



Universidad Autónoma Metropolitana

Dr. José Lema Labadie
Rector General

Mtro. Javier Melgoza Valdivia
Secretario General

UNIDAD IZTAPALAPA

Dr. Oscar Monroy Hermosillo
Rector

M en C. Roberto Torres-Orozco Bermeo
Secretario

Dra. Verónica Medina Bañuelos
Director de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Dr. Carlos Vázquez Salinas
Coordinador de Extensión Universitaria

Ma. del Rosario Hoyos Alea
Jefa de la sección de Producción Editorial

Primera Impresión: Abril 2007

© UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina
Iztapalapa, 09340, México, D.F.

ISBN: 978-970-31-0785-8
Impreso y hecho en México / Printed in México



Universidad Autónoma Metropolitana

VI Simposio de Contaminación Atmosférica

17, 18 y 19 de Abril de 2007

En el recinto oficial de EL COLEGIO NACIONAL

**Luis González Obregón No 23
Centro Histórico, 06020
México D. F.**

Evaluación del contenido de metales en PM₁₀ en Tampico, Tamaulipas en 2004

R. M Flores-Rangel, , P.F Rodríguez-Espinosa, J.A. Montes de Oca-Valero

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada. IPN. Carretera
Tampico-Puerto Industrial Km. 14.5 Altamira, Tamps., México. Tel. (833) 264-9302.
rmflores@ipn.mx

V. Mugica-Alvarez, M. E. Ortiz-RomeroVargas.

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco. Av. San Pablo 180 Col.
Reynosa 02200 México D.F. Depto. de Química Aplicada. Tel. (55) 5318-9570.
vma@correo.azc.uam.mx

1. INTRODUCCIÓN.

El estudio y caracterización de las partículas suspendidas en el aire en la República Mexicana, se ha llevado a cabo predominantemente en la ciudad de México (Chow *et al*, 2002; Mugica *et al*, 2002; Diaz *et al*, 2002; Barfoot *et al*, 1984) y en algunos municipios como Hidalgo (Aldape *et al.*, 1999a), Colima (Miranda *et al.*, 2004) y Monterrey (Aldape *et al.*, 1999b). Debido a los efectos que provocan en el medio ambiente y en el ser humano, es necesario realizar el estudio de estas partículas en zonas urbanas e industriales de todo el país.

Específicamente, el estado de Tamaulipas se encuentra ubicado al Noreste de la República Mexicana, frontera de los Estados Unidos. Colinda al Este con el Golfo de México, al Sur con el estado de Veracruz y al Oeste con el estado de San Luís Potosí. Tamaulipas está dividido en 43 municipios, donde los más importantes por su actividad industrial y el tamaño de la población son los que se encuentran en la frontera con Estados Unidos (Reynosa, Matamoros y Nuevo Laredo), en el Sur de Tamaulipas (Tampico, Madero y Altamira) y los municipios de Ciudad Victoria y Ciudad Mante. Dicho estado, cuenta con una red estatal de monitoreo atmosférico (REMA).

La REMA, tiene como objetivo fundamental monitorear la calidad del aire con el criterio de PM₁₀ en el aire ambiente. Actualmente dicha red cuenta con 20 equipos PM₁₀ de alto volumen ubicados en las ciudades de Nuevo Laredo, Reynosa, Matamoros, Cd. Victoria, Cd. Mante, Cd. Madero, Tampico y Altamira.

En la ciudad de Tampico, se ha llevado a cabo el monitoreo de las partículas PM₁₀ desde el 2002. En noviembre de 2004 se inició el estudio de metales con la determinación de Pb, Mn, Cd y Zn en 26 muestras distribuidas cada 15 días durante el periodo Mayo de 2003 a Abril de 2004 (Rodríguez-Espinosa *et al.*, 2004). Posteriormente, se determinaron los metales Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Ti en 12 muestras obtenidas cada seis días durante el periodo Oct-Dic de 2003 (Flores *et al.*, sometido a publicación). De igual forma estudios de las fases cristalinas que componen el material suspendido en el aire y de las calles sin pavimento en la Ciudad de Reynosa Tamaulipas (Rodríguez-Espinosa *et al.*, 2005).

Con la finalidad de realizar un estudio sistemático sobre la presencia de PM₁₀ y metales en la zona urbana de la Ciudad de Tampico y establecer una metodología adecuada que utilice estándares certificados y análisis del desempeño del equipo analítico, se llevó a cabo este trabajo, donde principalmente se utilizó un espectrómetro de emisión óptica acoplado por plasma (ICP-AES) para determinar la concentración de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni, Ti, V, Zn en 49 muestras PM₁₀, obtenidas en Tampico cada seis días durante el año 2004. La técnica de espectrometría de emisión de energía acoplada a un microscopio electrónico de barrido se utilizó para obtener la morfología, el tamaño y la composición elemental de partículas individuales contenidas en filtros de fibra de cuarzo y filtros de fibra de vidrio.

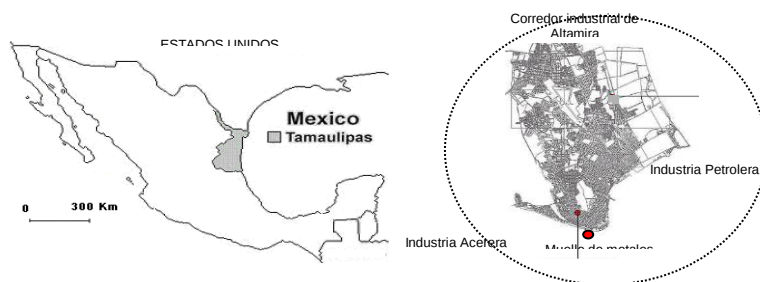
Todos los reactivos y el material de laboratorio utilizados para la extracción de metales y elaboración de curvas de calibración fueron certificados y de Clase “A”. De igual manera, previo a la determinación de los metales, se llevó a cabo el análisis del desempeño del equipo con la elaboración de las Pruebas Iniciales de Desempeño (PID). Finalmente, los resultados fueron corregidos con un Material de Referencia Certificado (MRC) marca High Purity.

2. DESARROLLO

Descripción del Sitio de Muestreo

El sitio de muestreo se encuentra localizado en el centro de la Ciudad de Tampico, una zona urbana cuya actividad principal consiste en la pesca y el comercio. La ciudad de Tampico se encuentra localizada en el Sureste del estado de Tamaulipas, en 22° 16' 00" latitud norte y 97° 47' 00" longitud oeste en la llanura costera. Colinda al Norte con la Ciudad de Altamira, al Sur con el Río Pánuco, al Este con Golfo de México y al Oeste con el Estado de Veracruz. Tampico presenta un parque vehicular de cerca de 180,000 vehículos por día (SEDESOL, 1997). El sitio de muestreo se presenta en la figura 1.

En esta zona, el tráfico vehicular generalmente consiste de automóviles particulares y transporte público. El sitio colinda en tres direcciones con casas habitación y al oeste con un parque público que consiste en canchas de futbol y básquetbol. Los Vientos dominantes anuales se presentan del este; en otoño e invierno se presentan vientos del norte y en las siguientes épocas del año, los vientos varían de sur a norte. El clima predominante es del tipo tropical sub-húmedo, cálido y extremoso. La temperatura anual promedio es de 24°C, la temperatura máxima promedio es de 36.8°C y la temperatura mínima promedio de 9.7°C. La precipitación anual varía de 788.6 a 1044.10 mm³. El mes que presenta más precipitación es julio, con aproximadamente 1000 mm³. (SMN¹, 2006)



¹ Servicio Meteorológico Nacional

Fig. 1. Sitio de muestreo de partículas PM₁₀ en la ciudad de Tampico, Tamaulipas.

Colección de Partículas

Las partículas menores o iguales a 10 µm, PM₁₀, se colectaron durante 24 horas en la Ciudad de Tampico, Tamaulipas una vez cada seis días durante el 2004 utilizando un Muestreador de Alto volumen marca Wedding and Associates de acuerdo al programa internacional de muestreo establecido por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA). El flujo volumétrico de muestreo estuvo comprendido entre 1.13 y 1.4 m³min⁻¹ de acuerdo a lo establecido en la legislación. Se obtuvieron 39 muestras con filtros de fibra de cuarzo y 12 muestras con filtros de fibra de vidrio. Los filtros colectados fueron puestos en un cuarto con temperatura y humedad controlada antes y después del muestreo para llevar a peso constante².



Extracción de Metales en Muestras PM₁₀ con HCl y HNO₃

Para determinar los metales contenidos en muestras PM₁₀, los filtros se cortaron en secciones de 1 x 8 pulgadas de longitud en los de 39 filtros de fibra de cuarzo y 12 filtros de fibra de vidrio. Dichas secciones fueron digeridas en el microondas O.I. Analytical modelo 7295 con el programa establecido en el Método EPA IO-3.1 (60% de potencia durante 23 min y 0% durante 20 min) con ácidos nítrico y clorhídrico suprapuros (agua regia); para llevar a cabo el proceso de digestión se utilizó material volumétrico certificado y agua desionizada. Después de la digestión, las soluciones fueron agitadas durante 2 a 3 minutos para completar la extracción de metales, posteriormente fueron filtradas con membranas de nylon de 0.45 µm marca Millipore y colocadas en frascos de Nalgene.

Análisis Químico con ICP-AES

Después de realizar la extracción de metales en las muestras PM₁₀, se llevó a cabo la determinación de los metales Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni, Ti, V y Zn en 51 muestras PM₁₀ obtenidas en la ciudad de Tampico utilizando el equipo ICP-AES Atom Advantage Termo Jarrel Ash. Para tal efecto, se construyeron curvas de calibración con el estándar secundario de los Estados Unidos High Purity QCS-19 de 100 ppm. Las longitudes de onda utilizadas para determinar cada metal se seleccionaron de acuerdo a las recomendaciones de métodos normalizados para evitar interferencias con otros elementos. Dichas longitudes de onda fueron Cd (226.502 nm), Cr (267.716 nm), Cu (324.754 nm), Fe (239.562 nm), Mn (257.610), Ni (231.604 nm), Pb (220.353 nm), Ti (334.941 nm), V (292.464 nm), y Zn (206.200 nm).

Microscopia Electrónica de Barrido

Algunas muestras de filtros PM₁₀ fueron analizadas en el MEB-EDS Jeol JSM 6300 combinado con un espectrómetro de dispersión de electrones (MEB-EDS). Los filtros muestra fueron recubiertos en vacío con una película delgada de Au-Pd de manera que se pudieran disipar las cargas eléctricas durante la observación y microanálisis en el MEB-EDS. El análisis por MEB permitió determinar la morfología y tamaño de las partículas contenidas en los filtros de cuarzo. Adicionalmente, mediante el uso de un Espectrómetro

² Los cálculos necesarios para obtener la concentración de las partículas PM₁₀, así como el cuarto de estabilización y el material necesario para el muestreo fueron proporcionados por el Laboratorio Ambiental del gobierno del Estado de Tamaulipas. Cd. Victoria, Tamaulipas.

de Dispersión de Energía (EDS), se pudo determinar la composición elemental de las partículas y los metales contenidos en las mismas.

3. RESULTADOS

La figura 2 muestra las concentraciones de PM_{10} , las cuales fueron proporcionadas por la SOPDUE del gobierno del Estado de Tamaulipas. Dichas concentraciones no sobrepasaron la norma de $120 \mu g m^{-3}$ al ser menores a $50 \mu g m^{-3}$ durante el periodo de estudio. Las mayores concentraciones se observaron durante enero y diciembre posiblemente debido a las condiciones de estabilidad en la atmósfera que prevalecen durante esos meses debido a bajas velocidades del viento. Por otro lado, las menores concentraciones se observaron durante junio y julio posiblemente debido a que durante esos meses la dirección del viento proviene del ESE, donde no se encuentra ubicada una importante fuente de emisión de partículas. La figura 3 muestra los vientos predominantes en Tampico durante el 2004, los cuales son del N y ESE y algunas contribuciones del NE y del O. Las posibles fuentes de emisión de partículas y metales en Tampico son al N un corredor industrial, al NE una industria de refinación del petróleo y al O una industria que genera aleaciones de hierromanganeso, así mismo se pueden considerar, la continua resuspensión de los polvos y las emisiones vehiculares.

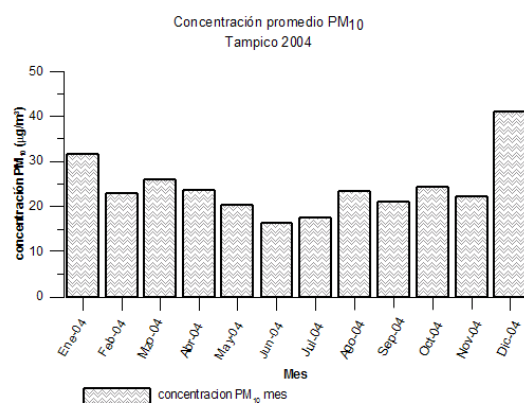


Figura 2. Concentración media mensual de PM_{10} en Tampico 2004

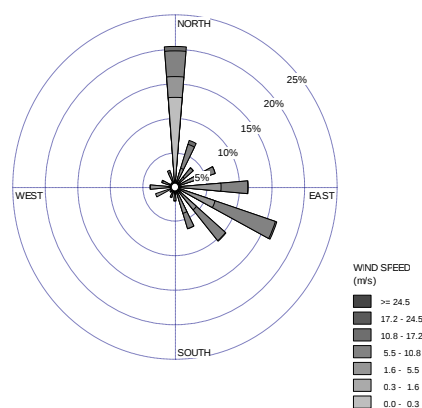


Figura 3. Rosa de vientos para Tampico 2004, con vientos predominantes del N, ESE y algunas contribuciones del NE y O.

Las figuras 4 y 5 muestran las concentraciones de los metales determinados en PM_{10} en Tampico durante el 2004. De manera general, las concentraciones de los metales Cd, Cr, Pb, Ni, Ti, V y Zn fueron menores a $0.04 \mu g m^{-3}$. El Cu presentó las mayores concentraciones de 0.13 y $0.06 \mu g m^{-3}$ en enero y diciembre respectivamente, el Mn presentó las mayores concentraciones en diciembre con $1.26 \mu g m^{-3}$ y el Fe es el elemento mas abundante debido a que se encuentra relacionado a fuentes geológicas.

Una comparación de estos resultados con trabajos realizados en zonas urbanas e industriales de México y el mundo permitió observar que las concentraciones de los metales en la zona urbana de Tampico son menores, con excepción del Mn que se encuentra comparado con resultados de una zona industrial en México. Las bajas concentraciones de metales encontradas en Tampico se deben probablemente a la ubicación de la ciudad de Tampico en una zona costera y a la constante dispersión de los metales ocasionada por el viento.

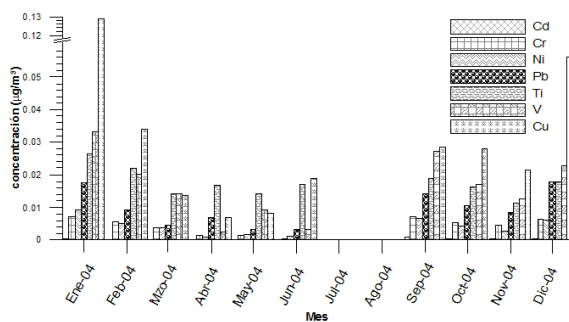


Figura 4. Concentración de Cd, Cr, Ni, Pb, Ti, V y Cu en PM₁₀ en Tampico, 2004

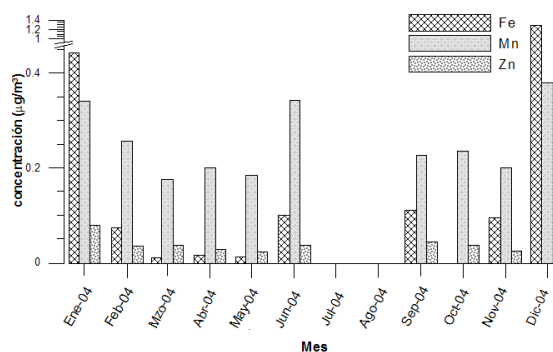


Figura 5. Concentración de Fe, Mn, y Zn en PM₁₀ en Tampico, 2004

El análisis de la dirección del viento con las concentraciones de metales permitió sugerir la posible procedencia de los metales. Debido a que los metales Cd y Cr se encuentran asociados a emisiones de industrias (Mugica *et al.*, 2002), se sugiere que estos metales pueden provenir del N donde se encuentra ubicado un corredor industrial. Los metales Fe y Ti se encuentran asociados predominantemente a fuentes geológicas (Miranda *et al.*, 2005; Miranda *et al.*, 2004 y Thomas y Morawska *et al.*, 2002) y se sugiere que pueden provenir de la continua resuspensión de los Polvos. Por otro lado, los metales V, Ni y parte de Pb y Zn pueden provenir de la combustión de aceites o bien de una industria de refinación del petróleo (Miranda *et al.*, 2005; Chow *et al.*, 2004 y Thomas y Morawska *et al.*, 2002) ubicada al NE del sitio de monitoreo y otra parte del Pb y Zn puede provenir de emisiones de vehículos (Mugica *et al.*, 2002). Por otro lado, los metales Cu-Zn se pueden encontrar asociados a industrias de galvanizado o bien a emisiones de incineradores (Karar *et al.*, 2006; Thomas y Morawska *et al.*, 2002) que pueden ocurrir en el corredor industrial al N del sitio de monitoreo.

Las figuras 6 y 7 muestran las micrografías y espectros de partículas observadas en los filtros PM₁₀ de Tampico. En la figura 6 se observa una partícula esférica con superficie porosa rica en C y S que contiene O y transporta V y Ni probablemente de emisiones de una industria de refinación del petróleo. La figura 7 muestra una partícula esférica con superficie lisa rica en C y O proveniente la de combustión de carbón mineral (Umbría *et al.*, 2004). También se observaron partículas irregulares procedentes de fuentes naturales debido a que se encuentran compuestas por elementos naturales como Na, K, Ca, Mg, Fe y Ti y conglomerados de partículas con diversos elementos y metales en su composición.

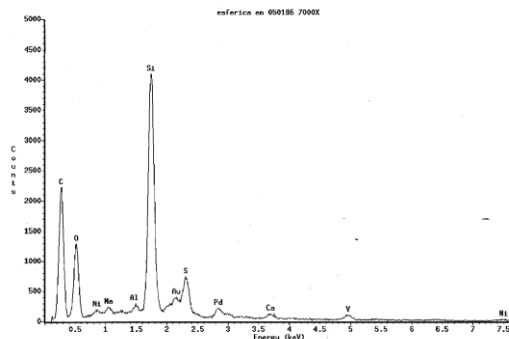
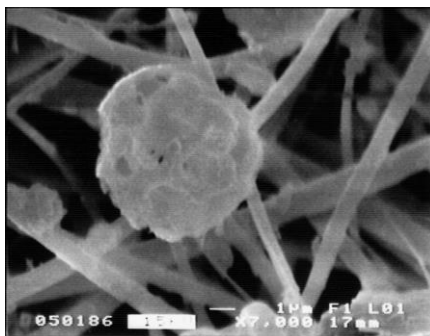


Figura 6. Partícula esférica porosa rica en C, S y O con V y Ni

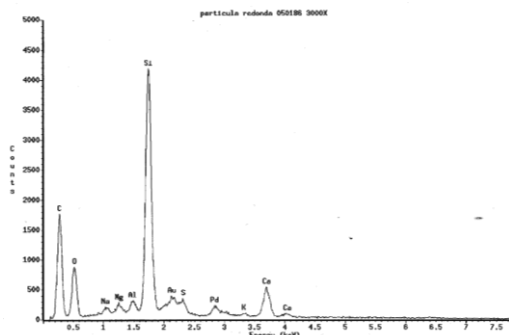
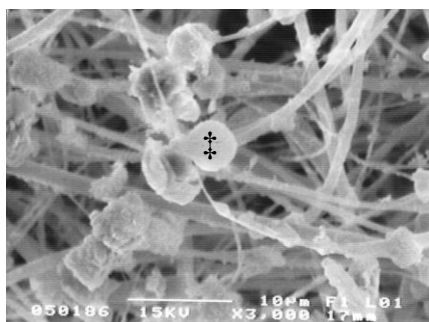


Figura 7. Partícula esférica con superficie lisa proveniente de la combustión.

4. CONCLUSIONES

Para llevar a cabo este programa de trabajo, se colectaron partículas con diámetro menor a 10 μm en 39 filtros de fibra de cuarzo y 12 filtros de fibra de vidrio cada seis días durante 24 horas en un sitio urbano de la ciudad de Tampico. Los resultados muestran que las concentraciones de PM_{10} estuvieron comprendidas en el intervalo de 12 a 47 μgm^{-3} y no fueron mayores a la norma de 120 μgm^{-3} en 24 horas durante el periodo de estudio. De igual manera, las concentraciones de Pb no sobrepasaron la norma de 1.5 μgm^{-3} . Las mayores concentraciones de Pb fueron de 0.04 μgm^{-3} . Las concentraciones más altas se observaron para el Fe y Mn con concentraciones de 0.24 y 0.21 μgm^{-3} en promedio, respectivamente. Las concentraciones promedio observadas para el Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti, V y Zn fueron menores a 0.04 μgm^{-3} . En general, las concentraciones más altas de todos los metales se presentaron en el mes de diciembre y las concentraciones más bajas en mayo, sin embargo, con excepción del Mn que se encuentra en concentraciones comparables a las reportadas en zonas industriales, las concentraciones de todos los demás metales analizados son, en general, menores que los encontrados en otras zonas urbanas e industriales de México y de otros países.

Las fotografías obtenidas con el MEB-EDS permitieron observar partículas esféricas porosas ricas en V y Ni, de igual manera, se observaron partículas esféricas con superficies lisas ricas en C y O y partículas naturales ricas en Fe, Ti, Al, Ca, Mg, K y Na.

REFERENCIAS

- Aldape, F.; Hernandez-Mendez, B.; Flores M., J., 1999a: *Manganese survey in airborne particulate matter from a mining area at Hidalgo State, Mexico*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B: 150, (1-4), 363-369.
- Aldape, F., Flores, J., Diaz, R.V., Hernandez-Mendez, B., Montoya, J.M., Blanco, E.E., Fuentes, A.F., and Torres-Martinez, M., 1999b: *PIXE analysis of airborne particulate matter from Monterrey, Mexico. A first survey*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section B. 150, (1-4), 439-444.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Huhns, H., Etyemezian, V., Lowenthal, D.H., Crow, D., Kohl, S.D., Engelbrecht, J.P., and Green, M.C., 2004: *Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study*. Chemosphere. 54, 185-208.
- Flores-Rangel, R.M., Rodriguez-Espinosa, P.F., Montes de Oca-Valero, J.A., Navarrete-Lopez, M., and Dorantes-Rosales, H.J., 2006: *Heavy metal determination in PM₁₀ in Tampico during October-December 2003*. Altamira, Tamaulipas. Septiembre de 2006.
- Karar, K., Gupta, A.K., Kumar, A., and Biswas, A.K., 2006: *Characterization and identification of the sources of Chromium, Zinc, Lead, Cadmium, Nickel, Manganese and Iron in PM₁₀ particulates at the two sites of Kolkata, India*. Environmental. Monitoring and Assessment. 120, 347-360.
- Miranda, J., Barrera, V.A., Espinosa, A.A., Galindo, O. S., and Meinguer, J., 2005: *PIXE analysis of atmospheric aerosols in Mexico City*. X-Ray Spectrom. 34, 315-319.
- 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
- Mugica, V., Maubert, M., Torres, M., Muñoz, J., and Rico, E., 2002: *Temporal and Spatial Variation of metal content in TSP and PM₁₀ in Mexico city during 1996-1998*, J. Aerosol sci. 33, 91-102.
- Rodríguez-Espinosa P.F., J.A. Montes de Oca Valero y R.M. Flores Rangel (2005) *“Estudio Técnico Justificativo para Disminuir los Efectos Nocivos Derivados del Material Particulado en Suspensión (PM₁₀), en la Cuenca Atmosférica de la Ciudad de Reynosa, Tamaulipas”*, Informe Final, Informe IPN-CICATA-UA/GIADS/P01-PFRE 17 p;
- Rodríguez-Espinosa P.F., R.M. Flores Rangel y A. Hernández Hernández (2004) *“Determinación de Metales Pesados en Material Particulado del Aire en la Ciudad de Tampico, Tamaulipas”*, Informe Final, Informe IPN-CICATA-UA/GIADS/F01-PFRE, 17 p;
- SEDESOL, 1997. *Estudio integral de vialidad y transporte urbano de la Zona conurbada de Tampico, Tamaulipas*
<http://www.sedesol.gob.mx/subsecretarias/desarrollourbano/sancho/documentos/Inf%20Inicio.doc>
- SMN, 2006. http://www.puertodetampico.com.mx/new_site/clima.html
- Thomas, S., and Morawska, L., 2002: *Size-selected particles in an urban atmosphere of Brisbane, Australia*, Atm. Env. 36, 4277-4288
- Umbría, A., Galán, M., Muñoz, M.J., and Martín R., 2004: *Characterization of atmospheric particles: analysis of particles in the Campo de Gibraltar*. Atmósfera. 191-206.