

Caracterización Quimiométrica del Material Particulado Suspendido en Zonas Impactadas en el Área Metropolitana de Monterrey

J. M. Alfaro-Barbosa* y D. I. Barajas-Herrera

Laboratorio de Química Analítica Ambiental, Facultad de Ciencias Químicas, DES.

Universidad Autónoma de Nuevo León, Apartado Postal 1864 Monterrey, Nuevo León, México. Teléfono 01 8220 4900 Ext. 3461

Quimiométric characterization of Suspended Particulate Matter in Impacted Zones in the metropolitan area of Monterrey

Abstract

In this paper we have applied the chemometrical characterization of polluted matter particulate. In this work, we took some samples from the Metropolitan Área of Monterrey, the metals analyzed were: Cd, Cu, Cr, Fe, Pb, Mg, Mn, K and Zn, the sample were digested by microwave and their concentrations were analyzed by AAS-flame. After, the metals concentration were analyzed by factors analysis and we could determinate 4 factors and their origin of pollution; the cluster analysis show us the same 3 important groups corroborating with the analysis factor results. One was that the possible sources of emission of the particulate material are industrial activities like the metal-mechanical industry, of paintings and pigments; the public erosion of the ground and works.

Keywords: Matter particulate, pollution, chemometrical, factors analysis, cluster analysis, heavy metals.

Resumen

En este estudio se ha aplicado la herramienta quimiométrica, para la determinación de estructuras de contaminación en material particulado. Para este trabajo se realizó un muestreo en el Área Metropolitana de Monterrey, los metales analizados fueron: Cd, Cu, Cr, Fe, Pb, Mg, Mn, K y Zn. Se realizó la digestión por microondas de las muestras y su concentración fue obtenida mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica por flama. Las concentraciones obtenidas fueron analizadas mediante el uso del Análisis de Factores en donde fue posible observar 4 factores y su correspondiente fuente de contaminación; el Análisis por agrupamiento nos revela la presencia de 3 grupos importantes corroborando con los resultados del análisis de factores. Se encontró que las posibles fuentes de emisión del material particulado son actividades industriales como la industria metal-mecánica, de pinturas y pigmentos; la erosión del suelo y obras públicas.

Palabras Clave: Material particulado, contaminación, análisis por agrupamiento, análisis de factores, metales pesados, quimiometría.

* Autor de correspondencia
E-mail: jualfaro@fcq.uanl.mx

Introducción

La contaminación del aire es uno de los problemas más complejos y de mayor impacto ambiental a nivel mundial, y está relacionada directamente con la gran densidad de población, elevado número de vehículos y con la presencia de núcleos industriales inmersos en las áreas urbanas, los cuales afectan, tanto la salud de ecosistemas, como la de los habitantes (Barbosa et al., 2001).

Los principales contaminantes en la ciudad de Monterrey son el Ozono y las Partículas Suspensas Totales (PST) donde estas últimas, pueden contener metales pesados, debido a que sus vapores tienden a condensarse sobre la superficie de las partículas. Las Partículas Suspensas Totales (PST) se dividen de acuerdo a su tamaño en partículas menores a 10 μm PM_{10} y las menores a 2.5 μm $\text{PM}_{2.5}$ estas últimas siendo de mayor riesgo para la salud humana. La atención sobre las PST, se ha concentrado principalmente en las partículas PM_{10} , que pueden ser inhaladas y penetrar con facilidad al sistema respiratorio, causando efectos adversos a la salud de las personas. No obstante que las $\text{PM}_{2.5}$ al ser inhaladas penetran con mayor facilidad al sistema respiratorio humano. Es así como, la Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-1993 establece el valor de 210, 120 y 65 $\mu\text{g m}^{-3}$ como límite máximo permisible promedio en 24 horas de PST, PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ respectivamente, esta norma modificó los límites permisibles antes planteados y se agregó la concentración máxima permisible de $\text{PM}_{2.5}$ (DOF, 1993), de cual se deduce que el tamaño y la composición de la materia particulada suspendida, son de gran relevancia en una gran variedad de procesos, lo que ha motivado que actualmente se desarrollen a nivel mundial diversas investigaciones con el objeto de proporcionar información sobre su impacto en los ecosistemas. Por otro lado, la evaluación de la calidad del ambiente da como resultado bases complejas de datos en donde se encuentran muchas variables. Para el análisis de estas matrices complejas de datos es necesario implementar herramientas de la estadística de variables múltiples como son las de Análisis de Factores y Análisis por Agrupamiento.

Desde los años 90 se han realizado caracterizaciones quimiométricas en material particulado donde se aplicaron métodos estadísticos como análisis por agrupamiento y análisis de

factores para caracterizar las áreas contaminadas e identificar las fuentes de emisión (Montoya, 1999; Zabalza et al., 2004)

De lo anterior expuesto se desprende la necesidad de emprender un proyecto, cuyo objetivo sea emitir juicios sobre el origen del material particulado en la atmósfera del Área Metropolitana de Monterrey (AMM) mediante su caracterización química y aplicación de herramientas quimiométricas, como son el análisis de factores y análisis por agrupamiento.

Material y métodos

Las actividades de muestreo se llevaron a cabo durante el período de julio a septiembre del 2006, donde se instalaron muestreadores para Partículas Suspensas Totales (PST) en 4 estaciones del Sistema Integral de Monitoreo Ambiental y 6 en algunos puntos específicos donde la Agencia de Protección al Ambiente del Estado de Nuevo León tuvo una mayor demanda en incidentes contaminantes. La recolección de muestras se efectuó mediante un muestreador de alto volumen, marca Wedding Associates Inc., de acuerdo a la norma NOM-035-SEMARNAT-1993 donde los filtros que se utilizaron fueron de fibra de vidrio con dimensiones 8 x 10 pulgadas, se dejaron impactar por 24 horas y se tomaron 3 muestras de PST en cada punto de muestreo, a lo largo de una semana de actividad normal.

En la Tabla 1 se presentan los puntos de muestreo georeferenciados en el Área Metropolitana de Monterrey.

Se utilizó un método modificado basado en 40 CFR PART- 50, que recomienda un tratamiento con HNO_3 y HCl . La modificación consistió en una digestión por microondas en vaso cerrado, el cual se realizó de acuerdo al método SW 3051- USEPA, para la digestión del material sólido. La determinación de las concentraciones de los metales se llevó a cabo utilizando un Espectrofotómetro de Absorción Atómica de flama marca GBC Modelo 932 AAS. Las curvas de calibración se obtuvieron mediante 6 estándares a partir de un estándar certificado de 1000 ppm, donde los metales determinados fueron Cd, Pb, Cu, Fe, K, Mg, Mn y Zn. Los resultados obtenidos fueron sometidos a un análisis de técnicas estadísticas multivariadas. El tratamiento estadístico se realizó mediante el Software SPSS versión 11.0, 2003.

Tabla 1. Puntos de muestreo para el monitoreo.

Punto	Coordenadas		Altitud (msnm)
	N	W	
1	25°43'19"	100°18'35"	526
2	25°44'58"	100°18'52"	512
3	25°40'32"	100°20'18"	556
4	25°40'30"	100°17'34"	524
5	25°44'42"	100°15'17"	500
6	25°45'11"	100°22'11"	554
7	25°44'43"	100°10'44"	456
8	25°45'33"	100°18'56"	507
9	25°40'35"	100°28'10"	714
10	25°41'33"	100°18'24"	541

Resultados y discusión

Se tomaron y analizaron muestras de Partículas Suspensas Totales en el área metropolitana y a continuación se muestran los valores de las concentraciones obtenidas del muestreo.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de las concentraciones de las PST junto con su velocidad y dirección del viento. Donde se puede observar que el punto 4.3 mostró un valor de concentración por arriba de las normas oficiales mexicanas, donde el valor máximo permisible es de $210 \mu\text{g m}^{-3}$.

Los vientos predominantes del muestreo ocurrieron de Este a Oeste, donde sus velocidades promedio encontradas fueron de 7 km h^{-1} .

Además se realizó el tratamiento estadístico a los datos obtenidos para las curvas de calibración, donde se obtuvo la ecuación de regresión por el método de mínimos cuadrados y se realizaron pruebas estadísticas para determinar la linealidad de las curvas de calibración, así como los límites de detección del método de Espectrofotometría de Absorción Atómica empleado en la determinación de metales. En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos de las prueba de linealidad.

Como se puede observar los valores de prueba fueron satisfactorios ya que son menores que el valor crítico (F) al 95%, por lo tanto las curvas de calibración son de primer orden.

En la Tabla 4 se presentan los resultados que se obtuvieron de las concentraciones para cada metal.

Los valores se muestran con su respectivo coeficiente de variación. Cabe mencionar que para el punto 4.3 y 8.1, se observan las mayores concentraciones de Pb, con 0.47 y $1.14 \mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente, sin embargo, estas no sobrepasan

el Límite Máximo Permisible ($1.5 \mu\text{g m}^{-3}$) establecido por la NOM-026-SSA1-1993 (De la Garza, 1995).

Los métodos estadísticos de variables múltiples más usados en la investigación del ambiente son el análisis de factores y el análisis por agrupamiento y se fundamentan en el análisis simultáneo de las variables (parámetros químicos y físicos) y objetos (puntos de muestreo) que conforman la matriz de datos.

Para la evaluación estadística de la matriz de datos se utilizó el análisis de factores y análisis por agrupamiento.

Análisis de Factores

El Análisis de Factores consiste en resumir la información contenida en una matriz de datos con múltiples variables, identificando un número de nuevas variables llamadas factores los cuales representan a las variables originales, con una pérdida mínima de información (MEO,2001). El objetivo es determinar la correlación entre las variables, los pasos que se siguieron fueron primeramente estandarizar la matriz de datos (cada variable tiene una media 0 y la desviación estándar es de ± 1). Se obtuvo la matriz de correlación, se determinó el número de factores, se extrajo la matriz de las cargas de los factores, y por ultimo se obtuvo los valores de los factores.

En la Fig. 1 se muestran los valores de los factores obtenidos a partir de la matriz de datos, donde agruparon en 4 factores.

El F1 (Cr, Cd, Cu) predomina en los puntos (9.1, 10.1, 10.3) a este factor se le puede asociar a actividades de la industria minera (extracción de metales). El F2 (Fe, Cu, Mn) predomina en los puntos (1.1-1.3, 7.3, 10.3), estos metales son típicos de descargas de industrias Metal-Mecánica como también del procesado de materiales ferrosos. El F3 (Mg, Fe, K) se encuentra en los puntos (1.2, 2.1, 4.3), donde se observa que estos metales son origen natural ya que pueden estar relacionados por actividades de extracción de minerales o por acción de la erosión eólica así como, contaminación difusa por actividades de la construcción. Y el F4 (Pb, Zn) predomina en los puntos (2.1, 4.3, 8.1). Los metales pertenecientes a este factor se pueden asociar a diferentes actividades industriales. Por industrias del tipo de fabricación de pigmentos y procesado de minerales.

Tabla 2. Contenido de Partículas Suspendidas Totales (PST).

Punto	PST	Velocidad	Dirección
	$\mu\text{g m}^{-3}$	Viento (km h^{-1})	Viento
1.1	204.7	6.9	ESTE
1.2	101.8	4.0	NORESTE
1.3	107.1	4.4	ESTE
2.1	75.2	8.9	ESTE
2.2	49.3	8.2	ESTE
2.3	84.1	8.2	ESTE
3.1	49.6	7.6	ESTE
3.2	43.1	7.3	NORESTE
3.3	47.8	8.4	ESTE
4.1	142.2	6.6	ESTE
4.2	124.0	6.4	ESTE
4.3	287.1	7.7	ESTE
5.1	75.6	7.5	NORESTE
5.2	60.2	8.6	NORESTE
5.3	68.6	6.7	NORESTE
6.1	89.6	9.1	ESTE
6.2	82.5	9.9	SURESTE
6.3	106.1	12.3	SURESTE
7.1	155.6	11.2	NORESTE
7.2	96.4	9.1	NORESTE
7.3	138.3	6.2	NORESTE
8.1	62.3	2.9	NORESTE
8.2	33.5	3.2	NORESTE
8.3	33.4	2.2	NORESTE
9.1	82.4	6.9	SURESTE
9.2	82.4	4.4	SUR
9.3	84.8	8.6	SURESTE
10.1	108.9	3.6	ESTE
10.2	25.1	3.6	NORESTE
10.3	78.8	2.9	ESTE

Tabla 3. Prueba de la linealidad Mandel y límites de detección para los metales analizados por AAS-Flama.

Metal	Ecuación	Valor Prueba	F (Tabla 95%)	LD (ugml ⁻¹)
Cu	$y = 0.0566x - 0.0002$	12.6	34.12	0.12
Mn	$y = 0.0735x + 0.0104$	19.7		0.21
Pb	$y = 0.0143x + 0.0116$	0.8		1.61
Cd	$y = 0.136x - 0.0021$	7.0		0.10
Cr	$y = 0.0074x + 0.0013$	2.0		0.38
Fe	$y = 0.0022x + 0.0145$	2.6		3.01
Mg	$y = 0.0186x + 0.0276$	3.0		0.31
K	$y = 0.0712x + 0.0176$	13.6		0.44
Zn	$y = 0.1176x + 0.0028$	19.5		0.11

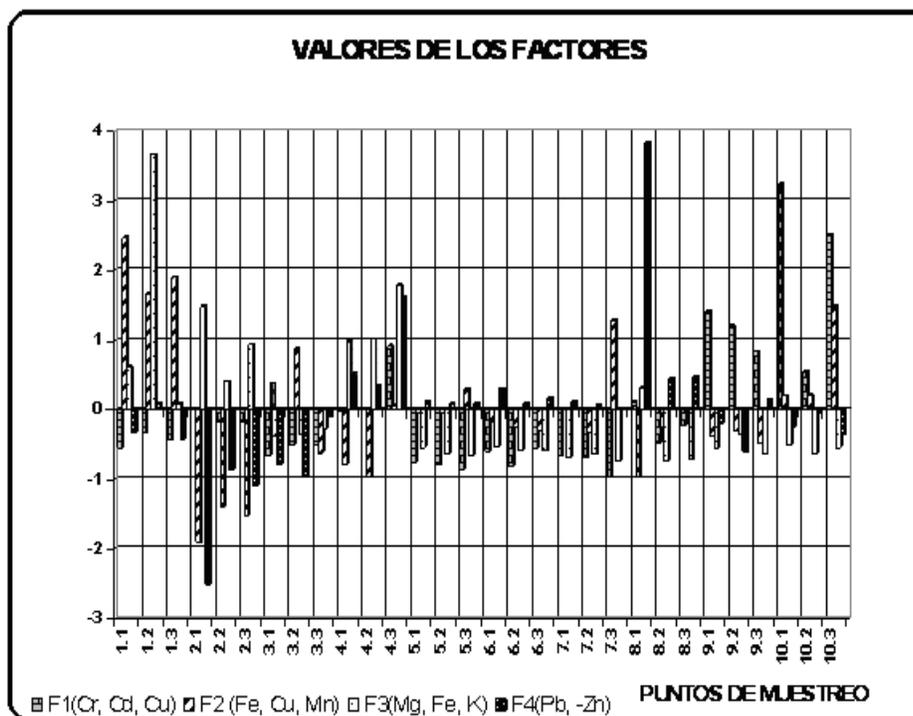


Figura 1. Análisis de los valores de los factores.

Tabla 4. Concentración de los metales en las Partículas Suspensas Totales

Punto	Pb	Mg	Fe	Zn	K	Cr	Cd	Cu	Mn
	µg/m ³								
1.1	0.032	1.714	22.855	0.053	0.002	0.018	0.001	0.208	2.950
1.2	0.045	10.411	6.935	0.017	1.877	0.002	0.002	0.199	2.821
1.3	0.063	0.310	2.032	0.047	1.001	0.016	0.002	0.321	4.668
2.1	0.011	0.159	0.462	0.452	1.246	0.017	0.001	0.028	0.227
2.2	0.029	0.102	0.225	0.180	0.767	0.015	0.001	0.027	0.209
2.3	0.026	0.199	0.484	0.206	1.227	0.015	0.001	0.028	0.220
3.1	0.010	0.064	0.169	0.140	0.222	0.001	0.001	0.182	2.561
3.2	0.012	0.060	0.198	0.170	0.229	0.004	0.002	0.233	3.333
3.3	0.004	0.080	0.218	0.033	0.454	0.007	0.001	0.071	0.883
4.1	0.227	0.717	2.239	0.032	1.393	0.014	0.002	0.073	0.914
4.2	0.159	0.449	0.643	0.023	1.593	0.011	0.002	0.062	0.741
4.3	0.467	1.786	9.337	0.007	1.420	0.013	0.004	0.106	1.409
5.1	0.034	0.264	1.054	0.022	0.153	0.003	0.001	0.090	2.136
5.2	0.021	0.210	0.729	0.016	0.126	0.006	0.001	0.090	2.151
5.3	0.031	0.239	0.837	0.018	0.135	0.006	0.001	0.117	2.830
6.1	0.081	0.271	0.868	0.019	0.156	0.006	0.001	0.084	1.985
6.2	0.024	0.274	0.771	0.017	0.164	0.006	0.001	0.076	1.783
6.3	0.031	0.389	1.099	0.023	0.047	0.008	0.001	0.066	1.544
7.1	0.016	0.417	0.963	0.012	0.047	0.012	0.001	0.089	2.131
7.2	0.005	0.242	0.441	0.006	0.166	0.013	0.001	0.068	1.596
7.3	0.027	0.221	3.262	0.004	0.159	0.016	0.001	0.180	4.414
8.1	1.140	1.775	0.629	0.014	0.100	0.014	0.002	0.089	2.134
8.2	0.101	0.066	0.212	0.006	0.053	0.014	0.001	0.072	1.702
8.3	0.109	0.073	0.522	0.012	0.059	0.017	0.002	0.097	2.323
9.1	0.021	0.464	0.130	0.067	0.020	0.057	0.003	0.101	0.121
9.2	0.029	0.504	0.142	0.138	0.015	0.042	0.003	0.141	0.131
9.3	0.020	0.437	0.114	0.018	0.013	0.039	0.002	0.079	0.149
10.1	0.027	0.668	0.122	0.085	0.022	0.097	0.005	0.157	0.153
10.2	0.008	0.375	0.247	0.013	0.006	0.015	0.002	0.194	0.199
10.3	0.031	0.415	0.160	0.052	0.012	0.041	0.005	0.384	0.070
Coefficiente de variación	5-10%	1%	1%	5-10%	5-10%	10%	15%	2%	10%

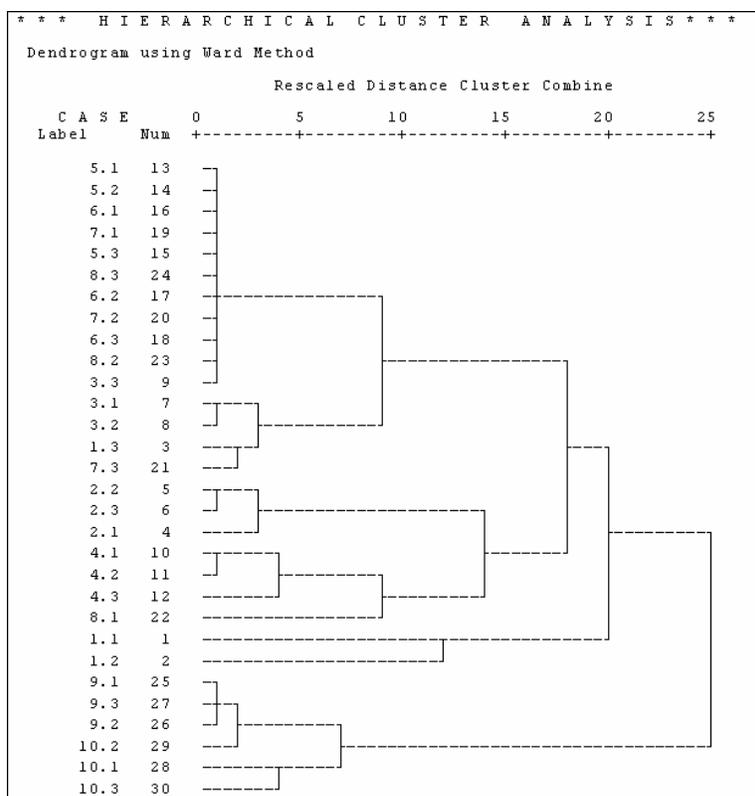


Figura 2. Análisis por agrupamiento

Análisis por Agrupamiento

Permite desarrollar subgrupos significativos de individuos u objetos, es decir, se forman grupos que contienen elementos lo más parecido posible entre sí y lo más diferente al compararse con otros (MEO, 2001).

El objetivo es agrupar objetos que se encuentren próximos en el espacio de las variables, los pasos que se siguieron fue el cálculo de la distancia entre dos puntos en el espacio (Distancia Euclideana), el cálculo de la distancia entre conglomerados (Método de Ward) y por último la obtención del Dendrograma.

Por otro lado mediante el análisis por agrupamiento se logró corroborar los factores obtenidos por el anterior análisis dando como resultado tres grupos los cuales expresan la semejanza que existe entre

puntos de muestreo y entre grupos de acuerdo a las proximidades entre ellos. En la Fig. 2 se muestra la distribución de los puntos muestreados.

El grupo 1 está constituido por los puntos de muestreo (3.1- 7.3), los cuales muestra un menor valor de los Factores, dando como resultado que están por debajo de la media con respecto a todos los puntos analizados.

El grupo 2 se subdivide en 3 subgrupos: el *primer* subgrupo está integrado por los puntos (2 y 4), donde se encuentran valores del Factor 3 y 4 donde predomina el Pb, Zn, Mg, Fe, K, el *segundo* subgrupo se encuentra en el punto 8.1, los cuales muestran a la vez los mayores valores del Factor 4 donde predomina el Pb y el *tercer subgrupo* está formado por los puntos 1.1 y 1.2, donde se observa la fusión de 2 factores integrados por el Factor 2 y 3

(Fe, Cu, Mn, Mg, K).

En el grupo 3 se forman dos subgrupos: el *primero* es integrado por el punto 9 se encuentra predominantemente el Factor 1, mientras que en *segundo* está conformado por el punto 10 donde existe la mezcla del Factor 1 y 2 (Cr, Cd, Cu, Fe, Mn).

Conclusiones

Mediante la aplicación de las herramientas quimiométricas fue posible determinar las estructuras de contaminación presentes en el AMM. El uso del Análisis de Factores nos muestra que los 9 metales analizados correlacionan en 4 principales factores, de los cuales el Factor 1 y 2 están asociados a origen antropogénico como son procesos de Metalúrgicos, procesado de materiales ferrosos, pinturas y pigmentos, procesado de minerales, origen difuso por actividades de construcción y tránsito vehicular. Mientras que el factor 3 es de origen natural.

Además el Análisis por Agrupamiento nos confirma la presencia de los 4 factores, ya que es posible observar 3 grupos principales los cuales están agrupados debido a la similitud de las concentraciones existentes entre cada punto muestreado.

Este estudio nos permitió observar puntos impactados significativamente con respecto a la media existente en el área metropolitana, donde se puede observar que los valores de concentración de Plomo en el punto 8.1, están por debajo de las normas oficiales tanto Mexicanas como de la EPA donde el límite máximo permisible es de $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, obteniendo como valor máximo $1.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$; por otro lado, se encuentran valores mayores de concentraciones de Fe en el punto 1.1, con $22.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en comparación con valores medios encontrados de ciudades industriales como es el caso de Hamilton, Ontario Canadá, donde reporta un valor de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (US-EPA, 1999).

Bibliografía

- Barbora, A., J.M., Limón Rodríguez, B., Martínez Turanzas, G.A., Ramos Granados, Ma. M., Reyes Amescua, J.M., Tijerina Medina, G. 2001. Ciencias del Ambiente, Editorial CECOSA, México.
- De la Garza, J. 1995: "Análisis de la información mercadológica a través de la estadística multivariada" México: Alhambra.
- DOF, Diario Oficial de la Federación 1993. NOM-026-SSA1-1993.
- DOF, Diario Oficial de la Federación. 1993. Modificación de la NOM-025-SSA1-1993, septiembre 26 del 2005.
- MEO, Ministry of the Environment Ontario, Canadá 2001. Air Quality in Ontario, <http://www.ene.gov.on.ca/index.htm>
- Montoya, J.M.. 1999. Análisis de factores aplicados a datos de composición elemental de materia particulada suspendida en la zona Noroeste de la Ciudad de Monterrey. Tesis de Maestría en Ciencia con especialidad en Ingeniería Química.
- US-EPA.1999. National Ambient Air Quality Standards (NAAQS),<http://www.epa.gov/air/criteria.html>
- Zabalza, J.; Santamaría, J.M.; Alastuey, A.; Querol, X.Alsasua. 2004. "Diagnóstico de contribución de fuentes en PM_{10} en la zona urbana de Altsasu/Alsasua: niveles y composición de PM_{10} ". Universidad de Navarra. Dpto. Química y Edafología e Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera (CSIC). Miller J.C., Miller J.N., Estadística para Química Analítica. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana. Capítulos 3 y 5.