

### **Análisis de Mn, Pb y Ni en Partículas PM<sub>10</sub> en Tampico durante el 2004<sup>1</sup>.**

*Flores-Rangel R.M<sup>1</sup>. , Rodríguez-Espinosa P. F<sup>1</sup>. , Montes de Oca-Valero J.A<sup>1</sup>. y Mugica-Álvarez V<sup>2</sup>.*

*<sup>1</sup>Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada unidad Altamira. Km. 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial. Altamira, Tamps. CP. 89600. Tel-Fax (833) 264 9302 (ext 87523). [rmflores@ipn.mx](mailto:rmflores@ipn.mx)*

*<sup>2</sup>Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco. Av. San Pablo 180 Col. Reynosa 02200 México D.F. Depto. de Química Aplicada. Tel. (55) 53189570. [vma@correo.azc.uam.mx](mailto:vma@correo.azc.uam.mx)*

#### Resumen.

Como seguimiento a los primeros estudios de la calidad del aire en Tampico (determinación de Co, Cr, Cu, Mn, Ni y Pb durante el periodo oct-dic 2003), se determinaron 10 metales (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni, Ti, V, Zn), en el material particulado menor a 10 micrómetros (PM<sub>10</sub>) colectado en el centro de la Ciudad de Tampico durante el 2004. En este trabajo se reportan concentraciones de Pb, Mn y Ni en PM<sub>10</sub> en Tampico durante el primer día de cada mes durante el 2004. Las partículas fueron muestreadas en filtros de cuarzo principalmente y por única ocasión en 12 filtros de fibra de vidrio (jul-sep 2004) de los cuales se reportan 3. El análisis de los metales se llevó a cabo con un espectrómetro de emisión atómica ICP-OES marca Termo Jarrel Ash. La extracción de los metales se llevó a cabo con HNO<sub>3</sub> y HCl de acuerdo a la metodología establecida en el método EPA IO-3.1. Los resultados obtenidos fueron corregidos con material de referencia certificado High Purity. Los reactivos utilizados fueron suprapuros y la cristalería utilizada fue certificada de clase "A". Se correlacionaron parámetros meteorológicos como dirección del viento, velocidad del viento y precipitación con las concentraciones de metales obtenidas para estudiar las posibles fuentes de aportación de metales. A manera de comparación, se llevó a cabo la extracción de los metales con HF y posteriormente, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> para la neutralización. La recuperación de metales en el material de referencia certificado se llevó a cabo satisfactoriamente con 98, 100 y 99 % para Pb, Mn y Ni respectivamente. Mayores extracciones de metales se encontraron cuando se utilizó HF, debido a que permite la disolución completa del filtro. Durante el análisis se encontró que los filtros de fibra de vidrio ocasionan interferencia con el ICP, así que las concentraciones de metales durante este periodo fueron considerablemente mayores a periodos de muestreo con filtros de fibra de cuarzo. Los resultados muestran que el Mn guarda una estrecha relación con el viento en dirección oeste, mientras que el Pb y el Ni presentan una tendencia similar y probablemente se emiten cerca del sitio de muestreo. El Pb se encuentra siempre con concentraciones menores al límite permisible de 1.5 µg/m<sup>3</sup>. Las concentraciones de Pb, Mn y Ni fueron de 0.02, 2.5 y 0.01 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente durante el periodo de muestreo con filtros de fibra de cuarzo.

---

<sup>1</sup> Tesis de maestría en tecnología avanzada

### Introducción

El material particulado  $PM_{10}$  se ha colectado en la ciudad de Tampico desde el 2002, sin embargo el análisis del contenido de esta materia inició en el 2004 con la determinación de Pb, Mn, Cd y Zn en 26 muestras  $PM_{10}$  obtenidas cada 15 días en el periodo comprendido entre mayo-2003 y abr-2004 [Rodríguez, et al (2004)]. Posteriormente, se determinaron ocho metales (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Ti) durante un periodo de tres meses en el 2003 [ Flores, et al (publicación en trámite)]. En este trabajo se presentan las concentraciones de  $PM_{10}$  obtenidas durante 24 hrs. en el centro de la ciudad de Tampico el primer día de cada mes durante el 2004 de acuerdo al calendario internacional establecido por la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (USEPA) y adoptado por México. Se presentan también concentraciones de Pb, Mn y Ni contenidos en  $PM_{10}$  en Tampico durante el 2004. A manera de comparación de técnicas de laboratorio, se llevaron a cabo extracciones de los metales con  $HNO_3$  y  $HCl$  de acuerdo a como lo establece la norma USEPA IO-3.1, así mismo extracciones con  $HF$  y  $H_3BO_3$  para la neutralización. Durante el periodo de muestreo se utilizaron 39 filtros de fibra de cuarzo y 12 filtros de fibra de vidrio (en este trabajo se reportan 9 y 3 respectivamente), lo cual permitió establecer una comparación entre dichos filtros y su posible interferencia con la técnica analítica utilizada (ICP-OES).

### Materiales y Métodos

El sitio de muestreo se encuentra localizado en el centro de la ciudad de Tampico en  $22^{\circ} 13' 09''$  y  $97^{\circ} 51' 29.5''$  (Ver figura 1). Este sitio de muestreo permite observar posibles aportaciones de metales principalmente por vehículos particulares y de transporte colectivo. Pequeñas aportaciones de metales se pueden presentar por industrias que se encuentran ubicadas lejos de este sitio de muestreo al Norte y al Oeste. El material particulado fue colectado con un muestreador marca Wedding and Associates por medio de un cabezal que permite solamente la entrada de partículas menores a 10 micrómetros. Los filtros utilizados para la colección de dichas partículas fueron filtros de cuarzo (ene-jun y oct-dic de 2004) y filtros de fibra de vidrio (jul-sep 2004).

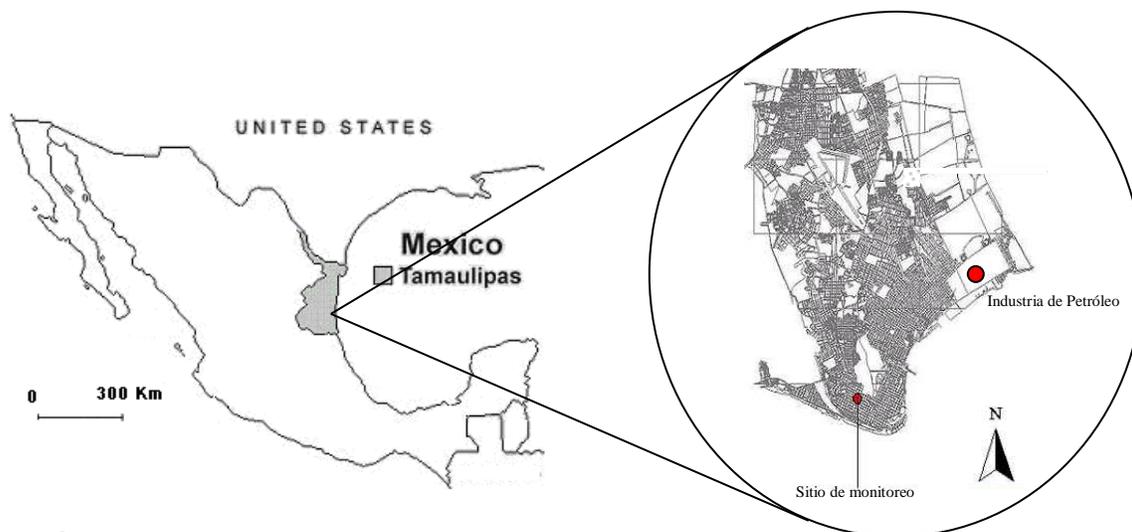


Fig. 1. Sitio de muestreo  $PM_{10}$  en Tampico

Previo a la determinación de metales, se estudió el desempeño del equipo ICP-OES Termo Jarrel Ash. Este estudio consistió en elaborar curvas de calibración con el estándar certificado por un laboratorio secundario de los Estados Unidos, High Purity QCS-19 y determinar por medio de diversos cálculos estadísticos (desviación estándar en las lecturas, coeficiente de variación, etc.), la variación de las emisiones obtenidas por dicho equipo analítico en cada punto de la curva ( $X_n$ ,  $Y_n$ ) y por cada metal en la longitud de onda más probable. Posteriormente se procedió a evaluar la extracción de metales por medio del material de referencia certificado High Purity QC-TMFM-A, de tal manera que se obtuviera una recuperación entre 85-115%. Dicho material de referencia certificado consiste en filtros de celulosa con concentración de metales conocida. La extracción de metales se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento EPA IO-3.1 con materiales y reactivos de alta pureza (HCl y HNO<sub>3</sub>). Posteriormente y a manera de comparación metodológica se llevó a cabo la extracción de metales con HF en 5 filtros y su neutralización con H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> para evitar daños al ICP. La corrección de las concentraciones de metales se llevó a cabo con la determinación de un coeficiente de trazabilidad [Navarrete, (2004)], el cual se obtuvo relacionando la concentración del material de referencia en el certificado y la concentración en el material de referencia obtenida después del proceso de extracción [Ver Ec. (1)].

$$\text{Coeficiente de Trazabilidad} = \frac{\text{Concentración del estándar certificada}}{\text{Concentración del estándar obtenida}} \dots (1)$$

Fuente: Dr. Navarrete López (2004).

Datos meteorológicos horarios obtenidos de la Comisión Nacional de Agua (CNA) fueron utilizados para observar variaciones en las concentraciones de PM<sub>10</sub> y metales, de tal manera que pudieran asociarse con posibles fuentes de emisión.

#### Resultados y discusión

Datos de concentraciones PM<sub>10</sub> obtenidas en la ciudad de Tampico durante el periodo 2004 se presentan en la tabla 1. De igual manera se mencionan velocidad, dirección del viento y precipitación asociados a los días de estudio. Estos resultados muestran que las concentraciones diarias de PM<sub>10</sub> en Tampico durante los días de estudio en el 2004, fueron menores a 50 µg/m<sup>3</sup>, así que la norma oficial mexicana NOM-025-SSA-1993 que establece una concentración máxima de 150 µg/m<sup>3</sup> en promedio diario, nunca fue rebasada durante este periodo de estudio.

El análisis de los datos meteorológicos proporcionados por la CNA permitió observar patrones de vientos dominantes durante los días de muestreo en el 2004. Así por ejemplo, vientos provenientes del N y NE se presentan en Ene-Mzo; vientos del SE se observan en Abr-Sep y vientos provenientes del O se presentan principalmente en Sep-Dic. Sin embargo, condiciones de N y ESE por las tardes se presentan regularmente a lo largo del año.

La variación de las partículas PM<sub>10</sub> con los patrones meteorológicos ha sido ampliamente estudiada en diversos trabajos [Correa-García (2004); Wawrós, et al (2003); Kumar, et al (2000)]. Así por ejemplo, bajas concentraciones de PM<sub>10</sub> se esperan durante periodos húmedos y con altas

velocidades de viento [Miranda, et al (2005); Thomas and Morawska (2002)], y altas concentraciones se esperan durante periodos de calma [Thomas and Morawska (2002)]. Sin embargo, otros estudios demuestran que concentraciones de PM<sub>10</sub> y metales no disminuyen en temporadas de lluvia (Mugica, et al (2002)). Nuestros resultados, no muestran variaciones considerables durante periodos de lluvia o altas velocidades de viento. Así que bajas concentraciones de PM<sub>10</sub> pueden observarse durante periodos secos o húmedos (ver Tabla 1, Ene-2 y May-1), o bien durante periodos de calma (ver Tabla 1, Sep-4 y Dic-3).

Un análisis detallado sobre la distribución de PM<sub>10</sub> durante 24 hrs. y su correlación con los parámetros meteorológicos asociados al día de muestreo, sería necesario para entender el rol que tienen dichos parámetros con la variación de las partículas PM<sub>10</sub>. Tal como lo menciona la literatura [Thomas and Morawska (2002)], la dirección del viento es muy importante para entender el rol que tienen dichos parámetros con la variación de las partículas PM<sub>10</sub>.

Tabla 1. Concentración de PM<sub>10</sub> y condiciones meteorológicas en Tampico durante el 2004

Día de muestreo 2004	PM <sub>10</sub> <sup>2</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	CNA		
		Dirección Viento	Velocidad Viento (m/s)	Precipitación (mm)
Ene 2	25	SW, ESE, C	0.5	0
Feb 1	25	WSW, SSW, SE	1.15	0
Mar 2	31	ESE, S	1.9	0
Abr 1	19	C, E, ESE	1.21	0
May 1	20	E, ESE, N	6.1	12.3
Jun 6	18	C, ESE, ENE	1.1	0
Jul 6	15	ESE, C	1.95	12
Ago 5	28	ESE, E	1.5	0
Sep 4	12	C, ESE, SW	1.6	0
Oct 4	27	WSW, WNW, NE	2.5	71.3
Nov 3	22	NNE, NNW, NE	2	2.4
Dic 3	35	C, NW, ENE	0.65	0.1

Concentraciones de Pb, Mn y Ni contenidos en muestras PM<sub>10</sub> en Tampico y asociados a los datos observados en la Tabla 1, se presentan en la Fig 1. De manera general, las concentraciones de Pb nunca excedieron el límite máximo permisible de 1.5 µg/m<sup>3</sup> establecido en la norma NOM-026-SSA-1993, sin embargo, concentraciones de aprox. 0.1 µg/m<sup>3</sup> se obtuvieron durante el periodo Jul-Sep en el cual se utilizaron filtros de fibra de vidrio para la colección de partículas PM<sub>10</sub>. Estudios anteriores [Rodríguez, et al (2004) y Flores, et al (publicación en trámite)], muestran

<sup>2</sup> Las concentraciones PM<sub>10</sub> fueron proporcionadas por el Laboratorio Ambiental de la Secretaría de Obras Públicas Desarrollo Urbano y Ecología (SOPDUE) del Gobierno del Estado de Tamaulipas.

concentraciones de Pb < 0.04  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . En este trabajo, las concentraciones de dicho metal durante periodos de muestreo con filtros de fibra de cuarzo fueron menores a 0.02  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

El Pb, Ni y Mn presentaron concentraciones mayores durante el periodo de estudio con filtros de fibra de vidrio ya que durante el análisis en el ICP se observaron curvas que no presentaron la estructura esperada, por lo cual dichas concentraciones se rechazaron.

Las concentraciones máximas del Ni observadas fueron de aproximadamente 0.01  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Por otro lado, el Mn mostró concentraciones mínimas de aproximadamente 0.02  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y máximas de hasta 2.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  durante los meses ene-feb y oct-dic, periodo en el cual las condiciones de viento predominantes son del oeste, lo cual indica que dicho metal se encuentra asociado a actividades industriales ubicadas en esa dirección y cuyas emisiones pueden ser fijas o intermitentes, sin embargo solo es posible captarlas cuando las condiciones de viento favorecen la procedencia antes mencionada.

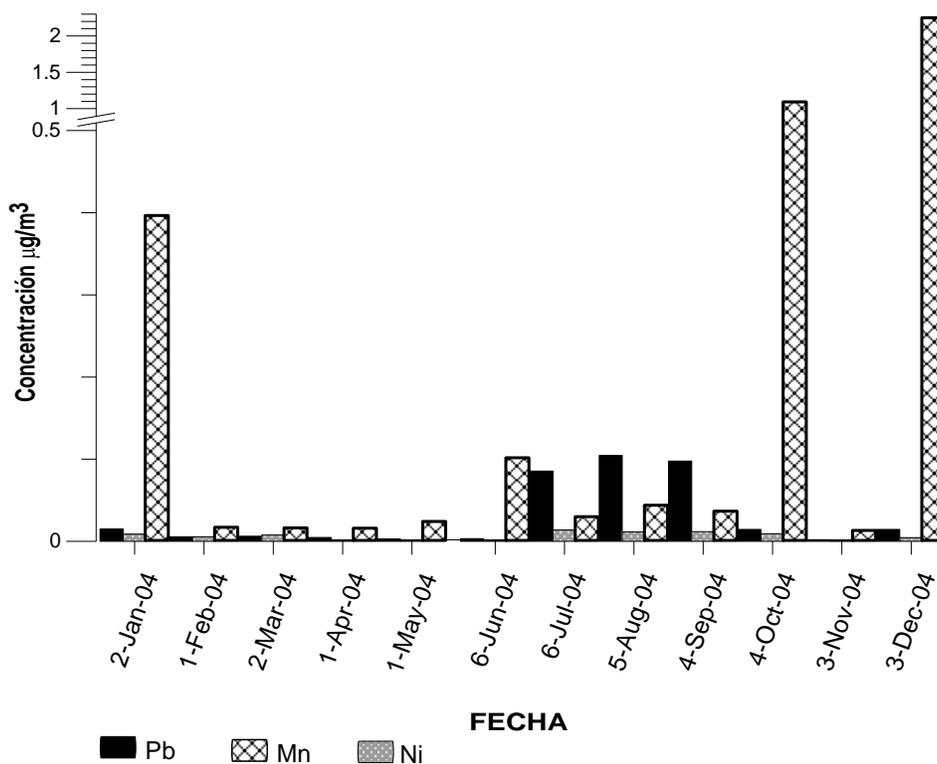


Fig. 1. Contenido de Pb, Mn y Ni en  $\text{PM}_{10}$  en Tampico durante el 2004<sup>3</sup>

Nota: Los filtros de fibra de vidrio corresponden a los días de muestreo 6-Jul, 5-Ago y 4-Sep de 2004

<sup>3</sup> Las concentraciones de metales representan el promedio diario registrado el primer día de muestreo de cada mes del año 2004.

### Conclusiones

En este trabajo se llevó a cabo el análisis metales contenidos en PM<sub>10</sub> en muestras obtenidas cada seis días en 39 filtros de fibra de cuarzo y 12 filtros de fibra de vidrio durante el 2004 en la ciudad de Tampico. Las concentraciones de PM<sub>10</sub> durante el periodo de estudio siempre fueron menores a 50 µg/m<sup>3</sup> y no sobrepasan el límite establecido de 150 µg/m<sup>3</sup>. En este trabajo no se encontró una relación directa entre variaciones de PM<sub>10</sub> y parámetros de dirección, velocidad del viento y precipitación. Durante el periodo de estudio, se observaron interferencias en el ICP-OES con filtros de fibra de vidrio en la determinación de metales. Dado lo anterior, se obtuvieron concentraciones mayores de Pb, Ni y Mn en filtros de fibra de vidrio. Durante el periodo de estudio con filtros de fibra de cuarzo, las concentraciones máximas observadas de Pb, Ni y Mn fueron de 0.028, 0.015 y 2.23 µg/m<sup>3</sup> respectivamente. Se recomienda realizar un estudio de la variación de PM<sub>10</sub> en 24 hrs. para observar la relación directa que tienen los parámetros meteorológicos con dicha variación.

### Bibliografía.

- Barfoot, K.M., Vargas-Aburto, C., MacArthur, J.D., Jaidar, A., and Garcia-Santibanez, F., 1984: *Multi-elemental measurements of air particulate pollution at a site in Mexico city.* *Atm.Env.* 18 (2), 467-471.
- Chen, S.J., Hsieh, L.T., Tsai, C.C., and Fang, G.C., 2003: *Characterization of atmospheric PM<sub>10</sub> and related Chemical species in Southern Taiwan during the episode days.* *Chemosphere.* 53, 29-41.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Ashbaugh, L.L., and Magliano, K.L., 2003: *Similarities and Differences in PM<sub>10</sub> chemical source profiles for geological dust from the San Joaquin Valley, California.* *Atm.Env.* 37, 1317-1340.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Edgerton, S.A., and Vega, E., 2002: *Chemical composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in Mexico City during winter 1997.* *Sci.Tot.Env.* 287, 177-201.
- Fang, G.C., Chang, C. N., Wu, Y. S., Fu, P. P., Yang, D. G., and Chu, C. C., 1999: *Characterization of chemical species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in suburban and rural sites of central Taiwan.* *Sci. Tot. Env.* 234, 203-212.
- Ho, K. F., Lee, S. C., Chan, C. K., Yu, J. C., Chow, J.C., and Yao, X.H., 2003: *Characterization of chemical species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Hong Kong.* *Atm. Env.* 37, 31-39.
- Marcazzan, G. M., Vaccaro, S., Valli, G., and Vecchi, R., 2001: *Characterisation of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particulate matter in the ambient air of Milan (Italy).* *Atm. Env.* 35, 4639-4650.
- Marquez, C., de la Rosa, D.A., Hernandez, S., Martinez, A., Volke-Sepulveda, T., Solórzano, G., and Cardenas, B., 2004: *Total Gaseous Measurements at four sites of the Mexico City Metropolitan Area during a short period of time,* Centro Nacional de Investigacion y Capacitacion Ambiental, paper number: 226. Instituto Nacional de Ecologia, Mexico.
- Miranda, J., Zepeda, F., and Galindo, I., 2004. *The possible influence of volcanic emissions on atmospheric aerosols in the city of Colima, Mexico.* *Env. Pollution.* 127 , 271-9
- Miranda, J., Cahill, T.A., Morales, J.R., Aldape, J., Flores, J., and Diaz, R.V., 1994: *Determination of elemental concentrations in Atmospheric aerosols in Mexico city using Proton*

*Induced X-Ray Emission, Proton Elastic Scattering and Laser Absorption, Atm. Env. 28, 1352-2310.*

- Mugica, V., Maubert, M., Torres, M., Muñoz, J., and Rico, E., 2002: *Temporal and Spatial Variation of metal content in TSP and PM<sub>10</sub> in Mexico city during 1996-1998*, J. Aerosol sci. 33, 91-102.
- Okuda, T., Kato, J., Mori, J., Tenmoku, M., Suda, Y., Tanaka, S., He, K., Ma, Y., Yang, F., Yu, X., Duan, F., and Lei, Yu., 2004: *Daily concentrations of trace metals in aerosols in Beijing, China, determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation analysis, and source identification aerosols*. 330, 145-158.
- Thomas, S., and Morawska, L., 2002: *Size-selected particles in an urban atmosphere of Brisbane, Australia*, Atm. Env. 36, 4277-4288
- USEPA, 1999a: *Method IO-2.1*. Compendium of methods for Inorganic Air Pollutants, Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency, OHIO.
- USEPA, 1999b: *Method IO-3.1*. Compendium of methods for Inorganic Air Pollutants, Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency, OHIO.
- Wawrós, A., Talik, E., Zelechower, M., Pastuszka, J.S., Skrzypek, D., and Ujma, Z., 2003: *Seasonal Variation in the Chemical Composition and Morphology of Aerosol Particles in the Centre of Katowice, Poland*, Polish Env. Studies. 12, 619-629.
- WHO, 2000: *Air Quality Guidelines-Second edition*. Regional Office for Europe, World Human Organization, Copenhagen, Denmark.