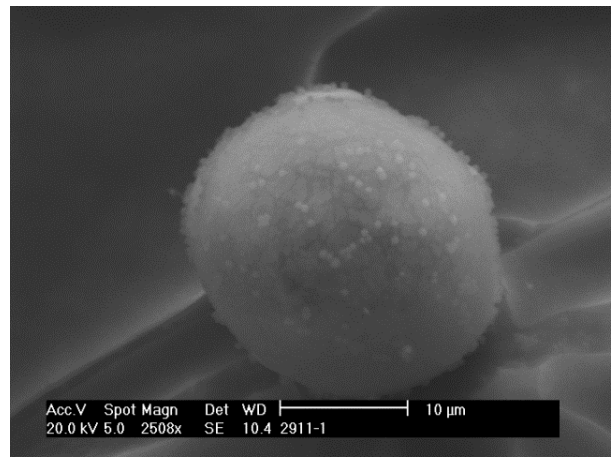
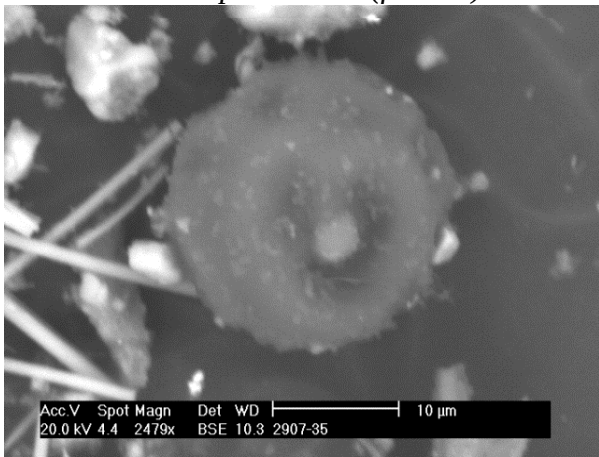


- *Polen: pinus (género) pinaceae (familia).*

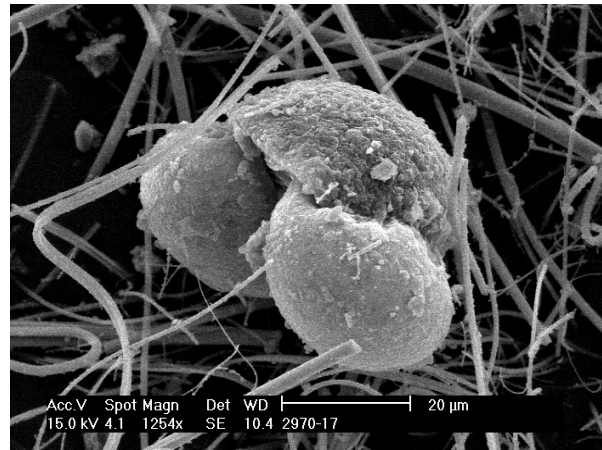
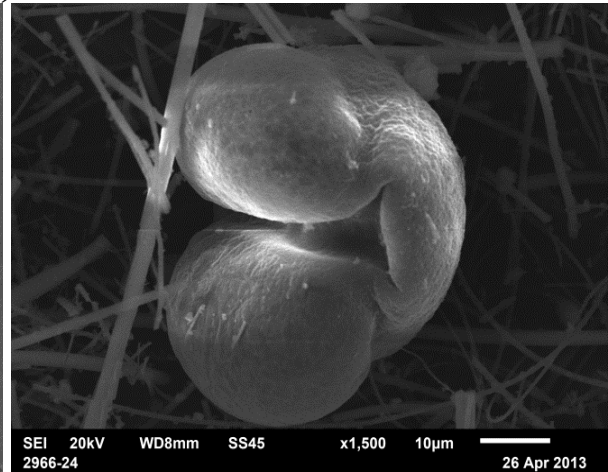
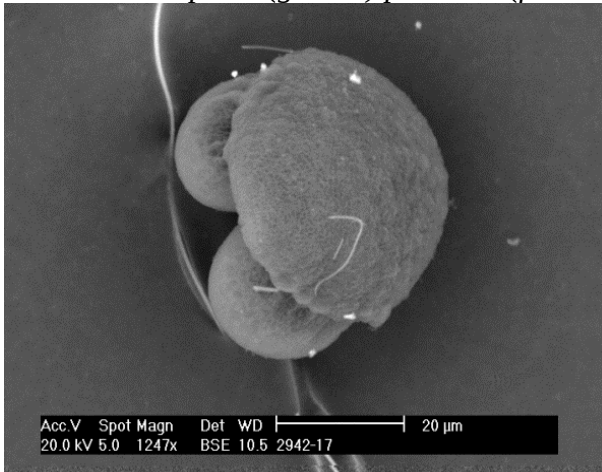




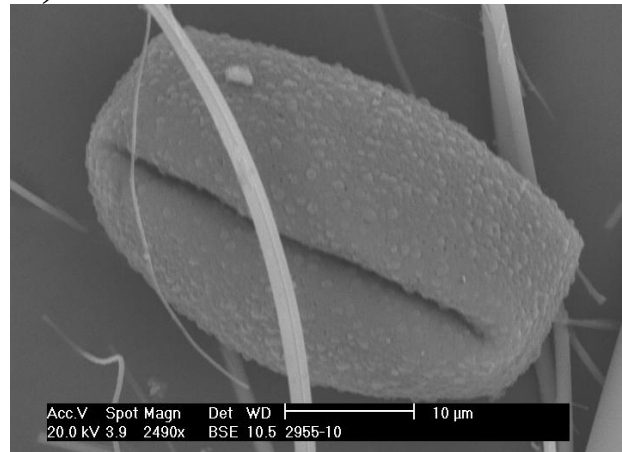
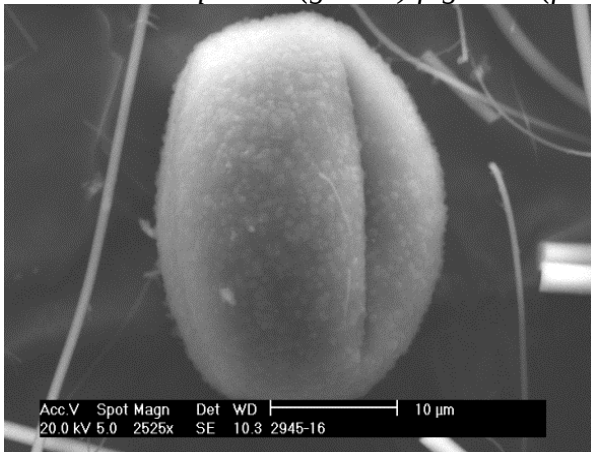
- *Polen: cupressaceae (familia).*

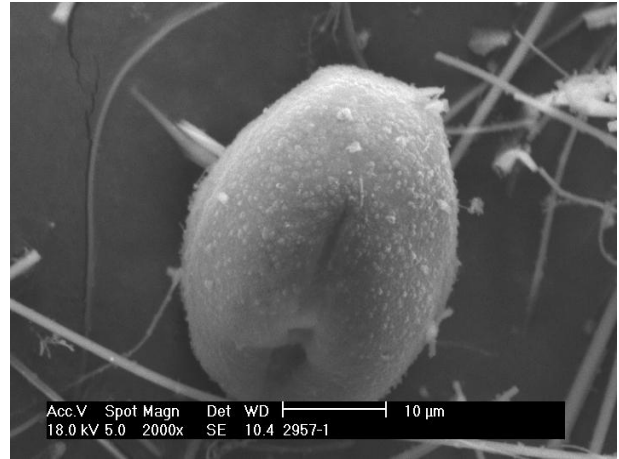
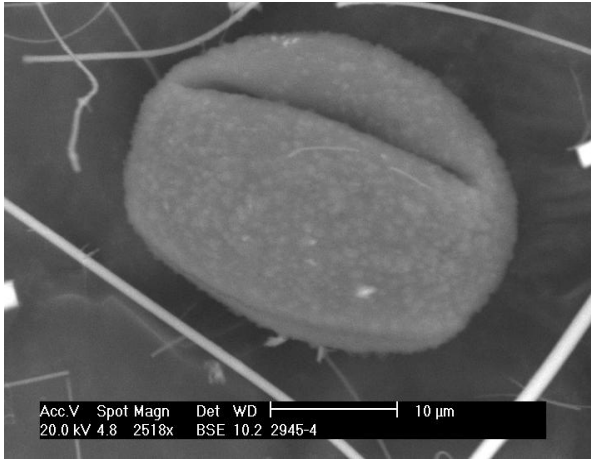


- *Polen: pinus (género) pinaceae (familia).*



- *Polen: quercus (género) fagaceae (familia).*





- *Brochosomas*

