

LOS METALES PESADOS EN AMBIENTES URBANOS:

Herramientas para el diagnóstico y
estudios de caso en ciudades mexicanas

Francisco Bautista
Avtandil Gogichaishvili
Coordinadores



ESCUELA
NACIONAL
ESTUDIOS
SUPERIORES
UNIDAD MORELIA

LOS METALES PESADOS EN AMBIENTES URBANOS

Herramientas para el diagnóstico y
estudios de caso en ciudades mexicanas

Francisco Bautista y Avtandil Gogichaishvili
Coordinadores



ESCUELA
NACIONAL
DE ESTUDIOS
SUPERIORES
mm
UNIDAD MORELIA



Universidad Nacional Autónoma de México
Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia
Morelia, 2024

Agradecimientos

A la Dirección General de Apoyo al Personal Académico (DGAPA) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por el apoyo al proyecto "La contaminación por metales pesados en el polvo urbano dentro y fuera de las casas en 10 ciudades antes, durante y después de la COVID-19: fuentes y rutas de ingreso al cuerpo humano", clave del proyecto: IN208621.

El Dr. Francisco Bautista agradece a la DGAPA, UNAM el apoyo financiero para realizar la estancia sabática en el Colegio de Postgraduados Campus Tabasco (COLPOS Tabasco), de la misma manera agradece al COLPOS Tabasco el apoyo y las facilidades para la terminación de esta obra. La Dra. Anahí Aguilera Pantoja agradece al CONAHCYT por la beca posdoctoral asignada durante la terminación de esta obra.

Las imágenes del capítulo 2 fueron realizadas por Gustavo Borboa y pagadas por el Dr. Francisco Bautista.

Presentación

La presente obra contiene catorce capítulos; el primero es la introducción al tema de la contaminación y el segundo trata sobre los daños a la salud por metales pesados.

En otros seis capítulos se describe la metodología a seguir cuando se pretende la realización de estudios de diagnóstico de la contaminación por metales pesados en suelos, polvo y plantas urbanas, tanto el tipo y forma del muestreo como la aplicación de análisis especiales tipo ICP, Fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), observaciones y análisis al microscopio electrónico de barrido, análisis numérico del color de las muestras y el análisis de los parámetros magnéticos. Las técnicas de diagnóstico de la contaminación por metales pesados con base en el color de la muestra y en el aumento de la señal magnética fueron diseñadas/mejoradas en el Laboratorio Universitario de Geofísica Ambiental (LUGA), ambas técnicas son rápidas y de bajo costo, por lo que pueden ser utilizadas en diagnósticos y en el monitoreo de la contaminación.

La obra cuenta con seis capítulos cortos sobre diagnósticos realizados en la Ciudad de México, Chetumal y Gómez-Palacio en Coahuila. Esta obra es uno de los múltiples productos generados en el LUGA, laboratorio apoyado por el Centro de Investigaciones en Geografía Ambiental y por el Instituto de Geofísica, ambas dependencias de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Francisco Bautista
Avtandil Gogichaishvili
Marzo, 2024



El **Dr. Gogichaishvili** estudió la Licenciatura con especialidad de Física en la Universidad Nacional de Georgia. En la Universidad de Montpellier, Francia, obtuvo el título de Maestro (1995) y Doctor en Geofísica (1999). Recibió mención honorífica en sus tres tesis. Es investigador titular C de TC en el Instituto de Geofísica Unidad Michoacán de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Sus líneas de investigación más relevantes son: la física del magnetismo y mecanismos de adquisición de la magnetización remanente, la evolución del campo magnético terrestre, estudios ambientales, aplicaciones antropológicas y arqueológicas del geomagnetismo.

El Dr. Gogichaishvili es miembro de la Académica Mexicana de Ciencias, la Academia Nacional Georgiana de Ciencias y la Academia Rusa de Ciencias Naturales además ha sido acreedor de cinco importantes premios en Ciencias de la Tierra: la Medalla Manuel Koerdell, el Premio Maestro del año, Medalla Mariano Bárcena, el Premio Estatal de Ciencias del estado de Michoacán, Medalla Panamericana de Geofísica y Premio Internacional de Arqueometría.



El **Dr. Bautista** estudió biología en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, obtuvo su título en el 1988. En la misma universidad estudió la maestría y el doctorado en biología (Ecología y Ciencias Ambientales).

Es investigador titular C de TC del Centro de Investigaciones en Geografía Ambiental de la UNAM.

Sus líneas de investigación son: evaluación de tierras multiescalar, etnopedología, magnetismo edáfico, ecosistemas kársticos, diseño y evaluación de técnicas proxy para identificar matrices contaminadas con metales pesados y diseño de TICs ambientales.

El Dr. Bautista ha formado cuatro equipos de investigación: a) el Laboratorio Universitario de Geofísica Ambiental (coordinador general junto con el Dr A. Gogichaishvili); b) la Asociación Mexicana de Estudios sobre el Karst; c) el grupo mexicano de edafología aplicada; d) el museo virtual de geografía de suelos de México. El Dr. Bautista es miembro de la academia mexicana de ciencias y miembro del sistema nacional de investigadores desde el 2000, ha recibido distinciones nacionales y en el extranjero.



Índice

1. Introducción al estudio de los metales pesados en ambiente urbanos	7
2. El potencial tóxico de los metales pesados y del polvo urbano	11
Principales efectos adversos del polvo inhalado	12
Efectos de los principales metales pesados	14
3. Técnicas de muestreo de suelos, plantas y polvos en ambientes urbanos	33
Plan de muestreo general	33
Muestreo de suelos urbanos	36
Muestreo de polvo urbano	41
Muestreo de plantas	44
Preparación de muestras para análisis magnéticos	49
4. Técnicas de análisis de metales pesados utilizando Fluorescencia de rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X	56
Procesamiento y análisis de muestras	62
Fluorescencia de rayos X (FRX)	66
Análisis a partir de Microscopio electrónico de barrido (MEB)	69
Interacciones del haz electrones con los sólidos	72
Procesamiento de imágenes por microscopio electrónico de barrido (MEB)	74
Espectrómetro por dispersión de energía de rayos X (EDX)	75
Conclusión	80
5. Espectrometría de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) en el análisis de matrices ambientales	83
Análisis de suelos	84
Espectrometría de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)	86
Control de calidad en el análisis	90
Frecuencia de los controles de calidad	92
Conclusión	94
6. Análisis mineralógico en suelos y polvos urbanos a partir de Difracción de Rayos X	99
Principio metodológico de rayos X	100
Difracción de rayos X (DRX)	104
Componentes del equipo	106
Obtención de resultados y su interpretación	109

Identificación de minerales en suelos por difracción de rayos X (DRX)	112
Identificación de minerales en suelos y polvos	114
Conclusión	117
7. Los parámetros magnéticos en el monitoreo de metales pesados	119
Los minerales magnéticos	120
Parámetros magnéticos y mediciones	122
8. Análisis del color en suelos	128
Análisis del color	130
Conclusiones	131
9. El color como indicador de metales pesados en suelos y polvos urbanos	135
Ejemplos de paletas de colores de suelos y polvos urbanos	136
Reflexiones finales	139
10. La contaminación de los suelos urbanos de la Ciudad de México por metales pesados y recomendaciones de manejo	142
El diagnóstico	142
Recomendaciones	144
11. Contaminación por metales pesados en el polvo urbano de la Ciudad de México antes de la pandemia	147
El diagnóstico	147
Recomendaciones	149
12. Los metales pesados dentro y fuera de las casas en la Ciudad de México durante la pandemia COVID-19	152
El diagnóstico	153
13. El polvo urbano de Chetumal, Quintana Roo, y su contenido de metales pesados	159
El diagnóstico	159
Recomendaciones	161
14. Los metales pesados dentro y fuera de las casas en Gómez Palacio, Durango	163
El diagnóstico	164
Recomendaciones	166

1. Introducción al estudio de los metales pesados en ambiente urbanos

Francisco Bautista
Anahí Aguilera
Avtandil Gogichaishvili

Las ciudades ocupan un pequeño porcentaje de la superficie terrestre mundial (~5 %), pero pueden influir en toda la biosfera (Angeoletto *et al.*, 2015). Entre los múltiples desafíos de las ciudades, el impacto constante de las actividades humanas puede tener repercusiones no deseadas en la biodiversidad, el funcionamiento de los ecosistemas y la calidad ambiental causando, a su vez, un impacto negativo en la salud y el bienestar humanos (Lawrence, 2003).

En las ciudades se ha puesto atención en la calidad del aire y del agua, incluso los gobiernos locales han creado normas ambientales que rigen las acciones a seguir en el supuesto caso de que los sistemas de monitoreo detecten que la contaminación supera los umbrales fijados. A pesar de que la contaminación del suelo también cuenta con normas ambientales, no posee un sistema de monitoreo; y para la contaminación en polvo urbano y plantas no existen normas ambientales ni sistemas de monitoreo.

El término contaminación se refiere a la introducción o incremento anormal de sustancias que pueden ejercer un efecto dañino sobre los organismos en los ecosistemas. Particularmente los metales pesados pueden ser tóxicos o nocivos para el medio ambiente y los seres vivos, algunos, incluso, en bajas concentraciones. Además, los metales pesados son persistentes en el medio ambiente y se bioacumulan (Lin *et al.*, 2017). El mecanismo de toxicidad de los metales pesados puede explicarse por su capacidad de interactuar con las proteínas nucleares y el ADN, provocando el deterioro de las macromoléculas biológicas (Helaluddin *et al.*, 2016).

En el caso de la contaminación por metales pesados, los suelos funcionan como un sumidero: un lugar en el que se adsorben en las arcillas y el humus, se precipitan y quelatan con la materia orgánica del suelo, y es por ello que los suelos

tienen una contaminación de largo plazo, sin embargo, cuando su capacidad buffer ha sido superada se convierten en fuentes de emisión de metales pesados.

Por su parte, el polvo urbano está compuesto por partículas sólidas provenientes de los suelos y rocas —los cuales constituyen su componente natural— y de las partículas provenientes del desgaste de la infraestructura urbana y de las partículas expedidas a la atmósfera como producto de la combustión de gasolina, gas y carbón. Estas partículas que se dirigen a la atmósfera, finalmente caen al piso y a los suelos, dentro y fuera de las ciudades (Bautista, 2011; Sánchez-Duque *et al.*, 2015). La resuspensión del polvo urbano puede ser una fuente contaminante para la atmósfera y los suelos. En el caso del agua, puede ser una fuente de contaminantes (Keshavarzi *et al.*, 2018; Safiur Rahman *et al.*, 2019) a través de la escorrentía de la lluvia (Jayarathne *et al.*, 2018). El polvo urbano puede ser considerado un reservorio de la contaminación de mediano a largo plazo, es decir, semanas, meses o temporadas.

Algunas especies de plantas al interior de las ciudades tienen la capacidad de adsorber y absorber los metales pesados debido a la formación de sustancias pegajosas con las que absorben la contaminación de corto plazo, es decir, la contaminación respirable: de allí su gran importancia. Especies de los géneros *Pinus* y *Ficus* secretan sustancias adhesivas como las resinas y el látex, que son grandes trampas naturales para las partículas contaminantes. No existen umbrales ni legislación para la contaminación atrapada por las plantas.

Desde décadas atrás se intuía que la contaminación ambiental era causal de una gran cantidad de muertes; sin embargo, no se contaba con evidencias científicas numerosas y contundentes que avalaran dicha aseveración. Con el tiempo se ha logrado contar con esas evidencias. Es por esto que en el año 2013 la Organización Mundial de la Salud publicó un informe en el que, contundentemente, se afirma que “la contaminación ambiental ocasionó siete millones de muertes prematuras en personas menores de 60 años, una de cada ocho muertes en el planeta” (Sabath y Robles-Orsorio, 2012; WHO, 2014).

Hoy se reconoce que la contaminación del ambiente es una de las principales causas de muerte, para la que se combinan tres factores: a) la toxicidad de los contaminantes, b) la concentración de la gente en las ciudades y c) el estado de salud de la población.

Los efectos de la urbanización sobre la calidad ambiental varían entre regiones con diferentes grados de desarrollo, topografía, recursos naturales y políticas públicas (Liang *et al.*, 2019).

Mucha investigación debe realizarse aún sobre este tema y es por ello que este texto se escribió con la idea de contar con una referencia metodológica para abordar el problema de la contaminación por metales pesados en ciudades, así como divulgar los principales resultados de estudios realizados en ciudades mexicanas.

Referencias

- Angeoletto, F., Essy, C., Ruiz Sanz, J. P., Silva, F. F. da, Albertin, R. M. y Santos, J. W. M. C. (2015). Ecología Urbana: La Ciencia Interdisciplinaria del Planeta Ciudad. *Desenvolvimento Em Questão*, 13(32), 6. doi: 10.21527/2237-6453.2015.32.6-20.
- Bautista, F. (ed.). (2011). *Técnicas de muestreo para manejadores de recursos naturales*. (2a ed.). Centro de Investigación en Geografía Ambiental-Universidad Nacional Autónoma de México. <https://www.librosoa.unam.mx/handle/123456789/2798>
- Helaluddin, A. B. M., Khalid, R. S., Alaama, M. y Abbas, S. A. (2016). Main analytical techniques used for elemental analysis in various matrices. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 15(2), 427-434. doi: 10.4314/tjpr.v15i2.29
- Jayarathne, A., Egodawatta, P., Ayoko, G. A. y Goonetilleke, A. (2018). Assessment of ecological and human health risks of metals in urban road dust based on geochemical fractionation and potential bioavailability. *Science of the Total Environment*, 635, 1609-1619. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.098
- Keshavarzi, B., Abbasi, S., Moore, F., Mehravar, S., Sorooshian, A., Soltani, N. y Najmeddin, A. (2018). Contamination Level, Source Identification and Risk Assessment of Potentially Toxic Elements (PTEs) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Street Dust of an Important Commercial Center in Iran. *Environmental Management*, 62(4), 803-818. doi: 10.1007/s00267-018-1079-5
- Lawrence, R. J. (2003). Human ecology and its applications. *Landscape and Urban Planning*, 65(1-2), 31-40. doi: 10.1016/S0169-2046(02)00235-9
- Liang, L., Wang, Z. y Li, J. (2019). The effect of urbanization on environmental pollution in rapidly developing urban agglomerations. *Journal of Cleaner Production*, 237, 117649. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.117649
- Lin, M., Gui, H., Wang, Y. y Peng, W. (2017). Pollution characteristics, source apportionment, and health risk of heavy metals in street dust of Suzhou, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(2), 1987-1998. doi: 10.1007/s11356-016-7934-0
- Sabath, E. y Robles-Osorio, M. L. (2012). Medio ambiente y riñón: Nefrotoxicidad por metales pesados. *Nefrología*, 32(3), 279-286. doi: 10.3265/Nefrología.pre2012.Jan.10928
- Safiur Rahman, M., Khan, M. D. H., Jolly, Y. N., Kabir, J., Akter, S. y Salam, A. (2019). Assessing risk to human health for heavy metal contamination through street dust in the Southeast Asian Megacity: Dhaka, Bangladesh. *Science of The Total Environment*, 660, 1610-1622. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.425

Sánchez-Duque, A., Bautista, F., Goguitchaichvili, A., Cejudo-Ruiz, R., Reyes-López, J. A., Solís-Domínguez, F. A. y Morales-Contreras, J. J. (2015). Evaluación de la contaminación ambiental a partir del aumento magnético en polvos urbanos. Caso de estudio para la ciudad de Mexicali, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 32(3), 501-513.

WHO (World Health Organization). (2014). 7 million premature deaths annually linked to air pollution. WHO. <https://www.who.int/news/item/25-03-2014-7-million-premature-deaths-annually-linked-to-air-pollution>

2. El potencial tóxico de los metales pesados y del polvo urbano

Margarita Gutiérrez
Rubén Cejudo
Francisco Bautista

Introducción

Las partículas atmosféricas que son inhaladas a través del tracto respiratorio suponen un peligro para el organismo. Estas partículas no presentan un tamaño homogéneo y se dividen en partículas gruesas (PM_{10}), partículas finas ($PM_{2.5}$) y partículas ultrafinas ($PM_{0.1}$). Las PM_{10} son retenidas en mayor medida tanto en la cavidad nasal como en la faringe, mientras que las partículas de menor tamaño ($PM_{2.5}$ y $PM_{0.1}$) alcanzan los pulmones y pueden quedar retenidas o pasar a los fluidos corporales. Las partículas pueden atravesar la barrera formada por células epiteliales alveolares y endoteliales capilares, por disolución en el líquido de los alveolos y también por mecanismos de transporte ya sean activos o pasivos. Los macrófagos fagocitan las partículas evitando su ingreso al torrente sanguíneo, pero no son totalmente efectivos, y las partículas acumuladas en vesículas dentro de las células pueden causar a largo plazo efectos tóxicos. Se ha encontrado una fuerte correlación entre los aumentos en la tasa de mortalidad diaria y los episodios agudos de contaminación atmosférica que se relacionan con un incremento del 0.5% de mortalidad (Corona-Cuapio *et al.*, 2011).

Las partículas gruesas PM_{10} , derivan de la suspensión o resuspensión de polvo, suelo, recubrimiento de caminos, cultivos, minería, volcanes, polen, esporas y otras partes vegetales. Las partículas finas y ultrafinas son emitidas, principalmente, por fuentes de combustión con altas temperaturas como los vehículos diésel y gasolina, la quema de madera y de carbón para generación de energía y diferentes procesos industriales tales como fundidoras, plantas de cemento, fábricas de papel y siderúrgicas (Sahagún, 2009). En cuanto a las partículas $PM_{2.5}$,

existen varias consideraciones fisiológicas y toxicológicas que sugieren que pueden tener el papel más importante en la afectación de la salud humana debido a que incluyen especies potencialmente tóxicas, como: aniones, como sulfatos y nitratos; ácidos y/o metales pesados metales. Además, como se ha mencionado anteriormente, las $PM_{2.5}$ pueden ser aspiradas más profundamente al interior de los pulmones donde permanecen retenidas por largos periodos de tiempo y, además, pueden ser transportadas a distancias mucho mayores que las PM_{10} (Wilson y Suh, 1997). Las partículas $PM_{0.1}$, sin embargo, presentan una vida media muy corta (minutos u horas) y crecen rápidamente (por condensación y/o coagulación) formando agregados complejos más grandes, pero permanecen generalmente como parte de las $PM_{2.5}$ (Sahagún, 2009).

Un caso clásico que muestra los efectos adversos a la salud asociados a los altos niveles de partículas atmosféricas, es el que ocurrió en Londres en el año 1952, en el que una inversión de temperatura estabilizó una masa de aire cargado con niebla y partículas de carbón mayormente. Los datos epidemiológicos de ese año mostraron que se produjeron aproximadamente 4,000 muertes, sospechándose que las partículas finas habrían contribuido a dichos decesos. Cincuenta años después de este trágico episodio se analizaron muestras archivadas de tejidos de pulmón y tracto respiratorio de las víctimas de este evento: el examen de las muestras reveló la presencia de partículas de carbón y metales pesados (Hunt *et al.*, 2003).

Principales efectos adversos del polvo inhalado

Se ha informado en investigaciones a corto y largo plazo recopiladas en el estudio de Sahagún (2009) que la exposición a diferentes niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ presenta una relación significativa con determinados efectos en la salud, tales como:

- » Mortalidad por padecimientos cardiorrespiratorios.
- » Aumento de cuadros asmáticos y enfermedades alérgicas.
- » Incremento en la incidencia de enfermedades respiratorias agudas y crónicas.
- » Alteración en los mecanismos de defensa del sistema respiratorio que dan lugar a una mayor incidencia de infecciones.
- » Disminución de funcionalidad pulmonar.
- » Inflamación pulmonar e incremento de procesos crónico-obstructivos del árbol respiratorio.

- » Contribución en los procesos de cáncer pulmonar.
- » Reducción en la expectativa de vida de las poblaciones urbanas particularmente en subgrupos susceptibles de la población tales como niños y ancianos.

De acuerdo con Sahagún (2009) durante el proceso respiratorio, las partículas mayores a 10 μm son capturadas por los mecanismos de limpieza del aparato respiratorio, las PM_{10} penetran hasta la zona del tracto respiratorio superior, las $\text{PM}_{2.5}$ pueden alojarse en el tracto respiratorio inferior y las $\text{PM}_{0.1}$ penetran hasta el tracto respiratorio distal.

Los riesgos sobre la salud asociados con las partículas en el área pulmonar son mucho mayores que el riesgo por las partículas que se quedan en la garganta. Después de la inhalación, las partículas depositadas en el pulmón pueden estimular la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS), tales como el radical hidroxilo (OH) y superóxido (O_2^{-2}). Los efectos tóxicos más ampliamente estudiados se corresponden al potencial proinflamatorio del tracto respiratorio y a la citotoxicidad causada por la inhalación de las partículas (Prieditis y Adamson, 2002). Estos efectos han sido asociados con estrés oxidativo, ya que son atribuidos principalmente al potencial oxidante de componentes solubles, entre los que se encuentran metales pesados de transición como el zinc, cadmio y mercurio asociados con las partículas que componen el polvo urbano (Kodavanti *et al.*, 1998). Estos componentes catalizan la producción de ROS y dan lugar a un desequilibrio de sistemas antioxidantes, como el Sistema Glutation (Wright *et al.*, 1994), y a la inducción de determinadas citocinas y factores de transcripción. Todas estas respuestas celulares culminan finalmente en inflamación, daño celular y/u oxidación de macromoléculas (Okeson *et al.*, 2003) y finalmente en apoptosis (Upadhyay *et al.*, 2003).

Son muchas las evidencias del daño a la salud de las poblaciones urbanas ocasionados por el polvo urbano. Por ejemplo, un experimento *in vitro* de células epiteliales de pulmón humano con la fracción ultrafina del polvo de las carreteras de la Ciudad de México dio como resultado respuestas oxidativas, citotóxicas e inflamatorias. Incluso las dosis bajas de polvo urbano provocaron respuestas celulares significativas (Hammond *et al.*, 2022).

No hay duda de que los contaminantes entran al cuerpo humano, y también se sabe que la exposición a los contaminantes del aire, incluidas las partículas finas ($\text{PM}_{2.5}$) y su contenido de metales pesados, tienen un impacto negativo en la capacidad cognitiva de la población en todas las edades, tanto a corto como a largo plazo.

En estudios forenses realizados en la Ciudad de México se han reportado altas concentraciones de manganeso, níquel, titanio, aluminio y cromo, así como

magnetita en cerebros, lo que ocasiona inflamación cerebral, (Calderón-Garcidueñas y Ayala, 2022) Alzheimer y deterioro cognitivo (Calderón-Garcidueñas *et al.*, 2013; 2021). La literatura epidemiológica respalda una asociación entre la demencia, en particular por Alzheimer, y la contaminación del aire (Jung *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2017; Russ *et al.*, 2021; Mortamais *et al.*, 2021).

Las normas oficiales para regular la contaminación deben incluir la cantidad y composición de las partículas finas, ya que el polvo puede contener metales pesados y otras sustancias orgánicas tóxicas, por ejemplo, los micro plásticos que aumentan el nivel de toxicidad, inflamación y oxidación (Hammond *et al.*, 2022).

Efectos de los principales metales pesados

Los metales pesados constituyen un importante riesgo para la salud pública debido al contacto que se produce con ellos a través del ambiente (Pérez y Azcona, 2012). Los efectos nocivos de los metales pesados se producen cuando se encuentran en el interior del cuerpo por encima de los límites recomendados. Aunque, en general son muchos los metales individuales que exhiben signos específicos de toxicidad, determinados trastornos se encuentran generalmente asociados al cadmio (Cd), plomo (Pb), arsénico (As), mercurio (Hg), zinc (Zn), cobre (Cu) y aluminio (Al). Los principales síntomas son trastornos gastrointestinales, temblor, hemoglobinuria que provo una coloración rojiza en las heces, ataxia, parálisis, vómitos y convulsiones o depresión. La naturaleza de los efectos puede ser tóxica (aguda o crónica), neurotóxica o mutagénica (Duruibe *et al.*, 2007). La solución para reducir la exposición ambiental radica, sobre todo, en la disminución del flujo de vehículos en zonas urbanas (Querol, 2008).

De acuerdo con Cole *et al.* (1984), los metales pesados más abundantes en la superficie vial son Pb y Zn, y en una menor concentración Cd, Cr, Cu, Hg y Ni. Sin embargo, no se puede generalizar, ya que depende del tipo de industria predominante, de la situación geográfica y del flujo vehicular. La solución para reducir la exposición ambiental en zonas urbanas radica, sobre todo, en la disminución del flujo de vehículos (Querol, 2008).

Bario (Ba)

El bario (Ba) es un metal alcalinotérreo abundante en la corteza terrestre. Se obtiene principalmente del sulfato de bario (barita o baritina) y de carbonatos de bario, que conforman los principales minerales de los depósitos subterráneos.

El bario se utiliza en la fabricación de venenos para insectos y roedores, como aditivo para aceites y combustibles, en la industria del petróleo y en productos

de cerámica, así como en la elaboración del sistema de frenos de los automóviles (balatas y discos). El sulfato de bario es utilizado para tomar radiografías (Figura 2.1).

Una ingestión alta de bario produce alteraciones del ritmo cardiaco o parálisis (Su *et al.*, 2020).



Figura 2.1. Principales usos y fuentes del bario.

Cadmio (Cd)

El cadmio (Cd) es un metal que se encuentra en la corteza terrestre principalmente, y se presenta en asociación con el zinc. Se considera un metal muy contaminante y es liberado al ambiente como subproducto de la extracción de hierro (Fe), zinc (Zn) y cobre (Cu) (Martínez *et al.*, 2013). Se acumula en el ambiente como resultado de las actividades industriales, tales como la fabricación de baterías níquel-cadmio, la quema de combustibles fósiles, la generación de polvos por el proceso de fabricación de cemento y por los fertilizantes fosfatados (Farkas *et al.*, 2007). La exposición al cadmio puede producir una variedad de efectos adversos tanto en los seres humanos como en los demás animales. A nivel mundial se ha estimado que el uso de cadmio en las actividades industriales ha tenido un incremento de 18,400 t en el año 2003 (Moulis y Thévenod., 2010) a 24 400 t métricas en el año 2022 (Statística, 2022).

De acuerdo con Martínez *et al.* (2013), los efectos de la toxicidad por cadmio dependen del tipo de exposición, que puede ser a través del aire, alimentos y agua contaminados. Además, la deficiencia de metales esenciales como el calcio (Ca), cobre (Cu), hierro (Fe) y zinc (Zn) en el cuerpo humano facilita la absorción de cadmio, y sus órganos diana son el riñón (especialmente la corteza renal donde predominan las nefronas), hígado, pulmón, hueso y placenta. Se estima que se absorbe entre un 10-50 % en pulmón tras ser inhalado, mientras que a nivel gastrointestinal la absorción es del 8 %.

El estudio de Martínez *et al.* (2013) hizo una recopilación de los principales efectos nocivos del cadmio sobre la salud: es capaz de inducir inflamación, sin embargo, se desconoce con exactitud las bases moleculares que la llevan a cabo.

El cadmio, como se ha mencionado anteriormente, es nefrotóxico, ya que una de sus dianas es la corteza renal y es capaz de producir estrés oxidativo. La exposición al cadmio también ha sido asociada con el desarrollo de osteoporosis y con una alta mortalidad por cáncer, aunque el mecanismo molecular carcinogénico del cadmio todavía no se conoce con exactitud, lo que sí se sabe es que la exposición al cadmio puede alterar varias cascadas de señalización y de expresión de genes.

Cobalto (Co)

El cobalto se utiliza en la preparación de esmaltes y pinturas en la industria cerámica (Lenntech, 2024), en aleaciones especiales y para aumentar la resistencia a la corrosión en electroimanes, en la fabricación de resistencias eléctricas, motores de aviones, drones, baterías, electroimanes, en las industrias del carbón y del petróleo, y en general, en otras industrias vinculadas a la tecnología (Figura 2.2). México cuenta con minas de cobalto en las cercanías de Santa Rosalía, Baja California Sur.

El cobalto, por lo regular, se encuentra junto con el níquel o en trazas en minerales de hierro, cobre, plata, manganeso, níquel y zinc; y está considerado dentro de los 35 minerales cruciales para la economía.

El cobalto tiene efectos tanto beneficiosos como perjudiciales para la salud de los seres humanos: forma parte de la vitamina B12, e incrementa y participa en el correcto funcionamiento de los glóbulos rojos. Sin embargo, la ingestión en dosis altas afecta los pulmones, el corazón, la tiroides y causa dermatitis. Se han observado efectos en el hígado y los pulmones.

La población general raramente se expone al cobalto radiactivo, a menos que una persona esté recibiendo radioterapia. Sin embargo, los trabajadores en plantas nucleares o sitios con residuos nucleares pueden estar expuestos a radiaciones

que dañan las células de su cuerpo; aunque es poco probable que ocurra, también pueden sufrir el síndrome de radiación aguda que incluye náusea, vómitos, diarrea, hemorragia, coma e, incluso, la muerte.



Figura 2.2. Principales usos y fuentes del cobalto.

Cobre (Cu)

El cobre se encuentra de manera natural en rocas, agua, sedimentos y, en niveles más bajos, en el aire. Se libera en mayor medida a través de minas de cobre y de otros metales, y desde diferentes industrias; y, en menor medida, a través de la quema de vertederos, combustibles fósiles, de la producción de madera, etc. (Figura 2.3). La mayoría de los compuestos de cobre que se encuentran en el aire, el agua, el sedimento, el suelo y las rocas están fuertemente adheridos al polvo u otras partículas en suspensión (ATSDR, 2019, 2022).

Su presencia en el ambiente se considera generalmente inofensiva. Además, no se menciona al cobre como elemento tóxico; excepto, obviamente, en las intoxicaciones que se producen por este elemento en determinadas industrias que lo utilizan en grandes cantidades, donde hay un ambiente muy contaminado por este metal (Nolan, 2003). La exposición prolongada a este elemento puede irritar la nariz, la boca, los ojos y causar dolores de cabeza. Generalmente, el cobre en el cuerpo se mantiene constante, ya que la cantidad que entra al cuerpo es igual a la que se excreta. Debido a la falta de estudios más específicos no se ha clasificado al cobre en cuanto a su carcinogenicidad en seres humanos (ATSDR, 2019).

Principales usos y fuentes

Cobre

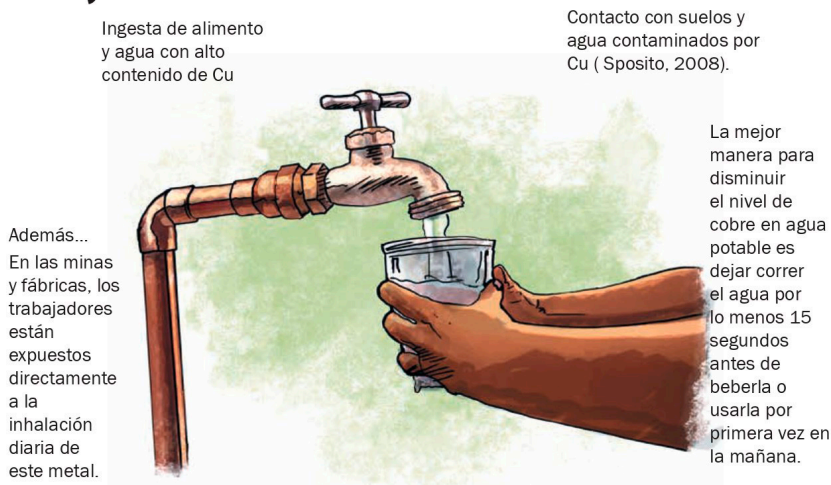


Figura 2.3. Principales usos y fuentes del cobre.

Cromo (Cr)

De acuerdo con la Agencia para el Registro de Sustancias Tóxicas y Enfermedades el cromo es un elemento que se encuentra en las rocas, el suelo, en el polvo y gases volcánicos (ATSDR, 2012). Entra al aire, al agua y al suelo principalmente en las formas de cromo (III) y cromo VI, tanto por causas naturales como antrópicas. Las emisiones producidas al quemar carbón y combustibles fósiles pueden aumentar los niveles de cromo (III) en el aire (Figura 2.4).

En general, el cromo VI es más tóxico que el cromo (III). Respirar altos niveles (mayores que $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) de cromo (VI) puede producir irritación de las fosas nasales, estornudos, hemorragia, perforaciones en el tabique nasal, daños en hígado y riñones, afecta el sistema cardiovascular e inmunológico y daños en el material genético. Estos efectos han ocurrido principalmente en individuos con una exposición crónica al cromo (VI) durante meses o años. La exposición prolongada al cromo ha sido asociada con cáncer del pulmón en trabajadores expuestos a niveles en el aire 100 a 1,000 veces más altos que los que se encuentran naturalmente en el ambiente.

Los compuestos de cromo (VI) son carcinógenos. Sin embargo, respirar pequeñas cantidades de este tipo de cromo durante períodos breves o prolongados no causa problemas de manera general (ATSDR, 2012). Una ruta de exposición

importante son los suplementos para aumentar la masa muscular o adelgazar ya que muchos contienen picolinato de cromo, una forma química de alta biodisponibilidad.



Figura 2.4. Principales usos y fuentes del cromo.

Hierro (Fe) y Manganeseo (Mn)

El hierro (Fe) es el cuarto elemento y el segundo metal más abundante en la corteza terrestre. Las rocas ígneas contienen 4.6 % en peso de este elemento en forma ferrosa Fe (II), mientras que las rocas sedimentarias contienen un 4.4 %. En suelos, su concentración varía de 0.2 % a 55 % y puede tener un origen natural o antropogénico. Los óxidos de hierro son minerales provenientes de la alteración de rocas y suelos y se presentan como óxidos (Fe_2O_3) y oxihidróxidos (FeOOH).

El manganeso (Mn) también es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre. Se obtiene principalmente del dióxido de manganeso (MnO_2) y la rodocrosita (MnCO_3). Los depósitos más grandes de Mn en México se encuentran en el estado de Hidalgo.

La toxicidad por manganeso provoca cefalea, debilidad muscular, temblor en las extremidades, afectaciones en el habla y salivación, postura doblada y alteraciones en la marcha.

Principales usos y fuentes

Hierro

Las plantas de hierro, acero e incineradores de residuos municipales son fuente de emisión de partículas finas con hierro

Además

- Agua potable de fuentes geológicas naturales
- Sistemas de distribución
- Tuberías domésticas corroídas



Figura 2.5. Principales usos y fuentes del hierro.

El Fe es un elemento esencial para los humanos, y sus principales fuentes de exposición son el agua potable de fuentes geológicas naturales, y los sistemas de distribución y tuberías domésticas corroídas. Las plantas de hierro, acero y los incineradores de residuos municipales son fuentes emisoras de partículas finas con contenido de Fe (Figura 2.5).

Los principales minerales usados en la metalurgia son: hematita, magnetita, siderita y limonita, los cuales son usados para la producción de acero y otros metales. Durante la fabricación de hierro y acero, se producen grandes cantidades de aguas residuales y emisiones atmosféricas.

En los seres humanos, cerca del 70 % del hierro se encuentra en forma divalente en la hemoglobina y alrededor del 5 al 10 % en la mioglobina. El cuerpo normalmente absorbe la cantidad necesaria de Fe, pero ciertos individuos pueden absorber más e intoxicarse. Los órganos más afectados son el corazón, hígado y sistema gastrointestinal. Casos severos de sobredosis de hierro pueden conducir a un fallo multisistémico de órganos, coma, convulsiones e, incluso, la muerte.

El hierro y el manganeso son producidos por la industria de la fundición, por el desgaste del sistema de frenos y por el desgaste general de los automóviles.

También se generan fácilmente durante la combustión del carbón, además de que el manganeso se encuentra en la gasolina como detonante (Figura 2.6).

Ambos metales son reconocidos como contaminantes emergentes, porque debido a su abundancia antes no se les consideraba contaminantes, pues los mecanismos homeostáticos mantienen a los metales esenciales al nivel requerido en el cuerpo humano; aunque no funcionan cuando se inhalan, con la alimentación parenteral, o en casos extremos crónicos de ingestión, como por ejemplo, en el agua potable. Respirado, el manganeso causa la enfermedad del manganismo, muy parecida al Parkinson (Aguilera *et al.*, 2020). En casos severos de intoxicación provoca un estado psicótico (Bueno-Brito *et al.*, 2005), dolor muscular, temblor en las piernas, afectaciones del habla, salivación, y alteraciones al caminar.

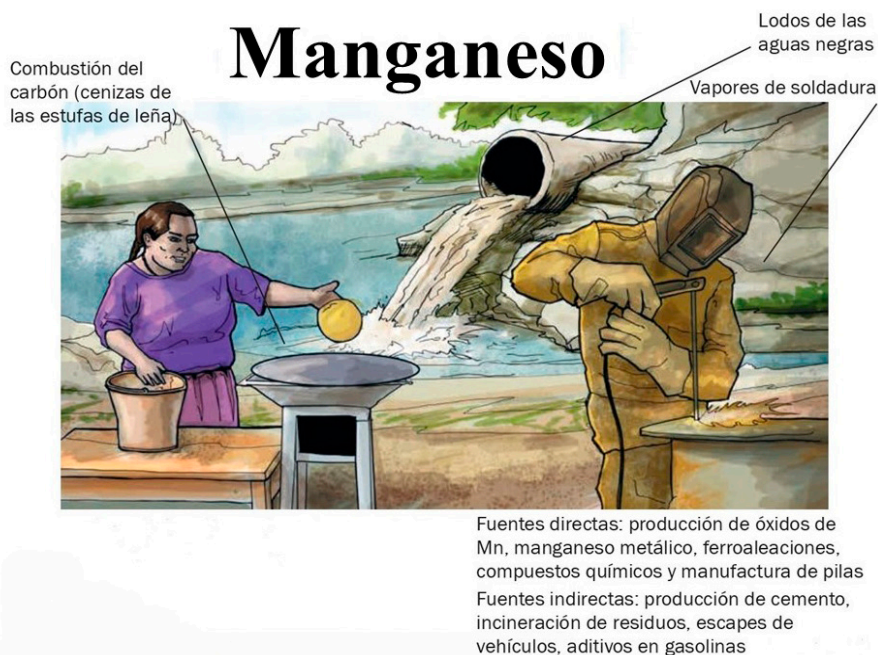


Figura 2.6. Principales usos y fuentes del manganeso.

Molibdeno (Mo)

El molibdeno es un metal de transición, gris plateado, del grupo VIB de la tabla periódica y tiene una densidad de 10.2 g/cm^3 (Gupta y Narayanan, 1992). La principal fuente de molibdeno es el mineral molibdenita (MoS_2), que en México se obtiene como subproducto en las minas de Cu. En otros sitios se obtiene

durante la extracción del wolframio, la wulfenita (PbMoO_4) y la powelita (CaMoO_4), aunque también existen yacimientos propios de Mo (Figura 2.7).

El Mo es esencial para los seres vivos, porque está presente en enzimas humanas como la xantina y la sulfito oxidasa, y en cofactores de enzimas, además de que se encuentra en altas concentraciones en el hígado, los riñones, las vértebras, y protege el esmalte de los dientes (Vyskočil y Viau, 1999). El Mo es absorbido en forma de molibdatos (MoO_4^{2-}), se encuentra en muchos alimentos y las deficiencias son raras: los requerimientos diarios para un adulto son de 0.1 a 0.3 mg/día.

La inhalación de humos y polvos con Mo puede causar irritación en los ojos, las membranas mucosas y la piel; la exposición crónica de 60 a 600 mg/m³ puede causar síntomas como fatiga, dolores de cabeza y dolores en las articulaciones. Las personas pueden desarrollar hiperuricemia o síntomas parecidos a la gota después de una exposición prolongada.

Molibdeno

Principales usos y fuentes

La mayor parte proviene de la minería y metalurgia para su recuperación (Vyskočil y Viau, 1999).

Se usa en refinerías de petróleo y en la industria del acero.



Figura 2.7. Principales usos y fuentes del molibdeno.

Mercurio (Hg)

El mercurio es un metal ampliamente distribuido y se libera al ambiente debido al proceso de degradación natural de las rocas y a la actividad volcánica. Desde el comienzo de la industrialización, la minería, el uso de combustibles fósiles y otras actividades humanas han producido una liberación adicional de mercurio. De la cantidad total de mercurio que se libera anualmente al ambiente, se estima que entre uno y dos tercios son consecuencia de actividades antrópicas (ATSDR, 1999).

Según Duruibe *et al.*, (2007), el mercurio es un metal tóxico que no tiene ninguna función conocida en la fisiología humana. Las formas inorgánicas de este elemento causan aborto espontáneo, malformaciones congénitas y trastornos gastrointestinales tales como hematoquecia y esofagitis. El envenenamiento por sus formas orgánicas puede causar gingivitis, trastornos neurológicos, daño total en el cerebro y sistema nervioso central.

Níquel (Ni)

De acuerdo con la *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR, 2005b), el níquel se encuentra de forma natural en la corteza terrestre combinado con otros elementos y es liberado tanto por volcanes como por la quema de combustibles fósiles o carbón. El níquel originado en las chimeneas de las plantas de energía se fija a pequeñas partículas de polvo que se depositan en el suelo, por lo tanto, una gran cantidad de este elemento liberada al ambiente se deposita en el suelo o en el sedimento donde se adhiere fuertemente a partículas que contienen hierro o manganeso.

Al inhalar aire que contiene partículas con níquel, la cantidad que llega a los pulmones y pasa a la sangre depende del tamaño de dichas partículas. A mayor solubilidad en agua de las partículas de níquel más se absorben a través de los pulmones. Cuando las partículas no se disuelven fácilmente en agua, el níquel puede permanecer durante largo tiempo en los pulmones. Al llegar al interior del torrente sanguíneo abandona el cuerpo a través de la orina.

El efecto adverso más común de la exposición a este metal en seres humanos es una reacción alérgica y/o ataques de asma. Los efectos más graves a la salud por exposición al níquel, tales como bronquitis crónica, disminución de la función pulmonar y cáncer de los pulmones, han ocurrido en personas que han respirado polvo que contenía compuestos de níquel en refinерías o en plantas de procesamiento de este metal, es decir, ambientes con una exposición crónica elevada. Los niveles de níquel en esos lugares son mucho más altos que los niveles ambientales corrientes (ATSDR, 2005b).

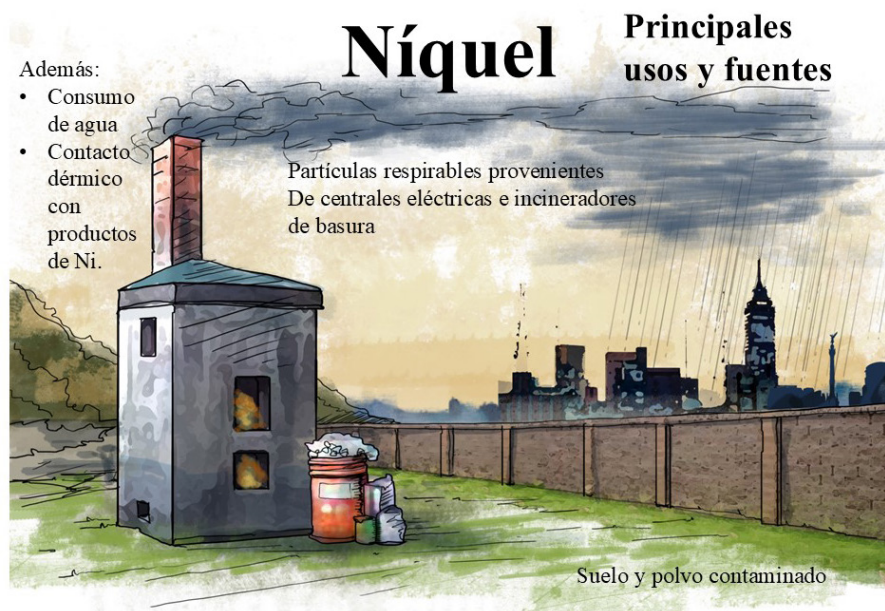


Figura 2.8. Principales usos y fuentes del níquel.

Plomo (Pb)

El plomo es un metal pesado ampliamente distribuido en la corteza terrestre, tanto de forma natural o como consecuencia de su empleo industrial. Este metal se utiliza en muchos países para diferentes usos industriales como las pinturas, la soldadura, la manufactura de baterías y como un aditivo para la gasolina (Figura 2.9). Las principales vías de exposición al plomo pueden incluir el aire, el polvo, el suelo y la pintura (Romieu, 2003).

La exposición al plomo, aún a niveles bajos, afecta tanto a niños como a adultos. En muy pequeñas cantidades, el plomo interfiere con el desarrollo del sistema neurológico causando retraso en el crecimiento y problemas digestivos (Valdés y Cabrera, 1999); en casos extremos puede causar convulsiones e incluso la muerte. Se trata de un neurotóxico muy potente que puede generar efectos adversos en varias vías neuroquímicas alterando la integridad de la barrera hematoencefálica, sinaptogénesis, mielinización y metabolismo de catecolaminas en el sistema nervioso central (Deitrich, 2000), siendo los niños la población más vulnerable.

De acuerdo con Valdés y Cabrera (1999) el plomo trae consigo problemas hemáticos, produciendo anemia en niños y adultos al impedir la formación de moléculas que transportan el oxígeno. En los adultos, la exposición a niveles muy bajos de plomo causa incrementos pequeños pero significativos en la presión arterial

y no hay evidencia de niveles umbrales que causen este efecto. La hipertensión causada por la exposición al plomo contribuye a que miles de personas mueran cada año, especialmente entre los 35 y 50 años. Además, este elemento es capaz de producir enfermedades renales y afectar a la fertilidad.

En relación con los efectos del plomo en la población infantil se ha demostrado la vulnerabilidad del cerebro en desarrollo, pudiendo sufrir daños significativos y a menudo irreversibles, en los cuales se evidencian alteraciones neuropsiquiátricas con niveles muy bajos, menores de 10 g/dl (Canfield *et al.*, 2003). Además, niveles bajos de plumbemia también se asocian a retraso mental o problemas conductuales (Chen *et al.*, 2007).



Figura 2.9. Principales usos y fuentes del plomo.

Vanadio (V)

El vanadio (V) es un metal gris plateado presente en el ambiente en los estados de 3+, 4+ y 5+ siendo el estado de oxidación más alto el predominante. Ocupa el lugar 22 en abundancia en la corteza terrestre y se encuentra en 68 minerales. En

la naturaleza, el V reacciona fácilmente con otros elementos. Los combustibles crudos contienen vestigios de V desde <1 hasta 1 600 mg/kg.

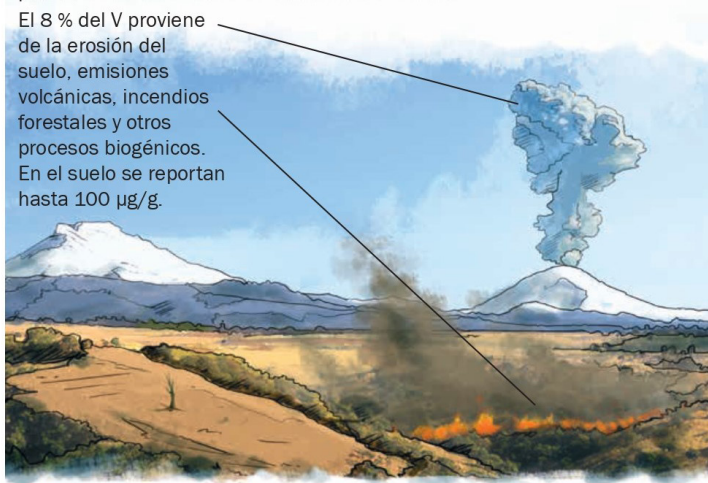
Cada año se liberan a la atmósfera cerca de 64,000 toneladas de V, principalmente en forma de pentóxido de vanadio (V_2O_5); el 91 % del V_2O_5 es producto de la actividad industrial, combustión del petróleo, carbón y aceites pesados (Figura 2.10) (WHO, 2000; García, 2006). En la Ciudad de México los valores reportados son de $0.114 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en partículas PM_{10} y $0.093 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en $PM_{2.5}$ μm . El límite legal es de $0.05 \text{ mg}/\text{m}^3$ de V_2O_5 en el polvo respirable (OSHA, 2023); en agua potable es de $0.01 \mu\text{g}/\text{L}$ (USEPA, 1991).

De manera natural el V proviene de la erosión del suelo, emisiones volcánicas, incendios forestales y otros procesos biogénicos. En el suelo se reportan hasta $100 \mu\text{g}/\text{g}$. En la Ciudad de México las emisiones de ceniza volcánica aumentan las concentraciones de vanadio en la atmosfera y en el suelo, de hecho, el V se ha reportado en tejido de pulmón de personas que vivieron en la capital (Fortoul *et al.*, 2002).

Vanadio **Principales usos y fuentes**

En la naturaleza, el V no se encuentra en forma pura, reacciona fácilmente con otros elementos.

El 8 % del V proviene de la erosión del suelo, emisiones volcánicas, incendios forestales y otros procesos biogénicos. En el suelo se reportan hasta $100 \mu\text{g}/\text{g}$.



Las actividades humanas liberan a la atmósfera cerca de 64 000 t de V/año principalmente en forma de pentóxido de vanadio (V_2O_5); el 91 % del V_2O_5 es producto de la actividad industrial, combustión del petróleo, carbón y aceites pesados (WHO, 2000; García, 2006). En zonas industriales los valores son de 49.2 a $70 \mu\text{g}/\text{L}$. Los combustibles crudos contienen vestigios de V desde < 1 hasta 1 600 mg/kg. (Ihl *et al.*, 2015)

Figura 2.10. Principales usos y fuentes del vanadio.

El vanadio se acumula principalmente en hígado, riñón, hueso y bazo. En menor medida en pulmón y testículo. En mínima cantidad en corazón, tiroides, cerebro, músculo esquelético, médula ósea y tejido graso. El vanadio genera malformaciones congénitas, se excreta a través de la bilis y de los riñones, es decir, mediante la orina o las heces.

Zinc (Zn)

El zinc es un elemento esencial para la vida, pues participa en más de 300 enzimas y está ampliamente distribuido en la corteza terrestre. Se puede encontrar en el aire, el suelo y el agua debido a procesos naturales y antrópicos. En el aire, el zinc está presente principalmente en forma de partículas finas de polvo que se depositan eventualmente sobre el suelo y/o el agua (ATSDR. 2005a).

En general, los niveles de zinc en el aire son relativamente bajos y constantes, sin embargo, debido al desgaste de las ruedas y en general de diversos componentes de los automóviles (Querol, 2008) es común encontrarlo en las partículas que componen el polvo urbano (Figura 2.11). Se trata de un oligoelemento que el cuerpo necesita en muy pequeñas cantidades y que también se utiliza como fertilizante por ser un elemento esencial para las plantas.

Zinc

Principales usos y fuentes



Tiene aplicaciones en la fabricación de hule, reactivos, pinturas y fertilizantes (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

Se utiliza principalmente en la galvanización de otros metales para evitar la oxidación, especialmente en el hierro. La mayor parte se utiliza como metal, y en diversas aleaciones.

Figura 2.11. Principales usos y fuentes del zinc.

Después de una exposición al zinc, su cantidad en la sangre y en los huesos aumenta rápidamente, pudiendo permanecer en los huesos durante muchos días después de la exposición. Normalmente, el zinc abandona el cuerpo mediante la orina y las heces (ATSDR, 2005a). El zinc se considera que es relativamente no tóxico, ya que su concentración en el cuerpo humano es controlada por un proceso homeostático basado en la absorción y excreción. Sin embargo, en exceso puede causar disfunciones del sistema que dan lugar al deterioro del crecimiento y la reproducción (Duruibe *et al.*, 2007). En condiciones extremas puede ser cancerígeno (ATSDR, 2005a).

Referencias

- Aguilera, A., Bautista, F., Gogichaichvili, A., Gutiérrez-Ruiz, M. E., Cenicerós-Gómez, A. E., y López-Santiago, N. R. 2020. Spatial distribution of manganese concentration and load in street dust in Mexico City. *Salud Publica de México*, 62, 147-155. doi: 10.21149/10577
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (1999). *Resumen de salud pública: Mercurio*. Division of Toxicology and Human Health Sciences.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (2004). *Resumen de salud pública: Plomo*. Division of Toxicology and Human Health Sciences.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (2005a). *Resumen de salud pública: Zinc*. Division of Toxicology and Human Health Sciences.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (2005b). *Resumen de salud pública: Níquel*. Division of Toxicology and Human Health Sciences.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (2012). *Resumen de salud pública: Cromo*. Division of Toxicology and Human Health Sciences.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (2019). *Copper. Full SPL data. Substance priority list (SPL) resource page*. Division of Toxicology and Human Health Sciences. <https://www.atsdr.cdc.gov/SPL/resources/index.html>
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (2022). *Resumen de salud pública: Cobre*. Division of Toxicology and Human Health Sciences.
- Bueno-Brito, C., Sanchez-Ramos, A., Armenta-Solís, A. y González-Vera, E. (2005). Contents of lead and manganese in gas attendant. *Bioquímica*, 30(2), 41-46.
- Calderón-Garcidueñas, L., Serrano-Sierra, A., Torres-Jardón, R., Zhu, H., Ying, Y., Smith, D., Delgado-Chávez, R., Cross, J. V., Medina-Cortina, H., Kavanagh, M. y Guilarte, T. R. (2013). The impact of environmental metals in young

- urbanites' brains. *Experimetal and Toxicologic Pathology*, 65(5), 503-511. doi: 10.1016/j.etp.2012.02.006
- Calderón-Garcidueñas, L., Stommel, E. W., Rajkumar, R. P., Mukherjee, P. S. y Ayala, A. (2021). Particulate air pollution and risk of neuropsychiatric outcomes. What we breathe, swallow, and put on our skin matters. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(21), 11568.
- Calderón-Garcidueñas, L. y Ayala, A. (2022). Air pollution, ultrafine particles, and your brain: are combustion nanoparticle emissions and engineered nanoparticles causing preventable fatal neurodegenerative diseases and common neuropsychiatric outcomes? *Environmental Science & Technology*, 56(11), 6847-6856.
- Canfield, R., Henderson, C. R., Cory-Slechta, D., Cox, C., Jusko, T. A. y Lanphear, B. (2003). Intellectual impairment in children with blood lead concentrations below 10 micrograms per deciliter. *The New England Journal of Medicine*, 348, 1517-1526.
- Caravanos, J., Dowling, R., Téllez-Rojo, M. M., Cantoral, A., Kobrosly, R., Estrada, D., ... y Fuller, R. (2014). Niveles de Plomo en Sangre en México y su Implicación para la Carga Pediátrica de la Enfermedad. *Annals of global health*, 80(4), e1-e11.
- Chen, A., Cai, B., Dietrich, K., Radcliffe, J. y Rogan, W. (2007). Lead exposure, IQ, and behaviour in urban 5-7 year olds: Does lead affect behaviour only by lowering IQ? *Pediatrics*, 119, 650-658.
- Chen, H., Kwong, J. C., Copes, R., Tu, K., Villeneuve, P. J., van Donkelaar, A., Hystad, P., Martin, R. V., Murray, B. J., Jessiman, B., Wilton, A. S., Kopp, A. y Burnett, R. T. (2017). Living near major roads and the incidence of dementia, Parkinson's disease, and multiple sclerosis: a population-based cohort study. *Lancet*, 389, 718-726. doi: 10.1016/S0140-6736(16)32399-6
- Cole, R. H., Frederick, R. E., Healy, R. P. y Rolan, R. G. (1984). Preliminary findings of the priority pollutant-monitoring project of the nationwide urban run-off program. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 56, 898-908.
- Corona-Cuapio, R., Sánchez-Torres, A., Manahan, S. E. y Durán-de-Bazua, C. (2011). Aire en F. Bautista (ed.), *Técnicas de muestreo para manejadores de recursos naturales*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Deitrich, K. (2000). Enviromental neurotoxics and psychological development en K. O. Yeats, M. D. Ris y H. G. Taylor (eds.), *Pediatric neuropsychology: research, theory and practice*. Guilford Press, pp. 206-234.
- Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. y Egwurugwu, J. N. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2, 112-118.

- Farkas, A., Erratico, C. y Viganó, L. (2007). Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po. *Chemosphere*, 68, 761-768.
- Fortoul, T.I., Quan-Torres, A., Sánchez, I., López, I.E., Bizarro, P., Mendoza, M.L., Osorio, L.S., Espejel-Maya, G., Avila-Casado, M.D.C., Avila-Costa, M.R. y Collin-Barenque, L., (2002). Vanadium in ambient air: concentrations in lung tissue from autopsies of Mexico City residents in the 1960s and 1990s. *Archives of Environmental Health: An International Journal*, 57(5), 446-449.
- García, G. B. (2006). El vanadio, un elemento ambiguo. *Acta toxicológica argentina*, 14(2), 32-36.
- Gupta, G. y Narayanan, R. (1992). Nitrogen fixation in soybean treated with nitrogen dioxide and molybdenum. *Journal of Environmental Quality*, 21, 46-49.
- Hammond, J., Maher, B. A., Gonet, T., Bautista, F. y Allsop, D. (2022). Oxidative Stress, Cytotoxic and Inflammatory Effects of Urban Ultrafine Road-Deposited Dust from the UK and Mexico in Human Epithelial Lung (Calu-3) Cells. *Antioxidants*, 11, 1814. doi: 10.3390/antiox11091814
- Hunt A., Abraham, J. L., Judson, B. y Berry, C. L. (2003). Toxicologic and epidemiologic clues from the characterization of the 1952 London Smog Fine Particulate Matter in Archival Autopsy Lung Tissues. *Environmental Health Perspectives*, 111, 1209-1214.
- Ihl, T., Bautista, F., Cejudo, R., Delgado, C., Quitana, P., Aguilar, D. y Goguichashvili, A. (2015). Concentration of toxic elements in topsoils of the Metropolitan area of Mexico City: A spatial analysis using Ordinary Kriging and Indicator Kriging. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 31(1), 47-62.
- Jung, C. R., Lin, Y. T. y Hwang B. F. (2015). Ozone, particulate matter, and newly diagnosed Alzheimer's disease: a population-based cohort study in Taiwan. *Journal fo Alzheimer's Disease*, 44, 573-584. doi: 10.3233/JAD-140855
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (2001). *Trace metals in soils and plants*. CRC Press, Boca Raton.
- Kodavanti, U. P., Hauser, R., Christiani, D. C., Meng, Z. H., McGee, J., Ledbetter, A., Richards, J. y Costa, D. L. (1998). Pulmonary responses to oil fly ash particles in the rat differ by virtue of their specific soluble metals. *Toxicological Sciences*, 43, 204-212.
- Lenntech, (2024). *Cobalto*. Lenntech. <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/co.htm>

- Martínez, K., Souza, V., Bucio, L., Gómez, L. E. y Gutiérrez, M. C. (2013). Cadmio: efectos sobre la salud. Respuesta celular y molecular. *Acta Toxicológica Argentina*, 21, 33-49.
- Moulis, J. M. y Thévenod, F. (2010). New perspectives in cadmium toxicity: an introduction. *Biomaterials*, 23, 763-768.
- Mortamais, M., Gutierrez, L. A., de Hoogh, K., Chen, J., Vienneau, D., Carrière, I., Letellier, N., Helmer, C., Gabelle, A., Mura, T., Sunyer, J., Benmarhnia, T., Jacquemin, B. y Berr, C. (2021). Long-term exposure to ambient air pollution and risk of dementia: results of the prospective Three-City Study. *Environment International*, 148, 106376. doi: 10.1016/j.envint.2020.106376
- Nolan, K. (2003). Copper Toxicity Syndrome. *Journal of orthomolecular psychiatry*, 12, 270-282.
- Okeson, C. D., Riley, M. R., Fernandez, A. y Wendt, J. (2003). Impact of the composition of combustion generated fine particles on epithelial cell toxicity: influences of metals on metabolism. *Chemosphere*, 51, 1121-1128.
- OSHA (Occupational Safety and Health Administration). (2023). *Todo sobre OSHA*. Departamento del Trabajo de los EE. UU. Administración de Seguridad y Salud Ocupacional. <https://www.osha.gov/sites/default/files/publications/osha3173.pdf>
- Pérez, P. E. y Azcona, M. I. (2012). Los efectos del cadmio en la salud. *Revista Española Médico-Quirúrgica*, 17, 199-205.
- Prieditis, H. y Adamson, I. Y. (2002). Comparative pulmonary toxicity of various soluble metals found in urban particulate dusts. *Experimental Lung Research*, 28, 563-576.
- Querol, X. (2008). Calidad del aire, partículas en suspensión y metales. *Revista española de salud pública*, 84, 447-454.
- Romieu, I. (2003). Uso de los datos de plumbemia para evaluar y prevenir el envenenamiento infantil por plomo en Latinoamérica. *Salud pública de México*, 45, 244-251.
- Russ, T. C., Cherrie, M. P. C., Dibben, C., Tomlinson, S., Reis, S., Dragosits, U., Vieno, M., Beck, R., Carnell, E., Shortt, N. K., Muniz-Terrera, G., Redmond, P., Taylor, A. M., Clemens, T., van Tongeren, M., Agius, R. M., Starr, J. M., Deary, I. J. y Pearce, J. R. (2021). Life course air pollution exposure and cognitive decline: modelled historical air pollution data and the Lothian birth cohort 1936. *Journal Alzheimer's Disease*, 79, 1063-1074. doi: 10.3233/JAD-200910

- Sahagún, M. A. (2009). *Efecto Genotóxico de las Partículas Atmosféricas Urbanas* [Tesis de maestría]. Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo-Instituto Politecnico Nacional.
- Statistica, 2022. *Evolución anual de la producción global de cadmio refinado en el mundo de 2010 a 2022 (en toneladas métricas)*. Statistica. Recuperado el 20 de enero de 2024. <https://es.statista.com/estadisticas/1140277/produccion-de-cadmio-refinado-a-nivel-mundial/>
- Sposito, G. (2008). *The chemistry of soils*. Oxford University Press.
- Su, J. F., Le, D. P., Liu, C. H., Lin, J. D., y Xiao, X. J. (2020). Critical care management of patients with barium poisoning: a case series. *Chinese medical journal*, 133(6), 724-725. doi: 10.1097/CM9.0000000000000672
- Upadhyay, D., Panduri, V., Ghio, A. y Kamp, D. W. (2003). Particulate matter induces alveolar epithelial cell DNA damage and apoptosis: Role of free radicals and the mitochondria. *American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology*, 29, 180-187.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). (1991). *Technical Support Document for Water Quality-Based Toxics Control*. Office of Water. Washington, DC. EPA/505/2-90/001.
- Valdés, F. y Cabrera, V. (1999). *La contaminación por metales pesados en Torreón, Coahuila, México*. Texas Center for Policy Studies.
- Vyskočil, A. y Viau, C. (1999). Assessment of molybdenum toxicity in humans. *Journal of Applied Toxicology*, 19(3), 185-192.
- WHO (World Health Organization). (2000). *The world health report 2000*. ONU. <https://www.who.int/publications/i/item/924156198X>
- Wilson, W. E y Suh, H. H. (1997). Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 47, 1238-1249.
- Wright, D. T., Cohn, L. A., Li, H., Fisher, B., Ming, L. y Alder, K. B. (1994). Interactions of oxygen radicals with airway epithelium. *Environmental Health Perspectives*, 102, 85-90.

3. Técnicas de muestreo de suelos, plantas y polvos en ambientes urbanos

Rubén Cejudo
Alexander Sánchez
Carmen Delgado
Avtandil Gogichaishvili
Francisco Bautista

Plan de muestreo general

Durante las investigaciones ambientales, la etapa de recolección de muestras de un área o sitio en particular representa una de las fases más importantes. En primer lugar, es indispensable definir claramente cada una de las etapas y los procedimientos que se deberán realizar en campo para la obtención de muestras, tales como plan de muestreo, tipo y técnica de muestreo, manejo, embalaje y preparación de muestras en el laboratorio.

El objetivo general de este capítulo es ofrecer una metodología para la obtención y manejo de muestras de suelo, plantas y polvo para estudios magnéticos y geoquímicos en zonas urbanas mediante un muestreo sistemático con la finalidad de hacer análisis espacial.

El plan de muestreo consiste en establecer y organizar los procedimientos que deben ser aplicables para la recolección de muestras en la zona urbana de estudio. En esta etapa se determinan los sitios y la época del año en que será desarrollado el levantamiento de muestras, la cual se define a partir del análisis de la información climática existente para el área de estudio (temperatura media diaria, precipitación y días sin lluvia), con el fin de tener unas condiciones ideales para el trabajo de campo.

Durante esta fase del estudio se establecen los criterios específicos para cada una de las muestras que serán recolectadas, con la finalidad de tener un control de calidad de las mismas, esto permitirá obtener muestras realmente representativas

del área de estudio. En cuanto a la logística es necesario establecer los insumos que serán requeridos para el trabajo de campo, dentro de los cuales es ideal poder contar con un vehículo que permita la transportación de personal y muestras ambientales.

Durante la etapa de planeación se define el tipo de muestreo; es decir, si se trata de muestreo sistemático, sistemático aleatorio, aleatorio, etc. (Bautista *et al.*, 2011); esto es establecido de acuerdo con las condiciones de cada área de trabajo. El número de muestras a recolectar debe ser definido dependiendo del tipo de trabajo a realizar: muestreo exploratorio, a detalle, a fondo o de comprobación (SE, 2006). Si se pretende obtener modelos de distribución espacial de metales pesados y propiedades magnéticas mediante técnicas geoestadísticas es necesario contar, por lo menos, con 100 sitios de muestreo, que es un número adecuado para realizar el análisis según lo recomendado por Webster y Oliver (1990). Para esto se recomienda hacer un muestreo sistemático bidimensional empleando una configuración de rejilla regular rectangular (Bautista *et al.*, 2011) con el fin de proporcionar un cubrimiento homogéneo sobre el área urbana estudiada (Figura 3.1). Para garantizar la sistematicidad en el muestreo, la mancha urbana de cada ciudad deberá ser dividida en superficies de igual tamaño (Webster y Oliver, 1990, 2007) en donde el uso de suelo y tipo de vialidad son variables complementarias para definir la estratificación del territorio.

Por otra parte, es necesario identificar los posibles problemas para cada uno de los sitios de muestreo en cuanto a accesibilidad, ya que algunos sitios pueden estar dentro de zonas restringidas (fraccionamiento, instalaciones de seguridad, etc.); es recomendable establecer rutas entre los sitios para optimizar los tiempos de desplazamiento entre cada lugar de muestreo. Para ello, se utilizarán mapas impresos con las vialidades y sitios de muestreo, y un equipo con sistema de navegación GPS en el cual previamente serán cargados los mapas de la ciudad y marcados todos los sitios de muestreo.

Un aspecto clave del trabajo en campo es registrar toda la información de cada sitio de muestreo que permita mejorar el análisis y la interpretación de los resultados. Una libreta de campo y un registro fotográfico pueden satisfacer dicha necesidad. La información básica que debe registrarse en la libreta de campo es:

- » Georreferencia determinada con un receptor GPS, fecha y hora de recolección de muestras, y nombre de las calles para cada sitio de muestreo.
- » Clasificación del sitio según el uso de suelo: residencial, industrial, comercial, agrícola, mixto, equipamiento, área verde, área protegida.
- » Tipo de vialidad: primaria, secundaria, terciaria, rural, sin vialidad.

- » Tipo de muestras ambientales recolectadas: suelo, planta, polvo urbano y/o suelo control o testigo.
- » Tipo de superficie sobre la que yacen los polvos urbanos: pavimento, cemento, terracería, suelo, adoquín o empedrado.
- » Área de barrido y tipo de barrido del polvo urbano: superficial (polvo abundante) o total (poco polvo).
- » Nombre científico y común de las especies de plantas recolectadas.
- » Otros datos relevantes del sitio son: el registro de condiciones climáticas, tránsito vehicular, edificaciones e infraestructura; actividades ajenas al proceso propio de contaminación que pudieran influir en la calidad del muestreo, presencia de residuos o materiales de relleno, etcétera.

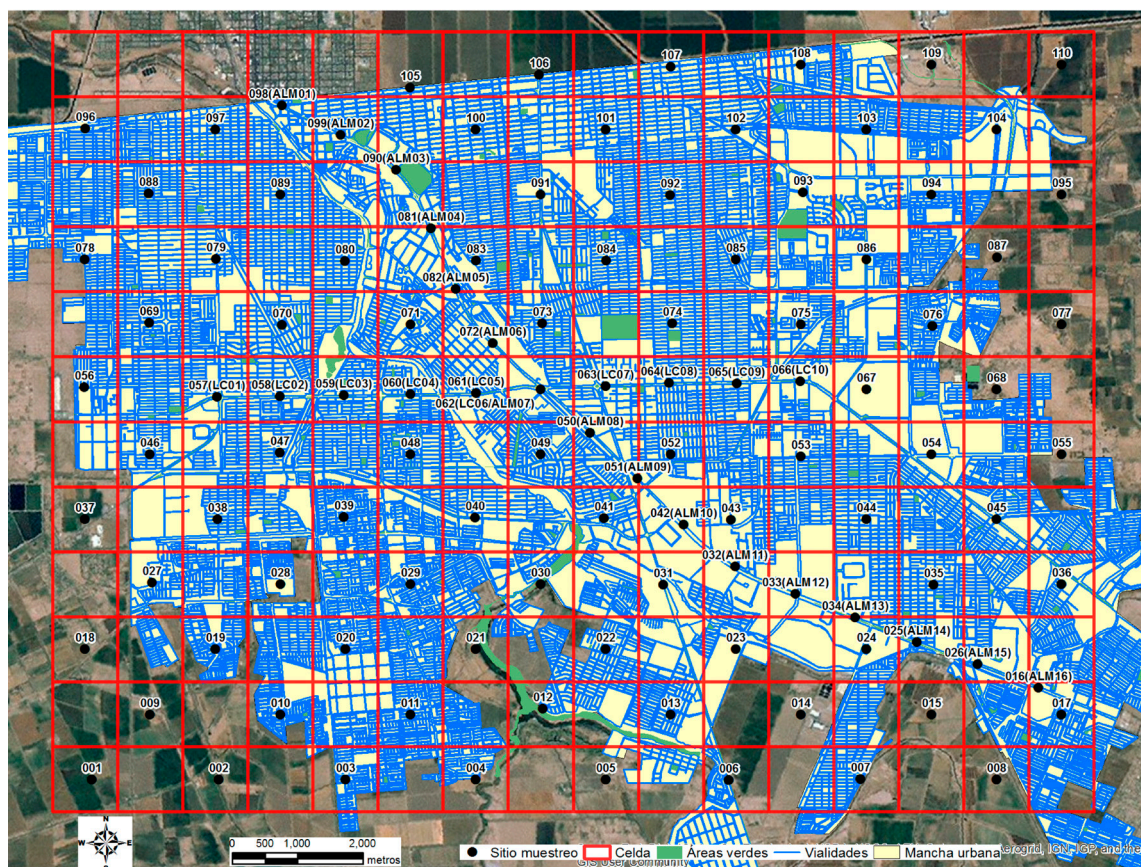


Figura 3.1. Traza urbana de la ciudad de Mexicali con la selección de sitios de muestreo.

Si se registran los usos del suelo, los tipos de vialidad, las superficies de recolección de los polvos y las especies de plantas es posible hacer análisis comparativos, además análisis espaciales.

Con la finalidad de evitar que el equipo que se emplea en cada muestreo provoque una contaminación entre las diferentes muestras, es necesario establecer un protocolo para el manejo y limpieza de los materiales utilizados.

Finalmente, se establece un protocolo de seguridad personal con su correspondiente material de protección que cumpla la misión de minimizar el riesgo de sufrir alguna lesión o daño que pueda ocurrir en el momento de recolectar una muestra. El protocolo debe ser cumplido por parte del personal que participa en el levantamiento de muestras.

Muestreo de suelos urbanos

El material recomendado para el levantamiento y embalaje de muestras de suelo debe de ser de fácil limpieza, resistente al desgaste, preferentemente de plástico, y debe de estar libre de cualquier sustancia que pueda contaminar la muestra.

En el caso de los suelos se obtienen muestras superficiales, es decir, solo se toman muestras entre 0 a 5 cm de profundidad a partir de la superficie del suelo, y en algunos casos se toma una muestra adicional testigo o control que se extrae de una profundidad mayor. Para las muestras superficiales, es necesario contar con extractor de núcleos (o nucleador) de 5 cm de largo y 5 cm de diámetro de PVC o aluminio, un trozo de madera de 10 x 10 cm, un martillo o mazo, una pala pequeña de jardinería que facilite la extracción del núcleo y su contenido, y una cuchara de plástico útil para extraer muestras de suelo arenoso y poco consolidado (Figura 3.2a). Las muestras control se obtienen a través de un nucleador de 30 cm de largo y 5 cm de diámetro o de un nucleador de 5 cm de largo y 5 cm de diámetro de PVC o aluminio, además se requiere de una pala mediana para excavaciones (Figura 3.2b).

La muestra de suelo extraída con el nucleador se empaqueta en doble bolsa de polipropileno con cierre y capacidad de 500 g. La bolsa debe tener una etiqueta con los datos de georreferencia, número de sitio, localidad del sitio, nombre de la persona que realizó el levantamiento, fecha y hora.

Los materiales de limpieza del equipo de muestreo consisten en brocha o cepillo, alcohol, algodón y toallas húmedas.

El personal que colabore en el muestreo debe protegerse utilizando señalamiento vial, chaleco con franjas reflejantes, mascarilla sencilla de filtro o cubrebocas, guantes de látex o hule (Figura 3.2c).



Figura 3.2. Materiales para el muestreo de suelo urbano:

- a) material de recolección, empaquetado y limpieza utilizado en muestras superficiales;
- b) material de recolección, empaquetado y limpieza empleado en muestras control o testigo;
- c) material de seguridad personal.

Procedimiento para la extracción de muestra simple de suelo superficial (0 a 5 cm)

El objetivo es tomar muestras representativas del área de estudio, por lo que se debe evaluar el sitio donde se realiza la recolección de la muestra. Para ello es recomendable seguir los siguientes criterios de evaluación y selección:

- » El punto de muestreo debe ser un lugar que esté al aire libre y que no tenga una influencia directa de una fuente de contaminación, por lo que se evita tomar la muestra cerca de construcciones recientes, rejas oxidadas, frente a talleres de herrería, pinturas, etc., o cuando por su ubicación constituyan una fuente de alteración de tipo local.
- » Los sitios de extracción pueden ubicarse en parques y jardines públicos, jardines particulares, jardineras en la banqueta, camellones de vialidades y calles no pavimentadas.
- » Cuando sea posible, la muestra debe ser tomada cerca de un árbol maduro o viejo que tenga un tronco grueso para garantizar que el suelo ha permanecido en ese lugar por un largo período de tiempo.
- » Una vez ubicado el lugar de levantamiento se toman las coordenadas del sitio con GPS y anotar aquellas observaciones que se requieran en la libreta de campo para el apartado de suelo.

Para cada sitio de muestreo se toman dos núcleos con el fin de garantizar una cantidad adecuada de muestra para los análisis de laboratorio. Si en el área

de extracción se detecta la presencia de restos de plantas, deben retirarse antes del muestreo (Figura 3.3a). De igual manera, si se encontraran restos de materiales antrópicos, también deben ser retirados y anotados en la libreta de campo para posibles consideraciones del estudio en el futuro. Si se encuentran fragmentos de roca con un diámetro aproximado mayor a 2 mm, deben ser retirados manualmente.

En el área limpia se coloca el cilindro de PVC o aluminio de 5 cm de largo en forma vertical sobre la superficie del suelo, que sirve como extractor de núcleos de la muestra de suelo, sobre el que se coloca el trozo de madera de 10 x 10 cm el cual es golpeado con un martillo o pequeño mazo para que se introduzca en el suelo (Figura 3.3b). Una vez que el cilindro de nucleación se ha insertado a la profundidad deseada en el suelo se extrae con cuidado, para lo cual se puede emplear la pala de jardinería (Figura 3.3c) o, en su defecto, se emplea una cuchara de plástico para extraer el material del nucleador (Figura 3.3d). El suelo es depositado dentro de una bolsa de polipropileno con cierre para evitar una contaminación. La bolsa debe ser marcada por fuera con un plumón de tinta indeleble y debe tener una etiqueta de papel con los datos de georreferencia, número de sitio, localidad del sitio, persona que efectuó el levantamiento, fecha y hora.



Figura 3.3. Muestreo de suelo superficial: a) limpieza de la superficie del sitio a muestrear; b) procedimiento para toma de muestra; c) extracción del nucleador con pala de jardinería; d) extracción de suelo al interior del núcleo con cuchara de plástico.

El procedimiento se repite para la extracción de una segunda muestra del mismo sitio, la cual puede ser depositada en la misma bolsa. Se deben tomar fotografías en cada uno de los sitios de extracción, las cuales deben estar referenciadas.

Cuando se haya terminado la extracción de suelo, se procede a la limpieza del material. Primer paso, se cepillan todos los instrumentos con una brocha; segundo paso, se hace limpieza de la madera y martillo o mazo con una toalla húmeda o pedazo de algodón humedecido con alcohol para retirar la suciedad; tercero, se limpia muy bien el cilindro de PVC o aluminio con la toalla o algodón humedecido; por último, se limpian perfectamente los guantes de la persona o personas que participaron en el levantamiento. Todo el material limpio se resguarda en una bolsa de polipropileno con cierre para evitar su contaminación durante la transportación entre sitios.

Se sugiere que durante todo el período de muestreo sea una sola persona quien realice la actividad, esto con la finalidad de garantizar homogeneidad en los criterios de evaluación y extracción de la muestra de suelo.

Procedimiento para la extracción de muestra simple de suelo control o testigo

La cantidad a recolectar de este tipo de muestras y su ubicación espacial dependerá de las condiciones propias de cada área de estudio. Se recomienda que el número de muestras control corresponda aproximadamente al 10 % del total de sitios planteados en la rejilla rectangular del muestreo sistemático en el área urbana de estudio. En lo posible, los sitios seleccionados para tomar la muestra control harán parte de los sitios marcados en la rejilla rectangular y deben pertenecer a alguno de los siguientes usos de suelo (ordenados según su predilección de mayor a menor): área verde o área protegida, agrícola, equipamiento (parques y zonas de recreación). Se procurará que estén bien distribuidos en toda el área de estudio, una estrategia propuesta para esto es dividir la rejilla de muestreo en cuatro cuadrantes tratando de que cada cuadrante tenga el mismo número de sitios control. Una vez en campo, se debe verificar que los sitios control se caractericen por no presentar contaminación o que tengan un impacto humano reducido. Se proponen dos variantes del procedimiento para la toma de muestra control:

La primera consiste en tomar la muestra a una profundidad de 20 cm de la superficie del suelo. Se emplea una pala pequeña para realizar la excavación hasta la profundidad deseada (Figura 3.4a) y acto seguido se procede a identificar y coleccionar la muestra control, tal y como se describió en el caso de la toma de muestra simple de suelo superficial (Figura 3.4b).

Para la segunda, se hace una excavación más amplia y profunda con el fin de encontrar el horizonte de suelo sobre el cual yace el horizonte más superficial (Figura 3.4c), en algunos casos podría tratarse de un horizonte B. Una vez que se ha encontrado el horizonte deseado, se procede a la extracción de la muestra, tal como ya se ha mencionado en el caso de muestras superficiales (Figura 3.4d).



Figura 3.4. Muestreo de suelo control o testigo: a) excavación somera de 20 cm de profundidad; b) procedimiento para toma de muestra; c) excavación más profunda hasta encontrar horizonte subyacente; d) extracción del núcleo.

La muestra se pone en doble bolsa, una de ellas identificada con plumón de tinta indeleble. Entre las dos bolsas se introduce una etiqueta para su identificación. La persona encargada del muestreo superficial de suelo se encargará de hacer el muestreo control, teniendo en cuenta las mismas precauciones de seguridad personal, evitando la contaminación de la muestra y limpiando de manera apropiada el material empleado.

Todas las muestras recolectadas deben resguardarse dentro de una caja y almacenarse a temperatura ambiente.

Muestreo de polvo urbano

El equipo de recolección, limpieza y empaque debe constar de elementos que no contengan hierro, por lo que se recomienda usar materiales de plástico para evitar la contaminación de las muestras. Es importante que todo el material sea nuevo o esté debidamente limpio.

El material de muestreo consta de una brocha de 5 cm o 10 cm de ancho, una mica plástica sin grabados ni pegamentos de 20 x 20 cm, un flexómetro o cinta métrica plástica de 1 m (puede ser sustituido por un cordón de 4 m), cinta adhesiva (*masking tape*), y una pequeña mochila para transportar el equipo (Figura 3.5a).

El polvo urbano se empaqueta en doble bolsa de polipropileno (preferiblemente con cierre) con capacidad de 500 g. La bolsa contiene una etiqueta externa y una etiqueta interna de papel con los datos de georreferencia, número de sitio, localidad del sitio, persona que hizo el levantamiento, fecha y hora.

El equipo para limpiar el material de muestreo está constituido por toallas húmedas, alcohol etílico y algodón.

El material de seguridad está compuesto por señalamiento vial, chaleco con franjas reflejantes, mascarilla filtrante para compuestos sólidos de toxicidad baja que proteja contra partículas finas (polvos y fibras), guantes de látex o hule (Figura 3.5b).

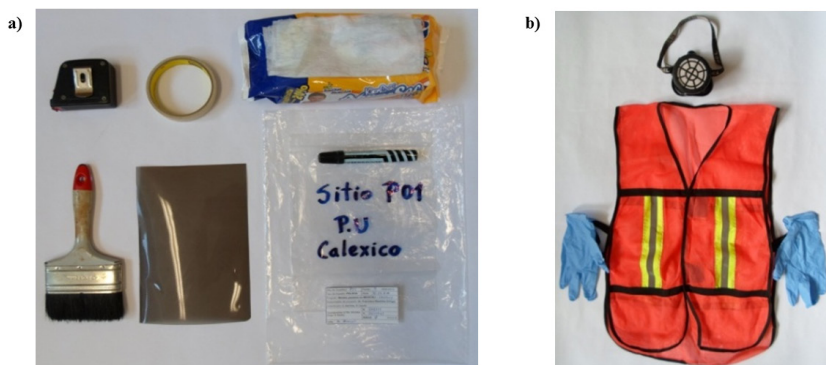


Figura 3.5. Materiales para el muestreo de polvo urbano:

a) material de recolección, empaquetado y limpieza; b) material de seguridad personal.

Para identificar el lugar más adecuado para la recolección de una muestra de polvo urbano, se requiere una evaluación del área en cuestión. Se proponen las siguientes recomendaciones:

- » No tomar muestras muy cercanas a talleres mecánicos, talleres de pintura, herrerías, puertas que estén muy deterioradas (oxidadas), alambrados, vallas metálicas o cerca de vehículos abandonados.
- » Evitar las aéreas de acumulación excesiva, tales como: vados, cerca del alcantarillado, zonas que presenten residuos metálicos, de aceite o combustible.

Estas consideraciones deben de tomarse en cada lugar con la finalidad de obtener una muestra representativa del área.

Una vez identificado el sitio de levantamiento, el recolector debe resguardar y establecer un perímetro de seguridad; es recomendable colocar un vehículo con las luces intermitentes encendidas que sirva de protección del recolector y del área de muestreo en contra del tráfico vehicular a una distancia de 1.5 m o más; se pueden colocar adicionalmente algunos señalamientos viales (conos o vallas con reflejantes). Con el área de muestreo resguardada, el recolector debe ponerse el equipo de seguridad personal (chaleco con reflejantes, mascarilla, guantes, gafas protectoras) antes de delimitar el sitio de muestreo.

El área donde será colectado el polvo urbano debe estar por debajo de la banqueta o acera, sobre el camino (asfalto, cemento, pavimento, adoquín, empedrado, terracería, etc.); ahí se delimita un metro cuadrado de superficie con la cinta métrica o flexómetro (Figura 3.6a). Se emplea la cinta adhesiva para delimitar el área de muestreo y con sumo cuidado se barre completamente el área delimitada con la brocha, se evita pisar dentro del área marcada para no contaminar la muestra (Figura 3.6b).

Es importante formar cúmulos de polvos cada 20 o 30 cm para así obtener de cuatro a seis cúmulos de polvo dentro del área (Figura 3.6c), esto permite evitar la pérdida de material debido a la dispersión que pueda sufrir el material. Una vez que se tienen los cúmulos, son recolectados con la brocha y la mica de plástico (Figura 3.6d) y colocados en una bolsa de polipropileno (plástico) debidamente rotulada con el plumón indeleble y etiquetas de identificación en su interior (georreferencia y claves de identificación). Se debe recolectar como mínimo una muestra de 30 a 50 g de material aproximadamente; en caso de no obtener la cantidad requerida, se marca otro metro cuadrado y se repite el mismo procedimiento.

Algunas veces se presentan las siguientes situaciones:

- » En el sitio no existe banqueta: la solución es tomar la muestra al lado del camino.

- » Existe demasiado polvo en el sitio: la solución es barrer suavemente la parte superficial de área delimitada.
- » El camino es de terracería: la solución es barrer suavemente la superficie del área.

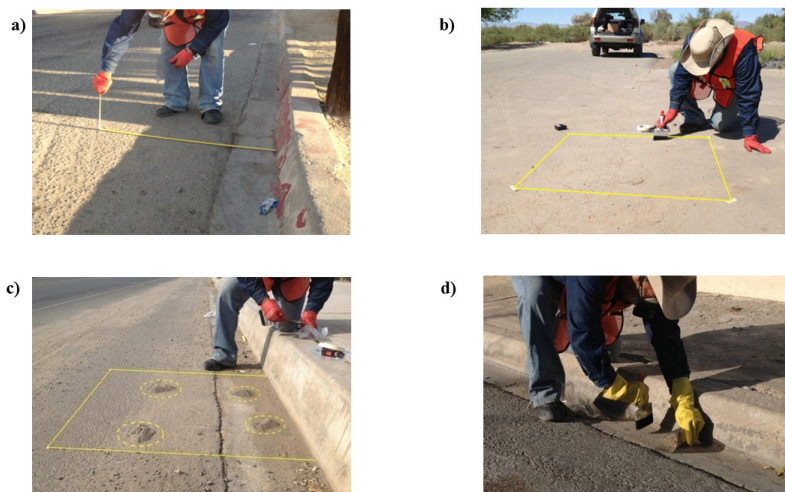


Figura 3.6. Muestreo del polvo urbano: a) delimitación de la superficie de recolección; b) barrido y acumulación del material; c) cúmulos de polvo dentro del área de barrido; d) recolección del polvo con brocha y mica de plástico.

Se recomienda que una misma persona haga el levantamiento de todas las muestras del estudio con la finalidad de mantener el mismo criterio durante la recolección.

El proceso de limpieza de los utensilios se hace al final de cada levantamiento de muestra. Es necesario contar con una mochila o caja para colocar y transportar los materiales limpios. Inicialmente se limpian muy bien los guantes con una toalla húmeda o alcohol y algodón, esto sin quitárselos de la mano, después, se limpia perfectamente con una toalla húmeda la mica de plástico (por ambos lados) y se resguarda en la mochila. La brocha se limpia con otra toalla húmeda, comenzando con el mango y finalizando con las cerdas. Posteriormente, se vuelven a limpiar los guantes y se procede a retirarlos de las manos.

Todas las muestras recolectadas son resguardadas dentro de una caja a temperatura ambiente.

Muestreo de plantas

El material para la recolección de hojas está conformado por unas tijeras de jardinería, bolsas de papel y una pequeña mochila para transportar el equipo (Figura 3.7a). Las hojas recolectadas se empaquetan en una bolsa de papel de tamaño mediano (15 x 28 cm). La bolsa contiene una etiqueta externa realizada con plumón de tinta indeleble y una etiqueta interna de papel con los datos de georreferencia, número de sitio, localidad del sitio, persona que realizó el levantamiento, fecha y hora (Figura 3.7a).

El material de seguridad personal está compuesto por chaleco con franjas reflejantes, mascarilla sencilla de filtro o cubreboca, guantes de látex o hule y gafas protectoras (Figura 3.7b).



Figura 3.7. Materiales para el muestreo de hojas de plantas: a) material de recolección, empaquetado y limpieza; b) material de seguridad personal.

La mayoría de los estudios de biomonitorio por acumulación pasiva de material particulado de grano fino suspendido en el aire, que debido a su reducido tamaño podría ingresar al sistema respiratorio humano, se han realizado en zonas templadas del planeta (Europa, América del Norte, Asia) en hojas de especies vegetales que no son de uso frecuente en el ornato de las ciudades ubicadas en zonas de clima tropical o subtropical, que es precisamente la franja sobre la cual se ubica el territorio mexicano y gran parte de Latinoamérica.

Algunos de esos estudios han reportado resultados obtenidos en hojas aciculares de coníferas como el *Pinus nigra* (Urbat *et al.*, 2004; Lehndorff *et al.*, 2006; Lehndorff y Schwark, 2010) ; *Cupressus corneyana* (Gautam *et al.*, 2005); y en

plantas de hoja ancha como los abedules, *Betula pendula*, (Matzka y Maher, 1999; Maher *et al.*, 2008); encinos, *Quercus ilex*, (Moreno *et al.*, 2003; Szönyi *et al.*, 2008); arce real, *Acer platanoides*, y arce blanco, *Acer pseudoplatanus*, (Hanesch *et al.*, 2003); árboles del género *Platanus sp.* (Moreno *et al.*, 2003; McIntosh *et al.*, 2007); roble sedoso o australiano, *Grevillea robusta*, (Gautam *et al.*, 2005); cepillo o limpia botellas, *Callistemon lanceolatus*, (Gautam *et al.*, 2005); tilo de hoja ancha, *Tilia platyphyllos*, (Mitchell y Maher, 2009); jacaranda, *Jacaranda mimosifolia*, (Olowoyo *et al.*, 2010); etcétera.

A la fecha, son pocas las investigaciones realizadas y publicadas en México y Latinoamérica, motivo por el cual se hace necesario encontrar nuevas especies que puedan ser utilizadas en estudios de monitoreo de la contaminación atmosférica en ciudades. Algunos de los trabajos publicados son los siguientes: en México se ha investigado la utilidad que tienen las hojas maduras de árboles de la especie *Ficus benjamina* (Figura 3.8a) como indicadoras de polución atmosférica en ciudades (Aguilar *et al.*, 2012); en Uruguay, hojas jóvenes del árbol de la especie *Fraxinus americana* (Figura 3.8c) se han empleado para estudios de vigilancia y caracterización de contaminantes del aire en la ciudad de Montevideo (Pétronille *et al.*, 2011); en Colombia se muestrearon hojas del arbusto *Sambucus nigra* (Figura 3.8d) para estudios de magnetismo ambiental en la ciudad de Bogotá (Aguilar *et al.*, 2013). Adicionalmente, en México se han realizado muestreos de hojas de árboles de varias especies (*Ficus microcarpa*, *Cupressus sempervirens* variedad “stricta”, *Cupressus spp.*, *Tabebuia rosae*; Figuras 3.8b, 3.8e, 3.8f y 3.8g, respectivamente) y de una especie arbustiva de ornato (*Nerium oleander*; Figura 3.8h) para estudios de magnetismo ambiental y concentración de metales pesados cuyos resultados no han sido publicados.

En términos generales, la identificación de algunas plantas apropiadas para el muestreo de hojas en una zona urbana en particular y la elección de una o dos especies se deben realizar con antelación a la fecha del muestreo. La elección dependerá de varios aspectos que se relacionan con:

- » La distribución espacial que tiene la planta en la zona urbana estudiada.
- » La capacidad que tiene la planta de acumular sedimentos en sus hojas.
- » El periodo de sedimentación de material particulado que se desea estudiar: representado en términos de días, meses o años según la longevidad de la hoja.
- » El intervalo de altura medido a partir de la superficie del suelo de donde se desea tomar las muestras de hojas.

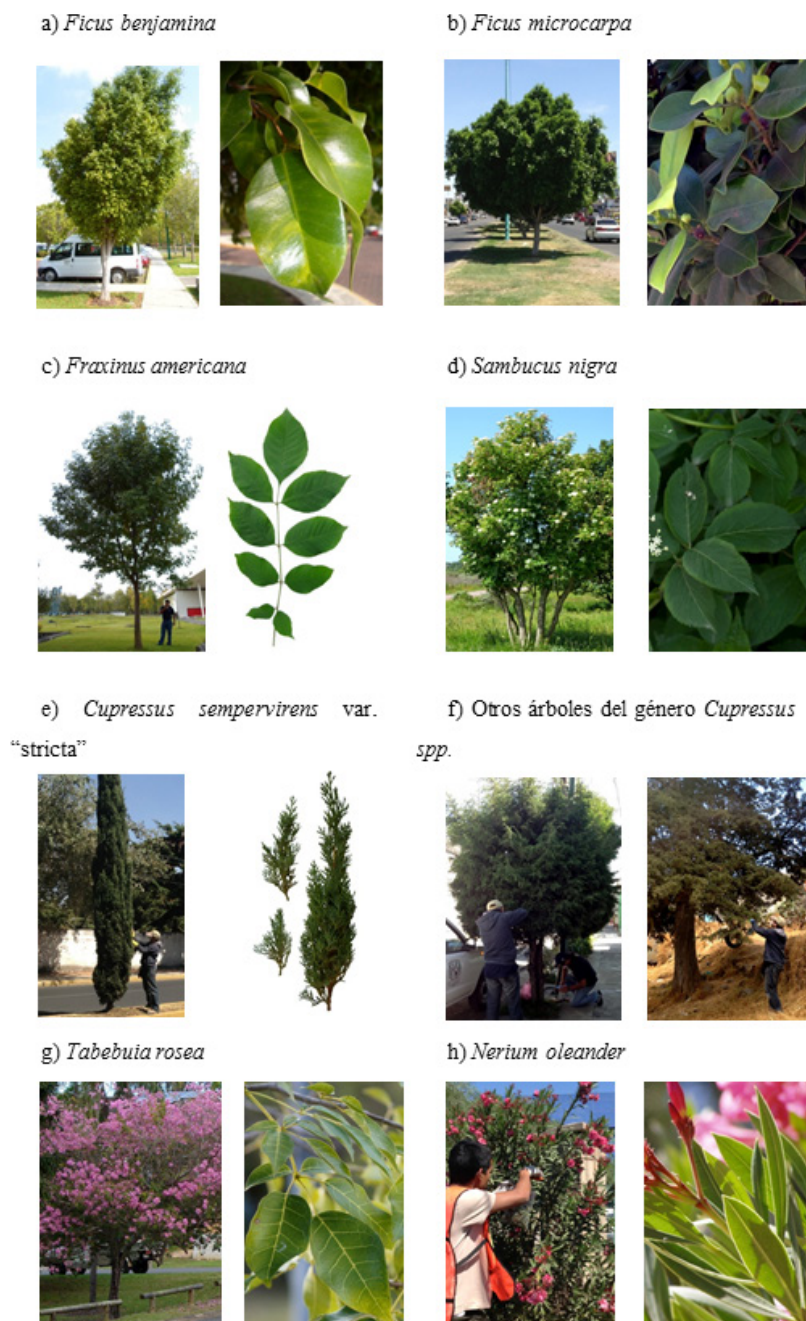


Figura 3.8. Algunas especies utilizadas para muestreos de hojas en México y Latinoamérica.

El aspecto más importante para la elección de la planta a muestrear tiene que ver con la distribución espacial de la misma en la zona urbana de estudio. Se le debe asignar máxima prioridad a plantas que tengan la más alta frecuencia de uso en el ornato público y privado para garantizar representatividad en el muestreo, para esto se recomienda consultar la información existente y más actualizada de un inventario de flora de la ciudad a estudiar.

Para favorecer la acumulación pasiva del material particulado suspendido en el aire y su adherencia en la superficie de la hoja, la especie de planta a elegir para el muestreo idealmente debe secretar látex (p. ej. *Ficus benjamina* y *Ficus microcarpa*), aceites (p. ej. *Nerium oleander*) o resinas en sus hojas y tallos. En algunas especies de plantas la morfología y disposición de sus hojas favorecen la retención de sedimentos, por ejemplo, el género *Cupressus spp.* posee hojas muy pequeñas (2-6 mm de longitud) con forma de escama, alineadas en parejas opuestas e imbricadas, en la que proliferan pequeños intersticios donde se retienen partículas.

Si se quiere estudiar un largo período de sedimentación (uno o más años), se deben seleccionar árboles (p. ej. *Ficus benjamina*, *Ficus microcarpa*, *Cupressus spp.*) o arbustos (p. ej. *Nerium oleander*) de hojas persistentes o perennifolias. Si, por el contrario, el enfoque del estudio es hacia periodos de sedimentación menores a un año, se deben seleccionar árboles (p. ej. *Fraxinus americana*, *Tabebuia rosea*) o arbustos (p. ej. *Sambucus nigra*) de hojas caducas o caducifolias, o las hojas más jóvenes de árboles y arbustos de hoja perenne.

Si se quieren recolectar hojas ubicadas a poca altura a partir de la superficie del suelo (~0.5 a 1 m) de preferencia se deben elegir plantas de porte bajo como es el caso de los arbustos (p. ej. *Nerium oleander*) o árboles cuya ramificación inicie próxima al suelo (p. ej. *Cupressus sempervirens* variedad “stricta”).

Una vez elegida la planta a muestrear se hacen las siguientes recomendaciones para realizar un procedimiento estándar en cada sitio de muestreo: se debe verificar que la planta a muestrear sea vigorosa, se encuentre en buen estado fitosanitario y que tenga ramas con hojas al alcance de la mano para facilitar su recolección. Se descartarán árboles o arbustos recién plantados.

En términos generales, se recomienda tomar hojas que se encuentren dentro del intervalo de altura comprendido entre 0.5 a 2 m desde la superficie del suelo (Figura 3.9a), que coincide con las diferentes estaturas promedio según la edad de la población (niños, jóvenes y adultos) y es representativo del segmento de atmósfera que respira la gente al desplazarse caminando por la ciudad.

De la planta se eligen varias ramas accesibles, de las cuales se recolectan hojas maduras para el muestreo. Con ayuda de las tijeras de jardinería se realiza el corte en el pecíolo de la hoja y ésta debe caer al interior de la bolsa de papel que

se encuentra ubicada justo por debajo de la misma (Figura 3.9b); no se tocan las hojas para minimizar su contaminación y evitar la remoción del material acumulado en su superficie. La bolsa debe estar rotulada con plumón permanente y dentro de la misma habrá una etiqueta de identificación (georreferencia y claves de identificación). Para garantizar suficiente muestra, se recolectan de 20 a 30 hojas por planta, en lo posible rodeándola (Figura 3.9a).

Si en el sitio no se encuentra una planta adecuada para la toma de muestra no se realiza el procedimiento.



Figura 3.9. Muestreo de hojas de plantas: a) procedimiento de recolección; b) detalle del corte en el pecíolo de la hoja.

Una vez finalizado el muestreo se procede a limpiar inicialmente los guantes de protección sin retirarlos de las manos y luego las tijeras de jardinería con las toallas húmedas o algodón humedecido con alcohol. Posteriormente, se vuelven a limpiar los guantes y se procede a retirarlos de las manos. Todas las muestras recolectadas son colocadas dentro de una caja con la finalidad de mantenerlas ordenadas.

Para determinar la madurez las hojas se tienen en cuenta el tamaño de la lámina foliar, su color y brillo; por ejemplo, en la Figura 3.10 se observa el desarrollo de las hojas del *Ficus benjamina* y el aspecto de las hojas maduras recomendadas para recolectar. Se descartan hojas jóvenes, hojas senescentes, hojas visiblemente deterioradas y/o que presenten micelios de hongos que puedan ser confundidos con acumulación de material particulado.

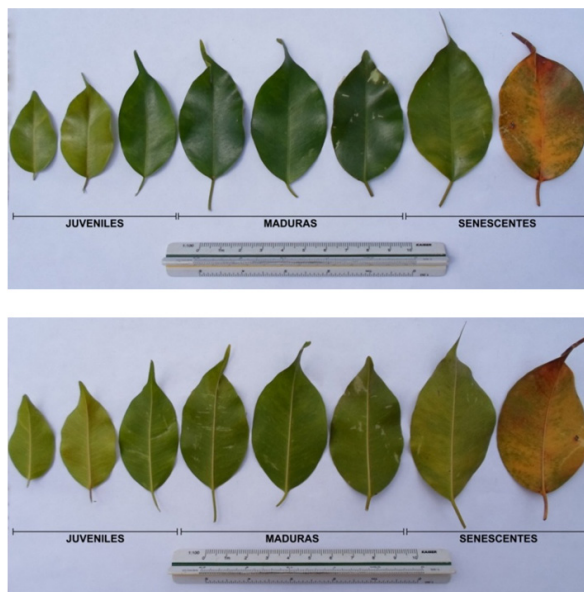


Figura 3.10. Desarrollo de la hoja de *Ficus benjamina*.
Arriba: vista del haz de las hojas. Abajo: vista del envés de las hojas.

Preparación de muestras para análisis magnéticos

Una vez realizado el muestreo, el trabajo continúa en el laboratorio, en donde se procede con la preparación de muestras para realizar los diversos análisis. El objetivo de esta etapa es obtener submuestras homogéneas representativas de la muestra total, para ello se establece una metodología de acuerdo con el tipo de muestra ambiental a tratar. El equipo de seguridad que debe emplear toda persona que trabaje en la manipulación y preparación de muestras consiste en guantes de látex, gafas protectoras, bata y mascarilla sencilla de filtro o cubreboca que proteja de partículas finas.

Los procedimientos que se llevan a cabo para la preparación de muestras ambientales son realizados en cinco fases: 1) recepción de muestras, 2) secado, 3) trituration, 4) pulverización y tamizado, 5) encapsulado y pesaje. Se debe tener en cuenta que la calidad de las muestras y los resultados a obtener al analizarlas en el laboratorio podrían ser afectados por estas actividades, debido a lo cual es necesario realizar cada una de las fases con mucho cuidado. Por ello se debe evitar que el equipo y los materiales que estén en contacto con las muestras provoquen su contaminación.

Todo el material que se emplea para la preparación de muestras se debe limpiar con una brocha o cepillo y lavar con agua o alcohol, esto debe realizarse en el intermedio del procesamiento de una muestra a otra. Si se emplea algún tipo de detergente para limpiar los utensilios de preparación de muestras, éste debe estar libre de fosfatos (SE, 2006).

Al momento de ser enviadas al laboratorio, las muestras de suelo y polvo urbano deben estar empaquetadas en envases o bolsas de polipropileno y las muestras de hojas en bolsas de papel blanco para evitar su descomposición debida a la transpiración durante el trayecto. El trabajo en el laboratorio inicia con la elaboración de un inventario de muestras (Figura 3.11) para identificar que todas se encuentren rotuladas y/o se les asignen un código de identificación. Todo el lote de muestras debe de estar acompañado siempre por su libreta de campo.



Figura 3.11. Recepción e inventario de muestras.

Para la asignación de código a las muestras (Figura 3.12) recomendamos lo siguiente: a) tomar tres consonantes del nombre de la localidad; b) escribir el número de sitio de toma de muestra; c) asignarle una letra A, B, etc., si la muestra está dividida en especímenes; d) señalar el tipo de muestra (suelo, polvo u hojas).

Una vez realizado el inventario de muestras, se procede a realizar el secado de la muestra con la finalidad de facilitar su manejo para obtener muestras más homogéneas, así como disminuir los cambios químicos que puedan llevarse a cabo por la humedad.

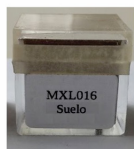
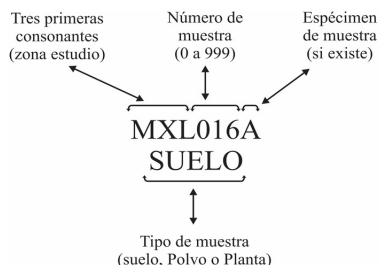


Figura 3.12. Ejemplo de asignación de código para una muestra de suelo de la ciudad de Mexicali.

Los procedimientos son diferentes para cada tipo de muestra, ya sea suelo, polvo y hojas.

Para el desarrollo de esta actividad es necesario contar con un espacio amplio, donde no existan corrientes de aire intensas ni exposición directa a la luz solar. La muestra debe ser sacada de su envase (Figura 3.13) y ser extendida sobre una charola de plástico, dejando una capa de máximo 2.5 cm del material con respecto del fondo, cada charola deberá tener el código de identificación de la muestra que posee.



Figura 3.13. Muestras de suelo secándose en charolas de plástico.

La muestra se seca a la sombra a una temperatura no mayor de 35 °C y con una humedad relativa de 30 y 70 % (Semarnat, 2002). Es posible el empleo de hornos eléctricos para el secado de las muestras, siempre y cuando no sobrepase la temperatura de 36 °C. El tiempo de duración del secado de muestras es de dos semanas. Posteriormente las muestras son colocadas de nuevo en un envase de plástico debidamente rotulado.



Figura 3.14. Horno eléctrico programable para el secado a 70°C con muestras de hojas.

Las muestras de hojas son sacadas de su envase y colocadas en charolas de plástico en un lugar cerrado y sin corrientes de aire intensas, tampoco deberán estar expuestas a la luz directa del sol. Las charolas deberán estar rotuladas con el

código de cada muestra que contengan. Posteriormente cada charola de plástico con muestra es introducida al horno eléctrico (Figura 3.14), el cual deberá estar programado para alcanzar y mantener una temperatura de 70 °C durante 24 horas, y finalmente las muestras son colocadas de nuevo en bolsas de papel debidamente rotuladas.

Para realizar esta actividad es necesario contar con malla 10 de plástico o de 2 mm de abertura, un mazo de plástico o madera y dos charolas de plástico. Este procedimiento se realiza con las muestras secas.

Inicialmente el material es depositado en una charola de plástico y se le retiran los restos visibles de material orgánico y fragmentos de rocas; posteriormente, se destruyen los agregados de suelo por medio del mazo de plástico o madera. Una vez terminado este procedimiento el material se pasa a través de la malla 10 de plástico siendo depositado en una charola de plástico limpia; el material grueso que quede atrapado en la malla es desechado. El material tamizado se coloca en un envase de plástico hermético y con su rotulación adecuada.

En el caso de las muestras de hojas y con la finalidad de minimizar pérdidas de material debido a la manipulación, las muestras de hojas secas únicamente son trituradas e inmediatamente empaquetadas en los contenedores especiales para realizar mediciones magnéticas. Para realizar este procedimiento es necesario un mortero y pistilo de porcelana o de madera, contenedor especial para mediciones magnéticas (cubo o cilindro de acrílico de 10 cm³), cuchara de plástico y cinta adhesiva.

Primero, se colocan alrededor de 3 a 5 hojas secas dentro del mortero y con mucho cuidado se trituran con el pistilo; el propósito es obtener fragmentos de aproximadamente 0.5 cm de diámetro, no es necesario llevar la muestra al grado de pulverización. El material obtenido se coloca dentro del envase de plástico verificando que este no tenga espacios por donde se salga el material, este procedimiento se repite hasta llenar el cubo con las hojas. Los cubos deben de ser llenados con una cantidad aproximada de entre 2 a 6 g de hoja seca; una vez obtenido este peso, los cubos se cierran y se coloca su etiqueta de identificación.

Para realizar el encapsulado de muestras se requiere de portamuestras especiales para realizar mediciones magnéticas (cubos de acrílico de 10 cm³) y cuchara de plástico.

Para muestras de suelo y polvo se toman aproximadamente entre 8 a 10 g de muestra y se introducen dentro del cubo de plástico, se verifica que no exista salida del material mientras se llena el cubo; al terminar el llenado se coloca la tapa, se sella con cinta adhesiva alrededor y se le coloca una etiqueta con su código de identificación correspondiente (Figura. 3.15).



Figura 3.15. Procedimiento de encapsulado de muestras de suelo y polvo urbano (Imagen propia y Cejudo, 2018).

Una vez encapsulada la muestra de suelo, polvo y hojas, se determina su peso, por medio de una báscula, la cual debe de permitir obtener lecturas de por lo menos 0.1g.

Para determinar el peso real de la muestra (W_{real}) se toma la lectura del peso del portamuestras vacío ($W_{\text{portamuestras vacío}}$), posteriormente se toma la lectura del portamuestras con la muestra ($W_{\text{portamuestras + material}}$) y se aplica la siguiente relación:

$$W_{\text{real}} = W_{\text{portamuestras + material}} - W_{\text{portamuestras vacío}}$$

Una vez terminado de tomar las lecturas de pesaje, las muestras están listas para ser analizadas en el laboratorio.

Referencias

- Aguilar, B., Cejudo, R., Martínez-Cruz, J., Bautista, F., Goguichaishvili, A., Carvalho, C. y Morales, J. (2012). Ficus benjamina leaves as indicator of atmospheric pollution: a reconnaissance study. *Studia Geophysica et Geodaetica*, 56(3), 879-887.
- Aguilar, B., Mejía, V., Goguitchaichvili, A., Escobar, J., Bayona, G., Bautista, F., Morales, J. J. e Ihl, T. J. (2013). Reconnaissance environmental magnetic study of urban soils, dust and leaves from Bogotá, Colombia. *Studia Geophysica et Geodaetica*, 57, 741-754. doi: 10.1007/s11200-012-0682-9
- Bautista, F., Cram, S. y Sommer, I. (2011). Suelos en F. Bautista, J. L. Palacios y H. Delfín (eds.), *Técnicas de muestreo para el estudio del manejo de recursos naturales y el cuidado del ambiente* (pp. 227-258). Universidad Nacional Autónoma de México.
- Cejudo, R. (2018). Susceptibilidad magnética y magnetización remanente isoterma del suelo urbano como estudio proxy para determinar zonas de acumulación de mineral magnético y metales pesados: conceptos y métodos en G.

- Vázquez y B. Solís (eds.), *Magnetismo ambiental y cambio climático* (pp. 193-222). Universidad Nacional Autónoma de México.
- Gautam, P., Blaha, U. y Appel, E. (2005). Magnetic susceptibility of dust-loaded leaves as a proxy of traffic-related heavy metal pollution in Kathmandu city, Nepal. *Atmospheric Environment*, 39(12), 2201-2211. doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.01.006
- Hanesch, M., Scholger, R. y Rey, D. (2003). Mapping dust distribution around an industrial site by measuring magnetic parameters of tree leaves. *Atmospheric Environment*, 37(36), 5125-5133. doi: 10.1016/j.atmosenv.2003.07.013
- Lehndorff, E. y Schwark, L. (2010). Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler—Part III: Major and trace elements. *Atmospheric Environment*, 44(24), 2822-2829. doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.04.052
- Lehndorff, E., Urbat, M. y Schwark, L. (2006). Accumulation histories of magnetic particles on pine needles as function of air quality. *Atmospheric Environment*, 40(36), 7082-7096. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.06.008
- Maher, B. A., Moore, C. y Matzka, J. (2008). Spatial variation in vehicle-derived metal pollution identified by magnetic and elemental analysis of roadside tree leaves. *Atmospheric Environment*, 42(2), 364-373. doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.09.013
- Matzka, J. y Maher, B. A. (1999). Magnetic biomonitoring of roadside tree leaves: identification of spatial and temporal variations in vehicle-derived particulates. *Atmospheric Environment*, 33(28), 4565-4569. doi: 10.1016/S1352-2310(99)00229-0
- McIntosh, G., Gómez-Paccard, M. y Osete, M. L. (2007). The magnetic properties of particles deposited on *Platanus x hispanica* leaves in Madrid, Spain, and their temporal and spatial variations. *Science of The Total Environment*, 328(1), 135-146. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.03.020
- Mitchell, R. y Maher, B. A. (2009). Evaluation and application of biomagnetic monitoring of traffic-derived particulate pollution. *Atmospheric Environment*, 43(13), 2095-2103. doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.01.042
- Moreno, E., Sagnotti, L., Dinarès-Turell, J., Winkler, A. y Cascella, A. (2003). Biomonitoring of traffic air pollution in Rome using magnetic properties of tree leaves. *Atmospheric Environment*, 37(21), 2967-2977. doi: 10.1016/S1352-2310(03)00244-9
- Olowoyo, J. O., van Heerden, E., Fischer, J. L. y Baker, C. (2010). Trace metals in soil and leaves of *Jacaranda mimosifolia* in Tshwane area, South Africa. *Atmospheric Environment*, 44(14), 1826-1830. doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.01.048

- Pétronille, M., Sánchez, L., Bautista, F., Aguilar, B. O. y Goguichaishvili, A. (2011). Rock-Magnetic and Scanning Electron Microscopy Studies on Leaves, Soils and Urban Dusts from Montevideo and Piriapolis (Uruguay). *Latinmag Letters*, 1(D19), 1-6.
- SE (Secretaría de Economía). (2006). *Norma Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006. Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra. Soil sampling for metal and semimetal identification and quantification, and sample handling*. https://www.cmic.org.mx/comisiones/Sectoriales/medioambiente/Varios/Leyes_y_Normas_SEMARNAT/NMX/Contaminaci%C3%B3n%20del%20Suelo/2.2006.pdf
- Semarnat (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales). (2002). *Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis*. Diario Oficial de la Federación, 31 de noviembre de 2002. <http://www.ordenjuridico.gob.mx/Documentos/Federal/wo69255.pdf>
- Szönyi, M., Sagnotti, L. y Hirt, A. M. (2008). A refined biomonitoring study of airborne particulate matter pollution in Rome, with magnetic measurements on Quercus Ilex tree leaves. *Geophysical Journal International*, 173(1), 127-141. doi: 10.1111/j.1365-246X.2008.03715.x
- Urbat, M., Lehdorff, E. y Schwark, L. (2004). Biomonitoring of air quality in the Cologne conurbation using pine needles as a passive sampler-Part I: magnetic properties. *Atmospheric Environment*, 38(23), 3781-3792, doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.03.061
- Webster, R. y Oliver, M. A. (1990). *Statistical methods in soil and land resource survey*. Oxford University Press.
- Webster, R. y Oliver, M. A. (2007). *Geostatistics for Environmental Scientists*. John Wiley & Sons.

4. Técnicas de análisis de metales pesados utilizando Fluorescencia de rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X

José Luis Cortés Esquivel
Patricia Quintana
Daniel Aguilar
Francisco Bautista

Introducción

En los últimos años ha habido un gran desarrollo en el área de la caracterización de los materiales. La gran variedad de técnicas que existen actualmente de fluorescencia y/o dispersión de rayos X, efecto túnel, espectroscópicas y nucleares, y la diversidad de instrumentos sofisticados como los microscopios electrónicos de alta resolución, de campo iónico o de fuerza atómica han permitido llevar a cabo la caracterización estructural con un alto grado de sensibilidad y resolución (Beckhoff *et al.*, 2006; Janssens, 2014; Goldstein *et al.*, 2017). Las investigaciones en esta área han incrementado la comprensión científica de varios fenómenos complejos y favorecido el avance tecnológico para la producción de una gran variedad de materiales como son los intermetálicos, aleaciones, cerámicos, minerales, composites y electrónicos (Bai, 1995; Akhtar *et al.*, 2018).

Los diferentes aspectos que intervienen en la caracterización de los materiales se relacionan directamente con la morfología y estructura y estos a su vez se relacionan con la química de los materiales, esto permite conocer los elementos y/o compuestos, la abundancia relativa y la composición fisicoquímica (Jiménez,

2009; Abad y Velilla, 2018). El estudio de la morfología provee una imagen de la estructura generalmente superficial del material como el tamaño, la microporosidad, la naturaleza y concentración de los defectos, las microfracturas, la rugosidad superficial, entre otras (Watt, 1997; Ulery y Drees, 2008).

En este capítulo se presentarán las técnicas analíticas más comunes para el estudio e identificación de minerales y elementos químicos como los metales pesados en suelos y polvos urbanos, en particular se abordarán las técnicas de la fluorescencia de rayos X y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, la cual está acoplada a un microscopio electrónico de barrido que permite analizar la morfología y textura de los materiales.

El principio básico para el funcionamiento de estas técnicas se debe principalmente a la generación de los rayos X, de tal manera que en el primer apartado se presenta una breve historia sobre el descubrimiento de los rayos X y su generación.

Asimismo, se describen los requerimientos relacionados con el procesamiento de las muestras para su posterior análisis con las tres técnicas, finalmente se concluye con un apartado de aplicaciones para el análisis mineralógico y de elementos pesados en suelos y polvos urbanos.

Historia de los rayos X

Los rayos X fueron descubiertos en Hamburgo, Alemania, por Wilhelm Conrad Röntgen en la Universidad de Würzburg en 1895, este descubrimiento fue de manera incidental, ya que el Dr. Röntgen realizaba ensayos con un tubo de rayos catódicos, en donde observó luminiscencia de ciertos cristales de bario (Ba) que se encontraban dentro de una caja de cartón. Posteriormente, realizó pruebas de verificación para identificar si esta energía satisfacía las propiedades ondulatorias de los materiales de acuerdo con la polarización, difracción, reflexión y refracción; sin embargo, debido a que las limitaciones experimentales de la época no eran suficientes, no lograron encontrar evidencias para ubicar en el espectro electromagnético la longitud de onda, por lo tanto, decidieron nombrar a estos rayos como “X” por el desconocimiento de la procedencia de estos rayos. Durante sus estudios, Röntgen realizó la primera radiografía de la mano de su esposa Bertha en diciembre de 1895. Gracias a su trabajo, en 1901 el Dr. Röntgen recibió el premio Nobel de la Física.

A partir de este descubrimiento, la ciencia muestra interés sobre los ya famosos rayos X; Clarence Dally, por su parte, comienza a experimentar sobre la energía de rayos X, sobre todo en la creación de lámparas de rayos X a partir de un fluoroscopio creado a partir de tungstanato de calcio; sin embargo, el

desconocimiento sobre los posibles efectos de la sobreexposición de los rayos X lo llevó a la muerte en 1904 (Brown, 1995).

Por otro lado, William Henry Bragg decidió utilizar los rayos X para experimentar con minerales, de tal manera que, en 1912, con ayuda de su hijo, diseñó el primer espectrómetro de ionización, con el cual se pudieron medir las variaciones de los ángulos de dispersión de los cristales y con ello definir la estructura de los minerales, dando origen a la cristalografía (Bragg, 1960).

En 1912, Max Von Laue junto con sus estudiantes Friedrich y Knipping demostraron que los rayos X podían difractar en cristales debido a la naturaleza ondulatoria y el comportamiento de los rayos X, esta ley fue fundamentada y expuesta como la Ley de Bragg. Por otro lado, en 1908 los estudios de Barkla y Sadle mostraron que los rayos X emitían señales con características específicas para cada elemento químico.

Los rayos X hoy son clasificados como radiaciones electromagnéticas de baja longitud de onda (alta energía). La energía de los fotones de rayos X (E) y su frecuencia (f) se relacionan con la conocida expresión $E = hf$, siendo h la constante de Plank. Dado que la frecuencia es inversamente proporcional a la longitud de onda λ ($f = c / \lambda$, donde c = velocidad de la luz), así pues, se puede relacionar la energía de un fotón con su longitud de onda (\AA) mediante la relación:

$$E(\text{keV}) = \frac{12.400}{\lambda} \quad [1]$$

De tal manera que, si un fotón de longitud de onda que contiene 100 \AA con una energía de 0.124 keV y un fotón de 0.05 \AA , la energía resultante será de 24.8 keV.

Generación de rayos X

Los rayos X se generan cuando los electrones cargados de alta energía pierden esta energía al interactuar con el campo coulombiano de un núcleo, como en el caso de los electrones; a este frenado de radiación se le conoce como *Bremsstrahlung*, el cual desacelera a las partículas cargadas de baja masa, debido al campo eléctrico generado por partículas con carga energética mayor (como el caso de los núcleos atómicos) (Beckhoff *et al.*, 2006).

Los rayos X de espectro continuo generados por electrones en un tubo de rayos X contienen una longitud de onda mínima, λ_{\min} , el cual corresponde a la máxima energía de los electrones excitados:

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV_0} \quad [2]$$

Donde, h = Constante de Plank; c = velocidad de la luz; e = carga del electrón y V_0 = diferencia de potencial aplicada al tubo.

Otra fuente de rayos X es la desviación de campos magnéticos (deflexión), los cuales hacen que los electrones tengan movimientos cercanos a la velocidad de la luz. Una de las acciones que ocurren dentro de los rayos X es la absorción fotoeléctrica de cada uno de los elementos contenidos en los especímenes. Esta absorción fotoeléctrica se genera cuando un fotón de alta energía que proviene de una radiación de rayos X se relaciona o interactúa con la materia. Debido a esto, los átomos absorben esta alta carga energética; posteriormente, un electrón cercano al núcleo ubicado en las capas internas K o L sale expulsado del átomo, a este proceso se le conoce como absorción, mientras que, cuando un electrón de las capas superficiales ocupa el lugar del electrón expulsado, se llama emisión (Jenkins, 1999; Goldstein *et al.*, 2017) (Fig. 4.1).

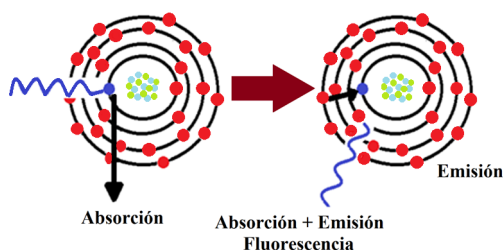


Figura 4.1. Absorción y emisión de electrones (Modificado de Abad y Velilla, 2018).

Después de que el electrón es expulsado del átomo, se genera un estado de excitación dentro del átomo en un estado inestable. Así, un electrón de una capa superior debe cubrir este espacio para reestablecer la estabilidad del átomo, sin embargo, la energía del electrón saliente es mayor que la del electrón que lo ha reemplazado, por lo que se observa una energía remanente la cual emite una radiación de rayos X. Esta diferencia de energía emitida tendrá una energía específica la cual es única para cada elemento.

En el átomo, los electrones se encuentran posicionados en los diferentes niveles o capas y cada electrón contiene una energía específica, por lo que se sitúan en estas capas ocupando primero al que contenga menor energía y así sucesivamente hasta ocupar todas las vacancias, a este proceso se le llama “estado fundamental”. Estos átomos se bombardean con un haz de electrones o con fotones de rayos X y una pequeña parte de la energía genera el espectro de rayos X característico de

los elementos. El proceso de obtención del espectro característico puede esquematizarse de la siguiente manera (Skoog *et al.*, 2008; Abad y Velilla, 2018; Castillo, 2020):

- » *Excitación*: este proceso se lleva a cabo con el choque de un fotón X incidente con un electrón que se encuentra en las capas internas, en las que se produce una expulsión del electrón, por lo que el átomo se queda en un estado de excitación; este fenómeno se lleva a cabo en técnicas de fluorescencia de rayos X (FRX) (Skoog *et al.*, 2008; Abad y Velilla, 2018; Castillo, 2020).
- » *Emisión*: el espectro de líneas características del elemento emisor se originan cuando los electrones de capas internas son expulsados del átomo, por lo que un electrón proveniente de una capa superior ocupa este espacio o vacancia. En cada una de esas transiciones hay una pérdida de energía que aparece como un fotón de rayos X característico. Este proceso se puede producir mediante excitación por rayos X y por otras fuentes de radiación externa como decaimientos alfa, beta y gamma (Skoog *et al.*, 2008; Abad y Velilla, 2018; Castillo, 2020).

Para entender cómo se forman las líneas características de cada elemento es necesario conocer la estructura del átomo. Según el modelo de Bohr, el átomo consiste en un núcleo que contiene a sus Z protones y a sus $M-Z$ neutrones, estando los Z electrones alrededor del mismo (Z = número atómico y; M = número másico). Los electrones se encuentran en capas designadas K, L, M, N , etc., siendo K la más cercana al núcleo (Hashimoto, 2022; Jiménez, 2009).

Cuando los rayos X inciden sobre los átomos de una muestra se expulsan electrones de capas interiores de dichos átomos (absorción), permitiendo que electrones de capas externas ocupen su vacancia; el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones y es lo que se denomina radiación X fluorescente o secundaria, la cual es característica para cada elemento químico.

A cada una de las capas le corresponde lo que se denomina energía de borde de absorción (o energía de ligadura), esta es la mínima energía (o máxima longitud de onda) que debe tener un fotón para expulsar un electrón de un cierto nivel en un átomo de un elemento en particular. Para cada elemento, la energía de borde de absorción de cada nivel es mayor cuanto más cerca del núcleo se encuentre. Para cada nivel, la energía de borde de absorción incrementa al aumentar el número atómico.

De esta manera, si un fotón de rayos X específico incide con una energía tal que puede arrancar un electrón de un cierto nivel, se produce una vacancia que

será llenada por un electrón de una capa superior (Goldstein *et al.*, 2017; Hashimoto, 2022).

En la Figura 4.2 se muestra un diagrama de los niveles atómicos K y L . Las flechas indican posibles transiciones electrónicas asociadas a las líneas de emisión K y L que responden a las reglas de selección (Skoog *et al.*, 2008; Ruano, 2010; Castillo, 2020).

Considerando un haz de rayos X monocromático de energía E que incide sobre un blanco de número atómico Z con energía de borde de absorción $K\alpha$ para el nivel K , se tiene que:

Si $E < K\alpha$, los fotones no tienen suficiente energía para arrancar electrones de la capa K y, por lo tanto, no aparecen líneas K . Al generar un aumento de E los fotones son más energéticos, por lo que disminuye el coeficiente de absorción.

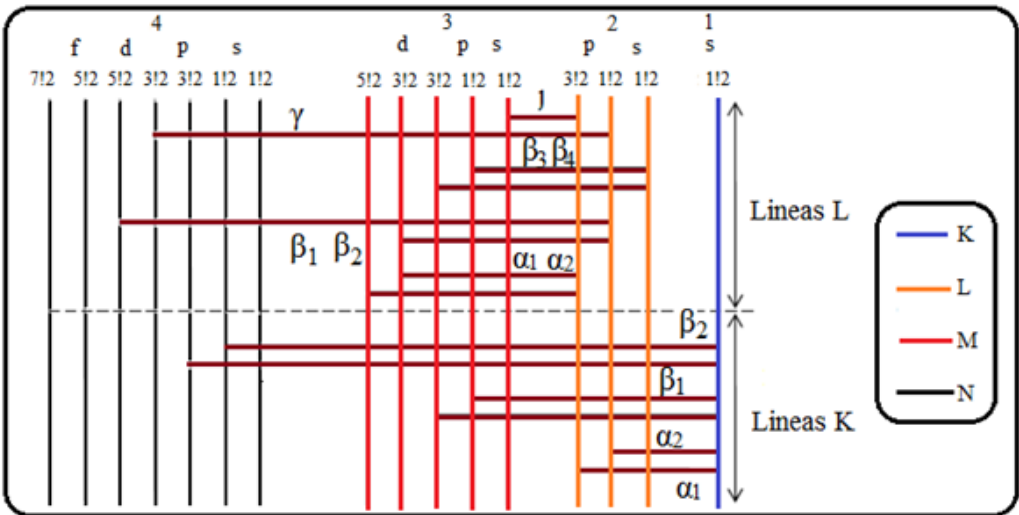


Figura 4.2. Diagrama parcial de niveles atómicos de energía y de transición asociadas a las líneas de emisión K y L (Modificado de Hashimoto, 2022).

Si $E = K\alpha$, los fotones tienen exactamente la energía necesaria para expulsar electrones K y, por consiguiente, la absorción aumenta abruptamente. Los fotones absorbidos expulsan electrones K y aparecen líneas K ; este proceso se llama absorción fotoeléctrica. Cuando E apenas supera a $K\alpha$, la expulsión de electrones y la emisión de líneas K son más eficientes.

Si $E > K\alpha$, los fotones son tan energéticos que no pueden ser absorbidos o, si lo son, penetran a una profundidad tal que la radiación fluorescente no puede emerger.

Al proceso de excitación generado por el bombardeo de electrones se le conoce como excitación primaria, por lo tanto, los tubos de rayos X son una fuente de la radiación X primaria. Esta misma radiación X primaria se produce en la microscopía electrónica de barrido (MEB) al ser irradiada una muestra por un haz de electrones.

Cuando la radiación no es obtenida por este proceso de excitación se le conoce como excitación secundaria o radiación de fluorescencia, donde la radiación X secundaria característica se utiliza para el análisis químico en los espectrómetros de fluorescencia de rayos X (FRX) (Beckhoff *et al.*, 2006).

Procesamiento y análisis de muestras

Las muestras para analizar por FRX pueden ser sólidas o líquidas; en este apartado se hablará solamente de muestras sólidas, particularmente de metales pesados en suelos y polvos urbanos que son uno de los componentes de la contaminación ambiental.

Las muestras son obtenidas de suelos en jardineras o suelo directo, mientras que el polvo urbano se obtiene de pavimento, asfalto, suelo, empedrado o banquetas; éstas deben ser debidamente recolectadas y enviadas al laboratorio donde se procesarán para su análisis.

Para el procesamiento de muestras se debe considerar el uso adecuado de cubrebocas, guantes y lentes industriales al momento de la manipulación, debido a la posible presencia de metales pesados que pueden afectar la salud del personal que realiza el análisis.

Las muestras se someten a un tratamiento primario (Fig. 4.3) que debe considerarse por igual para cada tipo de análisis que se vaya a realizar, ya sea identificación elemental como fluorescencia de rayos X (FRX) o Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) acoplado a un Espectrómetro de Dispersión de Rayos X característicos (EDX).

- » Primero. Las muestras son secadas durante dos semanas a temperatura ambiente a la sombra para evitar algún tipo de oxidación de los minerales.
- » Segundo. Las muestras son trituradas en mortero de cerámica y pasadas por tamices con una malla del número 10, posteriormente se vuelven a triturar con un mortero de ágata hasta que las partículas de suelo o polvo queden con un tamaño de partícula de aproximadamente de 2 μm .

Tratamiento primario de las muestras

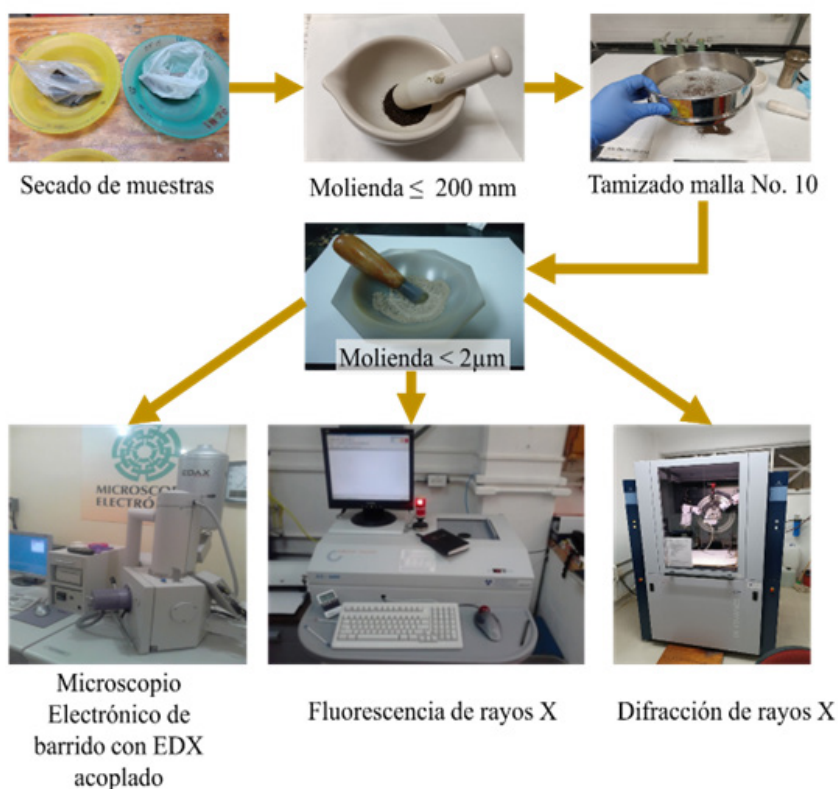


Figura 4.3. Procesamiento de muestras de suelo para análisis
(Imágenes tomadas por José Luis Cortés Esquivel).

La FRX se utiliza para identificar los elementos químicos presentes en una muestra y medir su concentración. Las muestras pueden ser analizadas en polvo, pastillas prensadas o en forma de perlas fundidas (Fig. 4.4). Para el análisis de muestras en polvo es muy importante realizar una molienda para obtener una buena homogenización, de otra manera los resultados pueden ser muy variables. Las pastillas en forma de perla se mezclan con boruro de litio y se someten a altas temperaturas hasta su fusión para obtener una muestra cristalizada homogenizada, mientras que las pastillas prensadas solo necesitan de una prensa manual; una desventaja de las pastillas es que son frágiles, por lo que se debe tener cuidado durante su manipulación.



Figura 4.4. Tratamiento de la muestra para ser analizada por FRX: a) Polvo sin tratamiento; b) pastilla en forma de perla; c) pastilla prensada (Fotos de José Luis Cortés Esquivel).

Una vez que las muestras son preparadas se analizan en el equipo de FRX, teniendo en cuenta que cada equipo presentará sus propias características de registro.

En el caso de las mediciones en MEB, las muestras deben ser sólidas, es decir en polvo o pieza; sin embargo, el estudio de la contaminación ambiental ha generado un gran interés en el análisis de follaje, principalmente de árboles que se encuentran en las aceras o banquetas. Para el caso de las muestras de polvo se colocan sobre un portamuestras (montura) o pin de aluminio (Fig. 4.5), mientras que para el análisis de suelos o polvos capturados en las hojas de las plantas no es necesario triturar la muestra, ya que se pueden analizar trozos pequeños de hasta 0.5 cm^2 . Para este tipo de análisis las hojas de la planta deben secarse totalmente; un método eficaz para no perder el polvo que se encuentra depositado en las hojas es colocar las muestras en un horno de secado a 65°C durante 24-48 h, teniendo cuidado de no quitar el polvo y no interferir en los resultados.

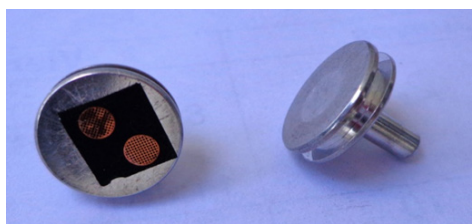


Figura 4.5. Montura o pin de aluminio, se coloca una cinta adhesiva de carbono en ambas caras para fijar la muestra (Foto de José Luis Cortés Esquivel).

Como requisito es indispensable que la muestra esté totalmente seca, además debe ser conductora de corriente eléctrica. Para el caso de estudios en la contaminación por metales pesados en polvos y suelos urbanos este requisito se cumple ya que contienen metales, en el caso de muestras no conductoras o biológicas se debe utilizar un material conductor, para ello se deposita una capa de oro o de oro-paladio sobre la superficie de la muestra para proceder con el análisis.

En el caso de este estudio, todas las muestras se colocaron sobre montura de aluminio, ya que los polvos tienden a ser de un tamaño muy pequeño (cercano a 1 a 3 μm) y podrían volatilizarse dentro del equipo (Fig. 4.6), para ello, se coloca la cinta adhesiva de carbón o de cobre, la cinta de doble capa adhesiva permite adherirse tanto a la montura como a la muestra y así evitar el desprendimiento de la muestra. Para el análisis de las hojas se corta un trozo de aproximadamente 0.5 cm^2 y se coloca sobre la cinta de carbón. Ya montada la muestra se introduce en el cañón del microscopio para ser analizada.

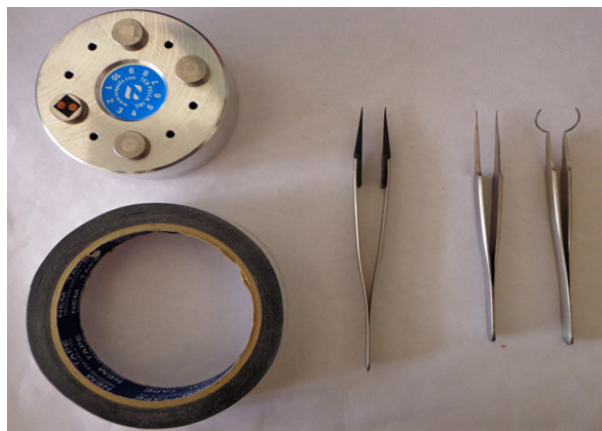


Figura 4.6. Colocación de muestra en la montura de aluminio: una cinta de carbón y la herramienta para su manejo. El equipo permite colocar hasta 10 muestras (Foto de José Luis Cortés Esquivel).

Cuando las muestras se encuentran debidamente trituradas se les aplica el mismo método que al procesamiento de análisis con el microscopio electrónico de barrido (MEB) ya que el espectrómetro de dispersión de rayos X está acoplado al MEB. Los resultados de esta técnica se visualizan en una computadora a través de un software que permite identificar los elementos de la tabla periódica desde el carbono hasta el uranio; sin embargo, la exactitud del análisis es baja (5-10 %).

Fluorescencia de rayos X (FRX)

La técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X permite realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de elementos en un material. El principio se basa en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética de cierta energía incide con el material en estudio, produciendo una excitación del átomo, el cual pasa de un estado basal (estable) a otro de mayor energía (inestable). Como resultado ocurre una transición en diferentes estados energéticos en el átomo, los cuales son únicos para cada átomo en particular. Esta característica se utiliza para la identificación de los analitos o compuestos que se desean analizar, por lo que es de gran utilidad en el análisis cualitativo (Beckhoff *et al.*, 2006; Jiménez, 2009).

El análisis cuantitativo de diferentes elementos o compuestos se puede llevar a cabo utilizando métodos espectroscópicos de absorción y emisión. Los de absorción atómica se basan en la cantidad de energía que absorbe el analito al pasar de un estado de menor energía a otro de mayor energía. En los casos de espectroscopia de emisión, donde se incluye la espectrometría de fluorescencia de rayos X, se cuantifica la energía liberada en forma de fluorescencia cuando el electrón pasa de un orbital de mayor energía a otro de menor energía. En este caso específico se requiere de una radiación de rayos X para producir fluorescencia en determinados materiales; la cual se utiliza con fines de identificación y de cuantificación. En el **cuadro 4.1** se presentan las ventajas y desventajas de la técnica de difracción de rayos X (Skoog *et al.*, 2008; Beckhoff *et al.*, 2006; Jiménez, 2009).

Cuadro 4.1. Ventajas y desventajas del equipo de FRX

Ventajas	Desventajas
<i>Selectividad:</i> Realiza un análisis de multielementos, la mayoría de estos equipos miden desde el sodio (Na) hasta el uranio (U), aproximadamente 80 elementos.	<i>Selectividad:</i> Interferencias entre algunos elementos (elementos con altas concentraciones pueden interferir con los elementos traza o producir “falsos positivos” debido al empalme de las líneas espectrales).
<i>Límites de detección:</i> Desde 100 % en peso hasta menos de 10 ppm, esto dependiendo del equipo, elementos de interés, matriz, etc.	<i>Límites de detección:</i> No detecta concentraciones menores a ppm.
<i>Precisión:</i> Error relativo ~ 50 % usando métodos sin estándares. Error relativo < 10 % usando calibración con estándares.	Técnica predominantemente superficial (piezas metálicas).

<i>Rapidez:</i> Análisis cualitativo (muestra sin aplicar un tratamiento previo al análisis). Análisis cuantitativo (molienda y homogenización o fusión). Rapidez (segundos a minutos).	Dependencia de estándares: Para resultados precisos deben utilizarse estándares químicos certificados con la misma matriz que la muestra.
Análisis NO destructivo.	
<i>Muestras:</i> Líquidos, sólidos, polvos, fragmentos, etc.	
<i>Operación del equipo sencilla.</i> Análisis automatizado.	

La técnica de fluorescencia de rayos X se aplica en distintas ramas como lo son: la geología que permite determinar concentraciones de elementos mayores y menores para caracterización de rocas, yacimientos y suelos; en remediaciones ambientales para determinar plomo (Pb) en pinturas, así como identificar concentraciones de metales pesados en suelos y polvos; en el reciclaje para identificar aleaciones y procesar desechos; otras aplicaciones pueden ser en el estudio de obras de arte, en arqueología, en higiene industrial y en prácticas forenses, a continuación se señalan algunas ventajas y desventajas del uso de esta técnica (Cuadro 4.1) (Skoog *et al.*, 2008; Beckhoff *et al.*, 2006; Ulery y Drees, 2008; Jiménez, 2009).

El equipo de FRX está integrado por un tubo de rayos X (Fig. 4.7), un filtro y/o un blanco secundario (*target*) que reduce la cantidad de radiación continua en el área de medición que depende de la resolución de un detector. Todo está acoplado a una computadora para el análisis de resultados. El *análisis cualitativo* solo identifica los elementos químicos que se encuentran en las muestras (Fig. 4.8) mediante la identificación de los picos de emisión característicos para cada elemento químico (Beckhoff *et al.*, 2006).

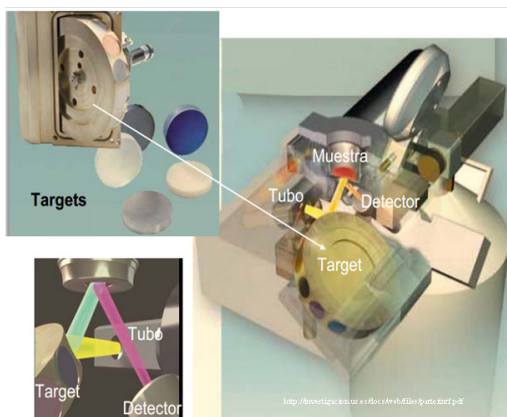


Figura 4.7. Partes de un equipo de FRX (<http://investigacion.us.es/docs/web/files/parteixrf.pdf>).

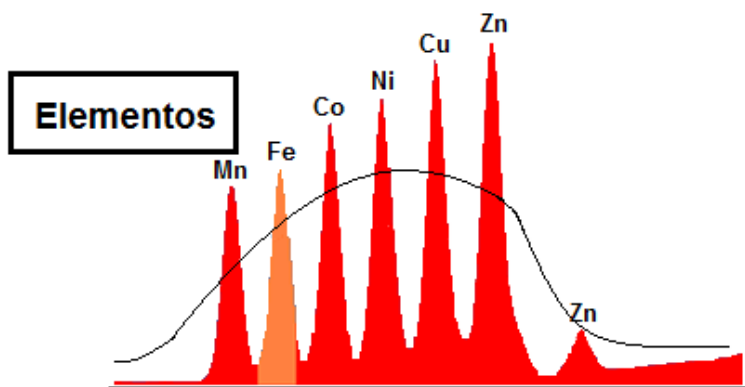


Figura 4.8. Detección de elementos cualitativamente (Imagen de José Luis Cortés Esquivel).

Mientras que en el *análisis cuantitativo* es necesario tener estándares para cuantificar la concentración de los elementos presentes en la muestra. Estos estándares son analizados antes de la medición de las muestras, obteniendo intensidades que sirven para generar una curva de calibración de intensidad vs. concentración (Fig. 4.9).

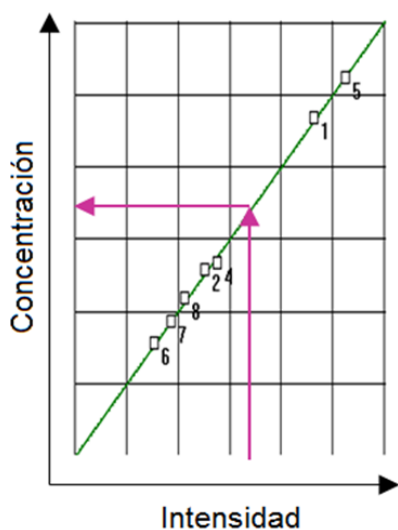


Figura 4.9. Curva de calibración intensidad vs. Concentración (Imagen de <https://www.ncees.gov.in/research-groups/solid-earth-research-group-serg/laboratories/xrf-lab/accuracy-and-reliability.html>).

Los equipos de XRF comparan las intensidades del espectro de muestras desconocidas con las conocidas de los estándares. Para determinar las concentraciones de los elementos con mayor precisión y exactitud se necesitan estándares de referencia certificada, y deben tener la misma matriz que la muestra a analizar.

El número de estándares requerido debe ser de acuerdo a la ecuación 3 (Jenkins, 1999; Janssens, 2014):

$$N = (E + 1)^2 \quad [3]$$

Donde: N = número de estándares y E = número de elementos, cabe mencionar que los estándares deben variar independientemente en la concentración cuando se realicen correcciones empíricas de absorción.

Los resultados obtenidos en FRX son las concentraciones de elementos y compuestos medidos dependiendo del tipo de muestra y los estándares utilizados (Cuadro 4.2).

Cuadro 4.2. Concentración de elementos obtenidos en polvos urbanos obtenidos por la técnica de FRX

Muestra	Elementos mayores (%)								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO
Polvo 1	5.65	1.69	18.76	59.23	0.17	1.46	2.55	0.71	0.10
Polvo 2	4.50	1.20	18.62	62.56	0.21	1.33	1.69	0.66	0.09
Polvo 3	5.24	1.41	18.17	59.44	0.17	1.64	2.80	0.53	0.08
Polvo 4	5.41	1.51	17.32	58.61	0.32	1.66	3.11	0.63	0.09
Polvo 5	5.50	1.53	17.70	57.96	0.30	1.58	3.72	0.61	0.08

Análisis a partir de Microscopio electrónico de barrido (MEB)

Esta técnica permite analizar la morfología, textura, distribución de partículas en un material (Fig. 4.10), concepto denominado microestructura. Sin embargo, este término es muy general porque cubre un intervalo muy amplio de características estructurales, desde las visibles al ojo humano hasta las correspondientes a las distancias interatómicas en la red cristalina. En este apartado se presenta el método para realizar un estudio microscópico de la estructura interna de los materiales a partir de la interacción de radiación incidente (electrones energéticos) con el espécimen. Se consideran aquellas técnicas que se utilizan para investigar los materiales en la escala microscópica, ya sea en el volumen del material como en su superficie y se explora la caracterización de la microestructura cualitativa a través del análisis químico para efectuar la identificación microanalítica de los elementos presentes (González y Noguez, 2006; Vázquez y Echeverría, 2000).

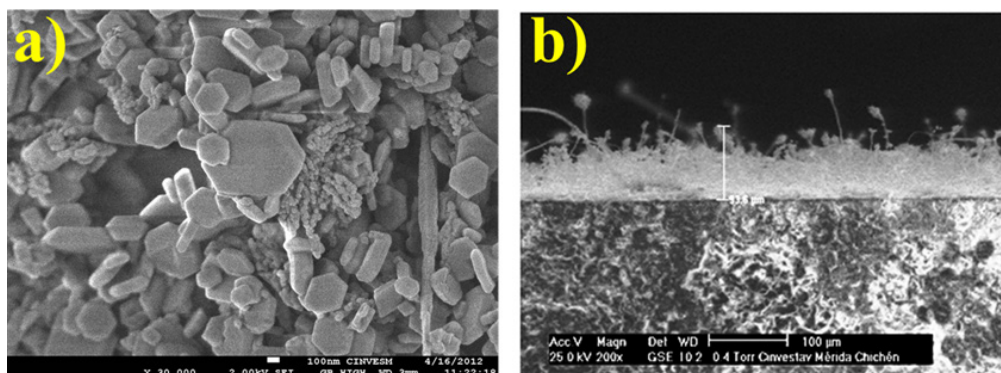


Figura 4.10. Imágenes mostrando la morfología de dos materiales. (a) Recubrimiento $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con propiedades antifúngicas. (b) Roca calcárea cubierta con una biopelícula 93.6 μm de espesor, en un clima tropical húmedo (Imágenes de Patricia Quintana-Owen).

El microscopio electrónico de barrido (MEB) se basa en la interacción de electrones acelerados que inciden sobre una muestra para liberar electrones secundarios. La energía liberada de cada electrón secundario es una característica de su enlace.

La configuración básica de un MEB (Fig. 4.11) consiste en una columna al vacío en cuya parte superior contiene la fuente de electrones primarios acelerados. Estos electrones son concentrados por lentes magnéticas ubicadas a lo largo de la columna y deflectadas de forma controlada con campos electromagnéticos para realizar un barrido sobre un área determinada del espécimen. Al chocar con la muestra se extraen electrones secundarios con la misma energía y son registrados por un detector que convierte la señal a un potencial, la amplifica y la envía a una pantalla para presentarla como una imagen. La información proveniente del MEB puede asociarse al objeto tridimensional a través de los factores de desviación utilizados en el sistema electromagnético del movimiento de barrido de los electrones (Wiesendanger y Güntherodt, 1992; Watt, 1997).

El MEB proporciona una imagen bidimensional en el plano X e Y, las alturas corresponden a los potenciales asociados a las energías recolectadas de los electrones secundarios, donde se muestra la imagen en tonalidades de grises, para tener una simulación de la superficie y las profundidades de la muestra, esta característica permite visualizar la morfología de la muestra lo más cercano a la realidad y en una imagen tridimensional.

El barrido de las muestras se lleva a cabo mediante los pares de bobinas localizadas entre las lentes del objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección X hacia la muestra y el otro desvía en la dirección Y. El barrido se controla mediante

aplicaciones de una señal eléctrica a uno de los pares de las bobinas de barrido, de manera que el haz de electrones alcanza la muestra al lado del eje central del sistema de lentes, variando en función del tiempo la señal eléctrica de este par de bobinas (las bobinas X), el haz de electrones permite un desplazamiento en línea recta a través de toda la muestra. Por lo tanto, los movimientos del haz en la superficie de la muestra permiten realizar un barrido a lo largo de toda la muestra generando una irradiación de haz de electrones. La emisión de las señales que comandan las bobinas puede ser digital o analógica; donde, los barridos digitales tienen un movimiento y una colocación muy reproducible en el haz de electrones.

Las señales utilizadas generadas a partir del movimiento del haz de electrones ejercido en direcciones X y Y son utilizadas para llevar a cabo un barrido horizontal y vertical dentro del tubo de rayos catódicos, también llamados CRT. A través de este análisis en diferentes direcciones un detector que procesa las señales y las convierte en imágenes que permiten controlar la intensidad y la resolución en un punto determinado. A partir de este barrido se genera un mapa bidimensional de la muestra que puede ser controlada y manipulada en la pantalla por medio del CRT.

Cabe mencionar que en el barrido de electrones a diferencia de otras formas de microscopía no se refleja la verdadera imagen de las muestras, sino que se observa solo las emisiones detectadas por el tubo de CRT el cual generan el mapa superficial, por otro lado, el acercamiento (*zoom*) o aumento (*M*) que alcanza la imagen del MEB está determinado por la siguiente ecuación:

$$M = W/w \quad [4]$$

Donde: *W* = la anchura de la pantalla CRT y; *w* = la anchura de la línea de barrido dentro de la muestra, sin embargo, ya que *W* = constante, el *zoom* crece cuando disminuye *w*.

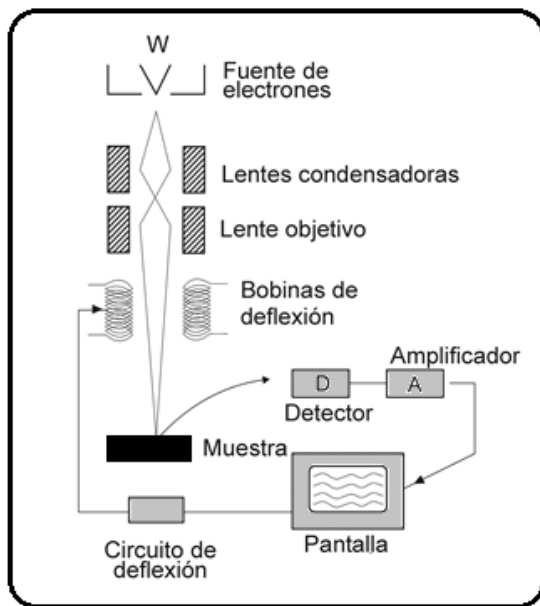


Figura 4.11. Partes de un microscopio electrónico de barrido (Imagen modificada de Skoog *et al.*, 2008).

Este equipo está diseñado para realizar cambios entre las muestras, para ello el equipo contiene una cámara con una bomba de vacío de alta capacidad que permite bajar la presión rápidamente hasta 10^{-4} Torr o hasta la presión requerida para generar los cambios entre las diversas muestras, por otro lado, los portamuestras del MEB tienen la capacidad de sujetar las muestras por los cambios que se generan dentro de esta cámara, además es posible insertar muestras de hasta varios centímetros que pueden girar dependiendo de la posición en el análisis en direcciones X, Y y Z, esta es una ventaja, ya que las muestras analizadas pueden ser observadas casi desde cualquier ángulo deseado.

Una de las ventajas de este equipo es que las muestras que conducen electricidad se pueden analizar fácilmente, ya que la generación de carga permite minimizar los problemas en la circulación de los electrones; la adecuada circulación de electrones también genera calor, lo que permite disminuir la probabilidad de una degradación térmica. Por otro lado, aquellas muestras que no son buenas conductoras deben ser tratadas, colocando una cinta con una película conductora para poder llevar a cabo el análisis, estas películas generalmente son a base de oro o paladio-oro, garantizando el análisis adecuado de las muestras. (Wiesendanger y Güntherodt, 1992; Sarid, 1994; Bai, 1995; Watt, 1997).

Interacciones del haz electrones con los sólidos

La facilidad para realizar análisis de sólidos en MEB es gracias a la amplia variedad de señales que se generan cuando los sólidos interactúan con el haz de luz de electrones, estas se pueden dividir en dos categorías: *Interacciones elásticas*, que son las que afectan la trayectoria de los electrones en el haz sin alterar su energía e; *Interacciones inelásticas* que son el resultado de la transferencia de una parte o toda la energía, a partir de esta interacción el sólido excitado emite electrones secundarios, rayos X, electrones Auger y en algunas ocasiones dependiendo del material, fotones de longitud de ondas largas (catodoluminiscencia) (Bai, 1995; González y Noguez, 2006). *Dispersión elástica*: este fenómeno afecta la trayectoria de un haz de energía cuando colisionan con los electrones dentro de un átomo, lo que provoca un cambio en la dirección de los electrones, pero la velocidad no muestra ningún tipo de afección; por tanto, la energía cinética permanece casi constante. La dispersión elástica es entonces la responsable de la retrodispersión electrónica el cual es un método analítico muy utilizado en el análisis de metales pesados, ya que estos metales emiten una energía que es posible observar a partir de MEB y permiten que las partículas metálicas sean visibles en un espectro de luz visible en el equipo (Fig. 4.12). El principio de esta técnica se observa cuando el ángulo de desviación de una colisión es

aleatorio, que varía de entre 0 hasta 180°. Cuando un ordenador de comportamiento aleatorio se emite en un sólido de entre 5 y 100 electrones, se emite de manera perpendicular en una superficie con una energía del haz de 20 keV mostraría que los electrones penetran en el sólido a una profundidad cercana a 1.5 mm. Cabe mencionar que el *haz de electrones retrodispersado* contiene un diámetro mayor al haz incidente; es decir, mientras un haz incidente llega a medir 5 nm de diámetro, un haz retrodispersado puede alcanzar un diámetro de hasta 10 nm. Por lo tanto, el diámetro del haz retrodispersado limita en gran medida la resolución del MEB (Bai, 1995; Skoog *et al.*, 2008; González y Noguez, 2006). Estas características permiten la visualización de metales gracias a la difracción que ocasionan estos átomos y que genera una imagen en la cual los metales brillan con mayor intensidad que otros elementos (dependiendo del peso atómico de los elementos). Un ejemplo son el hierro (Fe) y el titanio (Ti) (Fig. 4.12).

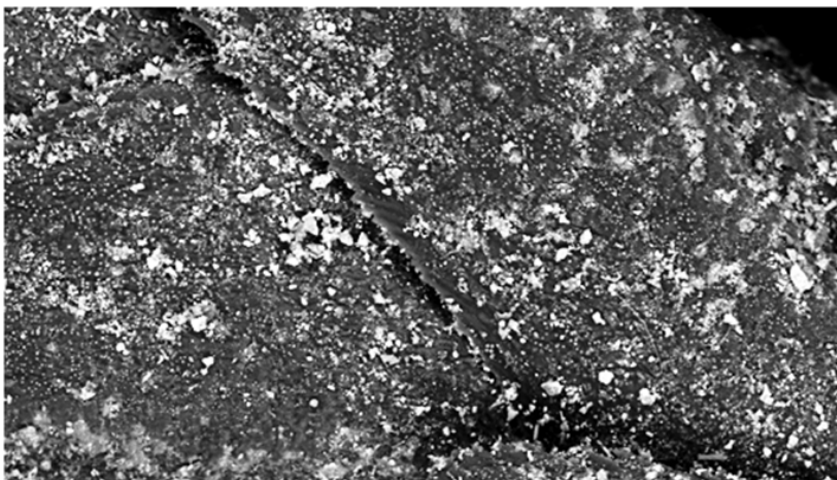


Figura 4.12. Imagen de una hoja de pino recolectada en Toluca en el Estado de México, con partículas metálicas de Fe y Ti que brillan con mayor intensidad a través de un haz retrodispersado (Imagen tomada por José Luis Cortés Esquivel).

Interacciones inelásticas o electrones secundarios: se observan cuando la superficie de un sólido es bombardeado con un haz de electrones del orden de varios keV, se emiten hacia la superficie donde los electrones son colisionados con energías de menores a 50 eV y se mezclan con los electrones retrodispersados. El número de estos electrones secundarios es generalmente la mitad, aproximadamente la quinta parte o incluso menos que en los electrones retrodispersados.

Los electrones secundarios, que tienen energías entre 3 y 5 eV, se producen como resultado de interacciones entre los electrones de energía del haz primario

y los electrones de las bandas de conducción que se encuentran en los sólidos, generando la expulsión de los electrones de menor energía. Por lo tanto, los electrones secundarios se observan a una profundidad de entre 5 a 500 Å y generan un haz de energía de un diámetro superior al haz incidente. Puede evitarse que los electrones secundarios lleguen al detector desviando ligeramente su posición. Los electrones secundarios son los que se utilizan comúnmente para la formación de la imagen en el MEB (Wiesendanger y Güntherodt, 1992; Sarid, 1994; Watt, 1997).

Procesamiento de imágenes por microscopio electrónico de barrido (MEB)

La imagen que se forma en un MEB es generada por el rebote de electrones sobre la superficie de la muestra que se está analizando. Estos electrones dan información sobre las características topográficas de la muestra, es decir, la calidad de la imagen que se obtenga dependerá de la capacidad que tenga la muestra para emitir electrones. Así que la preparación de muestras conductoras solo consiste en su limpieza y su colocación sobre el portamuestra.

El MEB enviará como resultado una imagen que podrá ser manipulada dependiendo de las características y lo actualizado que se encuentre el microscopio; la distancia entre la superficie de la muestra y la pieza polar de la lente-objetivo influye en la resolución y la profundidad del campo.

Una gran distancia de trabajo proporcionará una excelente profundidad de campo, lo que resulta necesario para la observación de muestras de gran relieve, sin embargo, con una gran distancia el tamaño del haz incidente aumenta considerablemente y, por lo tanto, no se puede realizar la observación a elevados aumentos. Por el contrario, una distancia de trabajo pequeña favorece la obtención de menores tamaños de haz y permite obtener una mayor resolución en la imagen, aunque la profundidad de campo disminuye de forma drástica, de manera que no puede enfocarse uniformemente una muestra con una diferencia en el relieve grande.

El microscopio electrónico de barrido genera imágenes a diferentes acercamientos, que facilita la identificación de partículas de menor tamaño. En el caso de suelos es posible identificar minerales o metales pesados dispersos en suelos, polvos y hojas y que están presentes debido a la contaminación del ambiente en zonas industriales o con un elevado flujo vehicular (Fig. 4.13) (González y Noguez, 2009; Soria, 2011).

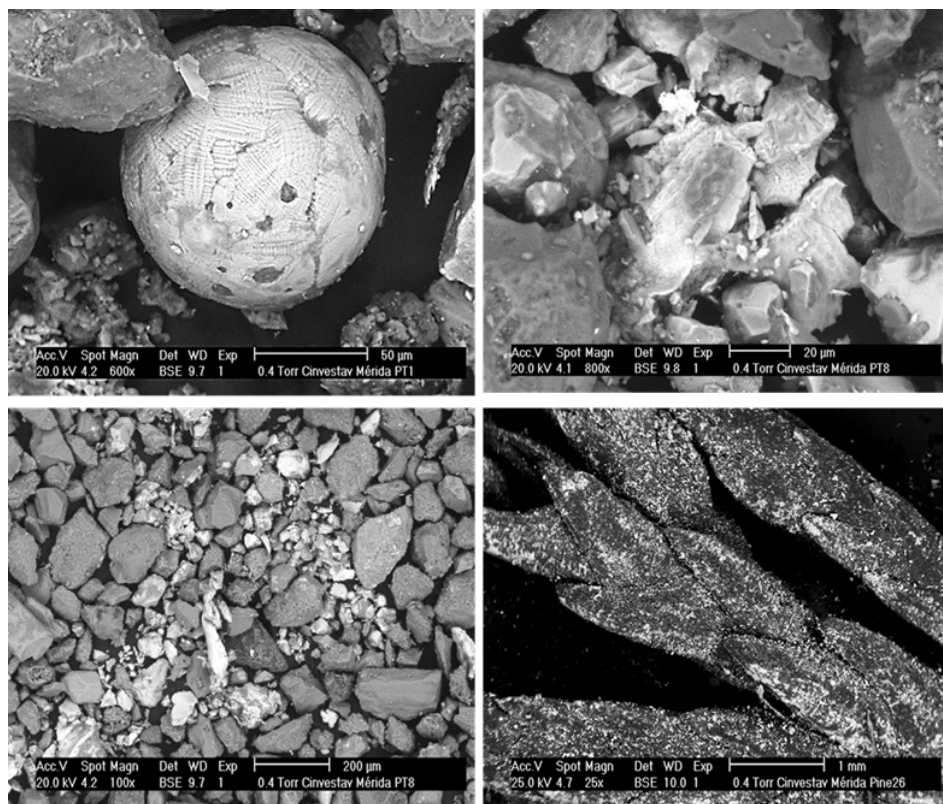


Figura 4.13. Identificación de metales pesados (MP) por MEB, a) Partícula de hierro esférica a 600X; b) partículas de MP en suelos con una magnificación a 800X; c) partículas de MP en polvos urbanos (100X); d) partículas de MP adheridas en hojas de pino recolectadas en Toluca, Estado de México(25X) (Imágenes de José Luis Cortés Esquivel).

Espectrómetro por dispersión de energía de rayos X (EDX)

La técnica de caracterización EDX utiliza los rayos X característicos provenientes de una muestra para identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en ella. Consiste en bombardear al objeto con electrones primarios, los cuales, si tienen la energía apropiada generan la emisión de rayos X característicos provenientes de la muestra bajo análisis. Cuando el haz de electrones de alta energía interactúa con la muestra expulsa electrones de las capas internas dejando vacancias, originando un átomo ionizado que regresa a su estado fundamental emitiendo fotones de rayos X característicos. A esta transición electrónica entre los diferentes fotones de rayos X es el desplazamiento entre

los electrones de capas externas y la capa K. Esta espectroscopia habitualmente está acoplada a un microscopio electrónico (Watt, 1997; Vázquez y Echeverría, 2000; Abad y Velilla, 2018).

Las partes principales del espectrómetro están controladas por una computadora (Figura 4.14) y son las siguientes (Watt, 1997; Vázquez y Echeverría, 2000):

- » El detector: solo procesa un rayo X cada vez, así que el detector se apaga cuando se detecta una señal de rayo X.
- » El procesador electrónico: establece el tiempo necesario para analizar cada rayo X y asignarle su correspondiente canal en el analizador multicanal.
- » El analizador multicanal: el calibrado de la lectura del espectro en el analizador multicanal y el espectro es mostrado en la pantalla.

El detector de estado sólido del EDX es un semiconductor compuesto generalmente por un cristal de silicio-litio que tiene, comúnmente, un diámetro de 10 mm y un grosor de 3 mm. Idealmente, se debería usar un cristal de estructura perfecta y alta pureza, sin embargo, mientras más puro sea un cristal, menos corriente conduce. Para compensar la falta de impureza en el cristal de silicio puro, átomos de litio son difundidos en el cristal, lo que da como resultado un detector de Si(Li). Así, las imperfecciones e impurezas en la estructura cristalizada de silicio contribuyen a mejorar la conductividad del cristal y a disminuir el ruido de fondo producido por conductividad residual que causa un incremento en la absorción de los rayos X.

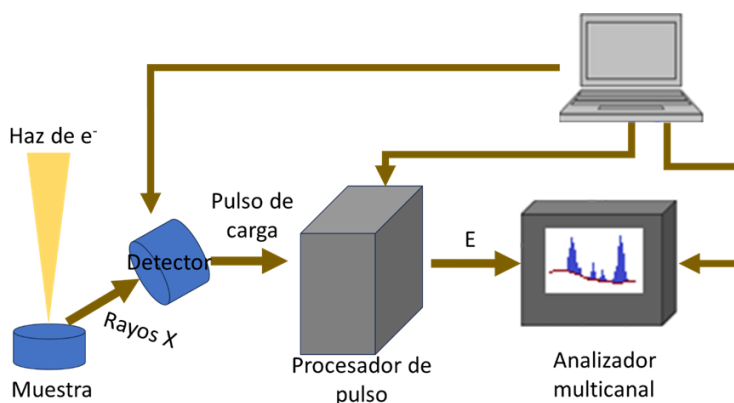


Figura 4.14. Partes de un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (Imagen modificada de <https://es.slideshare.net/vegabner/microscopia-electronica-de-barrido>).

El detector regularmente se encuentra aislado al vacío dentro de una ventana, anteriormente esta ventana se recubría con Berilio, por ello, absorbía la energía de los rayos X principalmente de los elementos ligeros, pero los elementos de número atómico $Z < \text{Na}$ no lograban detectarse y por lo tanto tampoco podían cuantificarse. Hoy en día, este detector cuenta con una ventana de rayos X transparente, que pueden ser de materiales ultradelgados. La ventana está formada por una capa superficial de aluminio o de un polímero, de alrededor de 0.3 mm de grosor, que puede estar expuesto a presiones atmosféricas, el cual no genera ningún problema de manipulación en las muestras. Con este tipo de ventana es posible detectar elementos como el B, C, N, O y F, sin embargo, la precisión del análisis es baja (5-10 %) (González y Noguez, 2006).

La detección de los rayos X, que se generan por la exposición de una muestra con el haz de luz primario, se observa cuando un haz de rayos X es generado por la muestra. Posteriormente, se observa una interacción entre los electrones de los átomos de Si produciendo un fotoelectrón de alta energía, por lo tanto este haz es absorbido por el cristal de Si(Li) lo que permite disipar la energía. Por consiguiente, el proceso de detección de los rayos X se produce cuando estos electrones ingresan por los huecos del cristal durante la absorción de los rayos X.

El espectro se genera como resultado del cálculo realizado de los electrones que ingresan al cristal a través de los siguientes pasos: 1) el detector genera pulsaciones de carga similares a la energía del rayo X emitidos; 2) la pulsación es convertida en voltaje específico; 3) esta señal se amplifica por medio de un transistor que lo aísla de otros pulsos que no tienen la misma energía y repite el proceso de amplificación, con ello se identifica electrónicamente a los rayos X; 4) por último, esta señal se digitaliza y se almacena para ser proyectado en un espectro de rayos X.

El espectrómetro realiza dos funciones: una es detectar los rayos X y la otra es dispersarlos en un espectro según su energía. Este proceso enviará una señal al computador que mostrará, a través de un programa específico y adecuado para este análisis, una gráfica que contendrá los picos provenientes de cada señal enviada por los electrones, ya sean α o β , tomando en cuenta que α es el pico principal de elemento y es con el que se cuantificarán la muestras (Fig. 4.15) (Sarid, 1994; Watt, 1997; Kannan, 2018; Akhtar *et al.*, 2018).

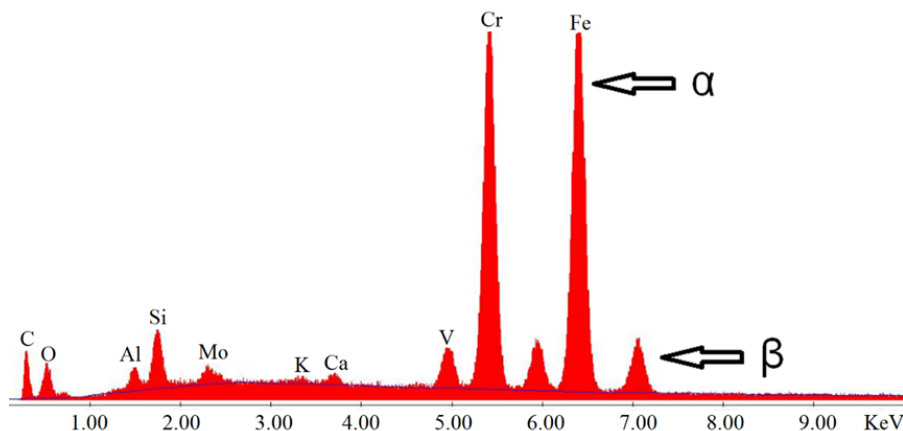


Figura 4.15. Espectro EDX con los picos provenientes de las señales de α y β de Fe, además se detectan pequeñas concentraciones de Si, Cr, V y Mo, de una muestra de suelo de Toluca, Estado de México (Imagen de José Luis Cortés Esquivel).

Análisis cualitativo

Este tipo de análisis se basa en la discriminación de las energías de los rayos X captados por el detector, teniendo en cuenta que cada energía es característica de la transición en el orbital de determinados electrones en cada elemento. Es más sencillo para elementos más ligeros (a partir del boro) y un poco más complicado para elementos más pesados, ya que el número de energías emitidas va aumentando con el número de orbitales. No obstante, como los valores de las distintas energías están lo suficientemente estudiados y definidos, el software del equipo de microanálisis hace un buen trabajo en la detección e identificación de los distintos elementos. A veces puede presentar problemas de traslape de picos en el espectro debido a la similitud de energías de orbitales de distintos elementos. Por ejemplo, la línea M del plomo (2.34 keV), la L del molibdeno (2.29 keV) y la K del azufre (2.31 keV) están tan próximas que se sobreponen en el espectro, por lo que hay que tener en cuenta estos casos y, si es posible, utilizar líneas alternativas para la identificación; el software de los equipos suele disponer de algoritmos de deconvolución que suelen ser de gran utilidad para resolver este problema.

Para poder ionizar el átomo el haz de electrones debe transferir a las capas internas una cantidad de energía mayor que un valor crítico, denominada energía crítica de ionización (E_c). La energía del haz de electrones debe ser mayor que E_c , lo ideal es que sea entre 1.5 a 3 veces mayor. Cuanto más cercanos estén los electrones al núcleo la E_c será mayor, la capa K tiene mayor E_c que la capa L y esta es mayor que la M (Sarid, 1994; Watt, 1997; Akhtar *et al.*, 2018; Kannan, 2018).

Análisis cuantitativo

El análisis cuantitativo por EDX, además de identificar los elementos presentes en el espécimen, permite conocer las concentraciones, para lo cual las intensidades de las líneas de rayos X emitidas por el espécimen son comparadas con las producidas por estándares de composición conocida. Sin embargo, la relación entre la intensidad (I) de una línea de rayos X y la concentración del elemento correspondiente depende de la composición de la muestra.

La técnica EDX permite cuantificar la composición de los sólidos a partir del espectro de rayos X obtenido y su cálculo es un proceso iterativo entre las intensidades características observadas y las señales de fondo. Cuantificar la composición no es tarea fácil ya que es necesario considerar las intensidades características obtenidas, los parámetros geométricos como el ángulo de incidencia del haz y el comprendido entre el detector y el voltaje de aceleración del haz de electrones primarios.

El componente principal de un espectrómetro EDX es el detector de estado sólido, el cual por cada fotón incidente produce un pulso de voltaje proporcional a su energía. Cada vez que un fotón de rayos X incide sobre el detector se crea una pequeña corriente, producto de la remoción de un electrón del detector de silicio. Cada electrón eyectado consume una energía de alrededor de 3.8 eV, suministrada por el haz de rayos X. Por lo tanto, un fotón de rayos X que tuviera una energía inicial de 7.47 eV (Ni $K\alpha$) producirá una corriente de 1,966 electrones. Así, la energía inicial de cada fotón de rayos X podrá determinarse con la medición del contenido de la corriente producida. A partir de esta información se pueden construir histogramas que contienen la cantidad de fotones de rayos X en cada valor particular de energía.

Para cuantificar los elementos en un espécimen se utilizan correcciones de matrices para convertir las razones de intensidad espécimen/estándar en concentraciones. Estas correcciones se deben al efecto por número atómico (Z), a la absorción (A) y a la fluorescencia (F) inducida por los rayos X dentro del espécimen. Este tipo de correcciones se les conoce como ZAF .

La fórmula para calcular la concentración (C) de un elemento (x) por referencia a un estándar del elemento de composición conocida (kx) es la siguiente (Sarid, 1994; Watt, 1997; Akhtar *et al.*, 2018; Kannan, 2018):

$$C_x = C_{kx} \frac{I_x}{I_{kx}} \frac{(Z_{kx} A_{kx} F_{kx})}{(Z_x A_x F_x)} \quad [5]$$

Donde, C_x = concentración elemental; C_{kx} = referencia de elemento conocido; $Z_{kx} A_{kx} F_{kx}$ = corrección de la absorción de la fluorescencia emitida por un

elemento conocido; $ZxAxFx$ = corrección de la absorción de la fluorescencia emitida por un elemento encontrado en la muestra.

La corrección Z tiene en cuenta el efecto del número atómico en la eficiencia de excitación, ésta depende de la probabilidad de que se produzca una ionización y del campo de fluorescencia.

El campo de fluorescencia se refiere a la probabilidad de que una vez creada la vacancia se produzca un rayo X característico. Por otra parte, el número atómico promedio de la muestra también afecta la cantidad de energía que se pierde en otros procesos de dispersión.

La corrección A refleja la probabilidad de que el rayo X característico emitido sea absorbido antes de ser detectado y en su lugar se produzca fluorescencia secundaria.

La corrección F se refiere a la distribución por fluorescencia en picos observados en el espectro, la cual surge de la excitación de elementos presentes en la muestra y se genera por rayos X dentro de la muestra (Wiesendanger y Güntherodt, 1992; Watt, 1997; Soria, 2011; Akhtar *et al.*, 2018; Kannan, 2018).

Conclusión

En este capítulo se muestran tres diferentes técnicas de medición cualitativa y cuantitativa de elementos químicos en suelos y polvos como es el caso de la determinación de la concentración de elementos traza y elementos mayores por fluorescencia de rayos X (FRX), análisis de la morfología y distribución de partículas de metales pesados por microscopía electrónica de barrido (MEB) y la determinación de las concentraciones de elementos a través de la espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDX) acoplado al microscopio electrónico de barrido.

Estas técnicas analíticas permiten obtener información detallada para el análisis de suelos y polvos, además utilizan una cantidad de muestra pequeña, son no destructivas y se obtienen resultados en poco tiempo.

Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico al proyecto “Las propiedades magnéticas de los suelos y sus aplicaciones: contaminación, clasificación, cartografía y uso del fuego en agricultura” (clave CB-2011-01-169915); José Luis Cortés Esquivel agradece el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de Maestría (2012-2014) y la beca

de doctorado (2019-2023), también se agradece al Dr. Rubén Cejudo y al M. C. Alexander Sánchez D. por su apoyo en la recolección de suelos y polvos y a la B. Ana Cristóbal por su valioso apoyo técnico en el registro de imágenes por MEB.

Referencias

- Abad, I. y Velilla, N. (2018). ¿De qué está hecho este material? Una introducción al uso e interpretación de las técnicas básicas de caracterización de los minerales. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 26(3), 265-265.
- Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B. y Asiri, A. M. (2018). Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization en S. K. Sharma (ed.), *Handbook of materials characterization* (pp. 113-145). Springer.
- Bai, C. (1995). *Scanning Tunneling Microscopy and Its Application*. Springer-Verlag.
- Beckhoff, B., Kanngießner, B., Langhoff, N., Wedell, R. y Wolff, H. H. (2006). *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Springer.
- Bragg, W. H. (1960). William Henry Bragg. *The New Scientist*, 1, 718-720.
- Brown, P. (1995). American martyrs to radiology. Clarence Madison Dally (1865-1904). 1936. *AJR. American journal of roentgenology*, 164(1), 237-239.
- Castillo, P. (2020). *Apuntes de Microscopía Electrónica*. Universidad Autónoma Metropolitana.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J. y Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.
- González, G. y Noguez, M. E. (2006). *Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por rayos X Característicos*. Facultad de Química-Universidad Nacional Autónoma de México.
- Hashimoto, T. (2022). *Principles and applications of X-ray, light and neutron scattering*. Springer Singapore.
- Janssens, K. (2014). X-Ray Fluorescence Analysis en G. Gauglitz y D. Moore (eds.), *Handbook of Spectroscopy: Second, Enlarged Edition* (pp. 449-506). Wiley-VCH
- Jenkins, R. (1999). *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. (2a ed.). John Wiley & Sons.
- Jiménez J. (2009). *Caracterización de materiales metálicos y no metálicos* [Tesis de licenciatura]. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Universidad Politécnica de Madrid. España.
- Kannan, M. (2018). Scanning electron microscopy: Principle, components and applications en K. S. Subramanian (ed.), *A textbook on fundamentals and applications of nanotechnology* (pp. 81-92). Daya Publishing House.
- Ruano, G. D. (2010). *Caracterización Superficial de Nanomateriales y Sistemas de Interés Nanotecnológico* [Tesis doctoral]. Universidad Nacional del Litoral.

- Sarid, D. (1994). *Scanning Force Microscopy. With Applications to Electric, Magnetic and Atomic Forces*. Oxford University Press.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. y Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. (6a ed.). CENGAGE Learning.
- Soria, M. (2011). *Síntesis de recubrimiento inorgánico sometido a cultivo in vitro de Aspergillus sp y Penicillium sp como protección al biodeterioro* [Tesis de licenciatura]. Instituto Tecnológico de Mérida, Yucatán. México.
- Ulery, A. L. y Drees, L. R. (2008). *Methods of Soil Analysis. Part 5- Mineralogical Methods*. Soil Science Society of America.
- Vázquez, G. y Echeverría, O. (2000). *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas*. Facultad de Ciencias-Universidad Nacional Autónoma de México/Fondo de Cultura Económica.
- Watt, I. M. (1997). *The principles and practice of electron microscopy*. Cambridge University Press.
- Wiesendanger, R. y Güntherodt, H. J. (1992). *Scanning Tunneling Microscopy II. Further Applications and Related Scanning Techniques*. Springer.

5. Espectrometría de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) en el análisis de matrices ambientales

Margarita Eugenia Gutiérrez-Ruiz
Agueda E. Ceniceros Gómez
Norma Ruth LópezSantiago
Raquel Domínguez Martínez

Introducción

La importancia de medir con precisión y exactitud en matrices ambientales a los elementos potencialmente tóxicos en el suelo, también conocidos como metales pesados, se debe a que éstos representan un riesgo potencial para los humanos y la biota, el cual depende, entre otros factores, de la concentración de estos elementos en el ambiente.

Entre las matrices más importantes que se requieren analizar se encuentran los suelos y sedimentos, ya que constituyen dos de los compartimentos naturales con más significado para la protección ambiental. Dentro de los diferentes contaminantes, es muy importante evaluar la concentración en estas matrices de los metales pesados, que son omnipresentes en las zonas rurales y urbanas, como resultado de una amplia gama de actividades humanas y procesos geoquímicos naturales (Morales, 2015; Senesi *et al.*, 2009).

Una serie de métodos han sido y siguen siendo desarrollados por varias agencias regulatorias y por laboratorios privados e institucionales, para su aplicación rutinaria en la cuantificación de metales y monitoreo de la calidad del suelo (Soodan *et al.*, 2014). La normalización de métodos para armonizar los resultados de las mediciones es una actividad esencial para su aplicación, por lo que durante la década de 1990, se llevó a cabo un amplio trabajo dirigido por la Organización Internacional de Normas (ISO) (Quevauviller, 1998a, 1998b).

En México se cuenta con la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 que establece los límites de remediación de suelos contaminados con los metales pesados más significativos y en ella se establecen los métodos de cuantificación de la concentración total en suelos y para el caso del plomo (Pb) de la fracción bio-accesible para aplicarla en el modelo de riesgo a la salud humana, que es una de las tres opciones para establecer el nivel de concentración máxima permisible de metales y metaloides en los suelos. Las otras dos son las concentraciones de referencia totales por tipo de uso totales señaladas en la Tabla 1 de dicha norma y los valores de fondo en los sitios contaminados.

Análisis de suelos

Los suelos constituyen una matriz compleja en que coexisten las fases sólida, líquida y gaseosa. La primera está formada por minerales inorgánicos y materia orgánica natural (humus), siendo químicamente activas aquellas partículas que presentan un tamaño menor o igual a las arcillas (coloides). Los metales y metaloides se encuentran en los coloides como compuestos o como iones sorbidos, que incluyen a los adsorbidos ya sea física o químicamente, coprecipitados, los ocluidos o los coordinados a la materia orgánica. Alguna fracción de los metales y metaloides se encuentran en la fase soluble (solución del suelo) donde se encuentran como iones simples o coordinados con ligantes orgánicos o inorgánicos, ya sea que presenten, o no, carga (Engström *et al.*, 2004; Sposito, 2016; Engström *et al.*, 2004) y son los que representan el mayor impacto para la edafobiota y cultivos.

Existen diversas técnicas analíticas muy utilizadas para el análisis elemental de matrices sólidas, incluyendo los suelos. Prácticamente, todas se basan en la espectroscopia que es el estudio de la interacción de la luz (radiación electromagnética) con la materia. La radiación electromagnética cubre una amplia gama de frecuencias, desde rayos gamma hasta radiofrecuencias. Dependiendo de la frecuencia de la radiación que interactúa con la materia, se pueden tener diferentes técnicas de espectroscopia, las cuales se pueden utilizar para la estimación cuantitativa de una sustancia, lo que las convierte en herramientas analítica importante. La luz absorbida o emitida es proporcional al número de especies absorbentes en la muestra, por lo que la cantidad de luz absorbida o emitida es proporcional a la concentración de la sustancia que se evalúa.

Entre las técnicas más utilizadas se pueden mencionar a la espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente con detector óptico (ICP-OES)¹ o también llamada espectroscopía atómica de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), espectrometría de emisión atómica de plasma

acoplado inductivamente con detector de masas (ICP-MS), espectrometría de fluorescencia atómica (AFS), espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF), análisis de activación de neutrones (NAA), microscopía electrónica de barrido con espectrometría de dispersión de energía (MEB-EDS) y espectrometría de absorción atómica (AAS); en todos los casos se consideran eficaces y con buenos límites de detección (Soodan *et al.*, 2014).¹

Las técnicas analíticas elementales se clasifican como: 1) técnicas destructivas y 2) técnicas no destructivas (Mketo *et al.*, 2016). Las primeras requieren una de una preparación para disolver la matriz y/o extraer el analito de interés, por lo que la muestra es destruida. Entre las técnicas analíticas que no aceptan muestras sólidas por lo que requieren de una preparación previa destructiva, están ICP-OES, ICP-MS y espectroscopia de absorción atómica AAS, que son de las más utilizadas para la determinación de metales pesados en muestras ambientales.

En los últimos años se han llevado a cabo diversos desarrollos para mejorar las técnicas y métodos de preparación de muestra, ya sea que se trate de digestión o lixiviación. Generalmente se emplea la digestión ácida asistida con microondas, ya que sustituyó al calentamiento directo reduciendo el tiempo del proceso por utilizar condiciones óptimas de temperatura y presión, logrando una preparación eficiente, rápida, controlada y, por ende, homogénea (Melaku *et al.*, 2005). De forma general, el proceso de digestión consiste en la mezcla del suelo, cuya cantidad varía de 0.1 a 1 g con una solución oxidante y ácida. La digestión será total o parcial, dependiendo si se utiliza o no ácido fluorhídrico (HF) (Alloway, 2013; Thompson y Walsh, 1989)

Una digestión en que no se utiliza HF es parcial y también se conoce como pseudo-total, pues disuelve todas las fracciones que contienen los metales y metaloides, excepto a los silicatos, los cuales en el medio ambiente son prácticamente insolubles, por lo que no tienen un significado importante para evaluar el riesgo asociado con elementos potencialmente tóxicos. Para las digestiones se utilizan ácidos oxidantes como el ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃), ácido perclórico (HClO₄) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Entre las mezclas más empleadas se encuentran HNO₃/HF (Falciani *et al.*, 2000), otros utilizan HClO₄/HNO₃ (Melaku *et al.*, 2003), HF/HNO₃/HCl (Bettinelli *et al.*, 2000a), y HNO₃/HCl y HNO₃/H₂SO₄ (Sandroni *et al.*, 2003). Si se adiciona HF se obtiene una disolución total, que permite una cuantificación comparable con la obtenida aplicando métodos no destructivos. Otra opción para solubilizar en forma total la muestra de un suelo es utilizar la fusión alcalina en que el suelo se mezcla con un fundente básico, como el metaborato de litio y se introduce un tiempo en una mufla a 1000 °C. No obstante, es un procedimiento lento y la solución obtenida

¹ Las técnicas analíticas son conocidas por sus siglas en inglés.

presenta una alta concentración de sales que pueden interferir en la cuantificación de los metales.

En todos los casos, es muy importante considerar que el método de preparación de la muestra más conveniente depende tanto de los objetivos del estudio, como de los analitos a cuantificar y de la naturaleza química del suelo o matriz ambiental. Asimismo, es necesario tener en cuenta las interferencias que cada reactivo utilizado puede generar en el equipo de cuantificación seleccionado.

Espectrometría de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)

Se ha demostrado que la ICP-OES es una de las técnicas más utilizadas para la determinación del contenido de metales pesados en muestras de suelos. Actualmente esta técnica se considera una de las herramientas de mayor importancia en el campo del análisis de la contaminación por metales pesados (Soodan *et al.*, 2014). La principal ventaja de esta técnica es la posibilidad de realizar la cuantificación simultánea de elementos en concentraciones vestigiales. Se han reportado varios estudios sobre el uso de la técnica ICP-OES para la determinación de elementos esenciales y tóxicos en suelos de diferentes regiones del mundo (Betinelli *et al.*, 2000b; Madrid *et al.*, 2002; Rodríguez-Martin *et al.*, 2006; Ongley *et al.*, 2007; Valladares *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2009; Soraino-Disla *et al.*, 2010; Cui y Du, 2011; Rastmanesh *et al.*, 2011; Al-Farraj *et al.*, 2013). Una revisión completa de las técnicas para el análisis de metales en suelos incluyendo el uso de ICP-OES, se puede encontrar en Soodan *et al.*, 2014.

Como ya se comentó, en la espectrometría óptica de emisión los elementos presentes en una muestra se convierten en átomos o iones elementales en estado gaseoso por medio de un proceso denominado atomización. Generalmente este proceso no sólo transforma los componentes de la muestra en átomos o iones elementales sencillos, sino que también excita una parte de estas especies a estados electrónicos superiores y la rápida relajación de las especies excitadas va acompañada de la producción/emisión de espectros de líneas ultravioletas y visibles que son útiles para el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos. La ICP-OES se basa en la emisión espontánea de fotones provenientes de los átomos e iones que han sido excitados por la descarga de un plasma de argón a una determinada longitud de onda (Hou y Jones, 2000).

En la Figura 5.1 se muestran los elementos que se determinan por esta técnica y el número de líneas de emisión. La determinación rutinaria de estos 70 elementos puede realizarse mediante la ICP-OES a concentraciones inferiores a 1 mg. Casi todos los elementos naturales, con la excepción de hidrógeno, oxígeno,

halógenos y gases inertes, pueden ser determinados por la ICP-OES.

H																	He
Li 1-2	Ba 3-6											B 3-6	C 1-2	N	O	F	Ne
Na 1-2	Mg 3-6											Al 3-6	Si 11-16	P	S	Cl	Ar
K 1-2	Ca 3-6	Sc 17-24	Ti 7-10	V 11-16	Cr 7-10	Mn 3-6	Fe 11-16	Co 7-10	Ni 11-16	Cu 7-10	Zn 3-6	Ga 3-6	Ge 11-16	As 3-6	Se	Br	Kr
Rb	Sr 3-6	Y 11-16	Zr 17-24	Nb 11-16	Mo 3-6	Tc	Ru 11-16	Rh 11-16	Pd 11-16	Ag	Cd 3-6	In 3-6	Sn 3-6	Sb 3-6	Te 3-6	I	Xe
Cs	Ba 3-6	La 17-24	Hf 17-24	Ta 17-24	W 3-6	Re 3-6	Os 11-16	Ir 3-6	Pt 11-16	Au 3-6	Hg 1-2	Tl 1-2	Pb 3-6	Bi 3-6	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
		Ce 11-16	Pr 7-10	Nd 11-16	Pm	Sm 7-10	Eu 7-10	Gd 11-16	Tb 11-16	Dy 11-16	Ho 1-2	Er 11-16	Tm 11-16	Yb 11-16	Lu 11-16		
		Th 17-24	Pa	U 7-10	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figura 5.1. Elementos analizados por ICP-OES, en gris se muestran los elementos cuantificables por ICP-OES y el número de líneas de emisión. (Imagen modificada de Skoog *et al.*, 2008).

Se pueden introducir al equipo ICP-OES tanto muestras líquidas como gaseosas, mientras que las muestras sólidas necesitan ser solubilizados ya sea por métodos de lixiviación o mediante digestión ácida. Las muestras en disolución son convertidas en aerosoles por medio de nebulizadores, y son transportadas directamente al canal donde se genera el plasma, el cual se encuentra a unos 7,000 K, por lo que el aerosol es rápidamente vaporizado, liberando a los átomos de los elementos del analito en su estado gaseoso; posteriormente, las colisiones de los átomos con el plasma provocan que se ionicen y lleguen a estados excitados de energía (Hou y Jones, 2000).

Tanto los átomos como los iones excitados tienden a regresar enseguida a sus estados basales, lo que provoca la emisión de fotones. Estos fotones son emitidos a una longitud de onda específica y característica, por lo que esta propiedad permite identificar a los elementos que se encuentran en la muestra. Así mismo, la cantidad de fotones producidos (intensidad de la emisión) es proporcional a la concentración de cada elemento en la muestra (Hou y Jones, 2000).

La Figura 5.2 muestra un esquema simplificado de un ICP-OES, donde el proceso de análisis inicia con la toma de muestra en solución acuosa a través de una manguera, donde el flujo es generado por una bomba peristáltica que lleva la muestra a un nebulizador para posteriormente entrar por la parte inferior a la antorcha donde el plasma de argón aumenta la energía de los elementos presentes ocasionando emisión de luz al momento de disminuir la temperatura. Después, esa emisión de luz entra a un sistema óptico donde las longitudes de onda son

separadas y medidas por materiales fotosensibles que generan señales de cuantos de luz por segundo, esta energía se relaciona con la concentración del analito de interés.

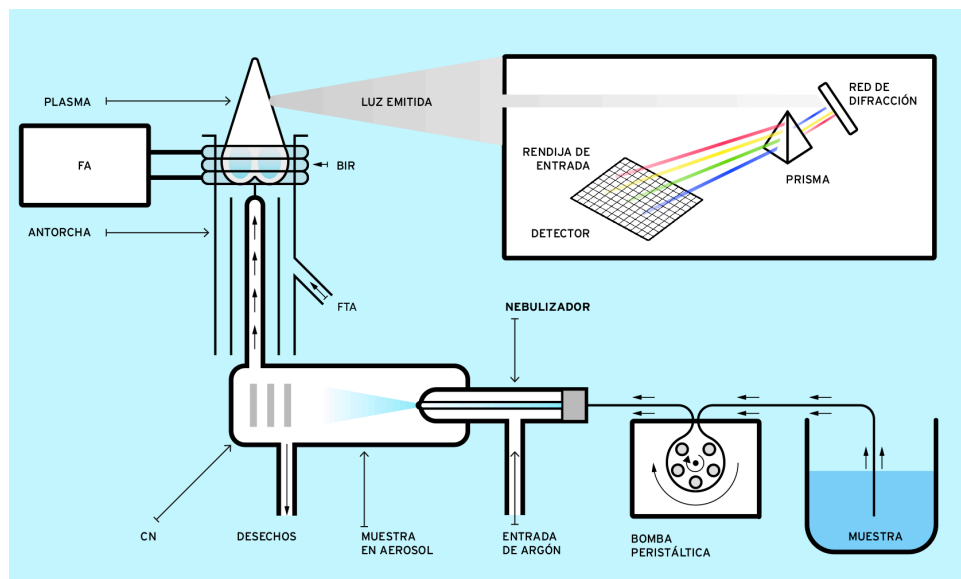


Figura 5.2. Esquema simplificado del sistema de un ICP-OES. Donde FA: fuente de alimentación de energía; BIR: bobina de inducción de radiofrecuencia; FTA: flujo tangencial de apoyo de plasma de argón; CN: cámara de nebulización. (Modificado de RoHS Testing Laboratory. (s.f.)).

La espectrometría de emisión de plasma tiene varias ventajas si se le compara con los métodos de absorción atómica y electrotérmicos. Entre las ventajas está su baja susceptibilidad a las interferencias químicas, la cual es un resultado directo de las temperaturas superiores. En segundo lugar, están los buenos espectros que resultan para la mayoría de los elementos con un solo grupo de condiciones de excitación. Por consiguiente, se pueden registrar en forma simultánea los espectros de docenas de elementos. Otra ventaja de las fuentes de plasma más energéticas es que facilitan la determinación de concentraciones bajas de elementos que tienden a formar compuestos refractarios, es decir, aquellos que son muy resistentes a la descomposición térmica, como los óxidos de niobio (Skoog *et al.*, 2008).

La espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente puede medir un gran número de elementos de la tabla periódica. La técnica es muy versátil, ya que tiene un amplio intervalo lineal, buena sensibilidad y límites de detección bajos; estos límites de detección son del orden de concentración de 0.1 a 100 $\mu\text{g/L}$ (Hou y Jones, 2000) El cuadro 5.1 es un análisis cuantitativo multielemental, veloz y facilita el manejo de datos. Aunado a esto, el análisis se realiza en

un periodo corto de 1 a 3 min con poca cantidad de solución (0.5-3 mL), lo que implica que es una buena técnica analítica para muchas aplicaciones.

ICP-OES es una técnica muy bien establecida, las fuentes de plasma acoplado inductivamente proporcionan datos analíticos de elementos traza, mayores y menores, y se obtienen en tiempos muy cortos con buena exactitud y precisión.

Cuadro 5.1. Límites de detección instrumental (mg/L) para un equipo Optima™ 7300 DV ICP-OES de Perkin Elmer, reportados según el fabricante

Analito	Molibdeno	Níquel	Plata	Plomo	Potasio	Selenio
Límite de detección Instrumental (mg/L)	0.7	0.5	0.3	1.5	0.3	8.8
Analito	Silicio	Sodio	Talio	Titanio	Vanadio	Zinc
Límite de detección Instrumental (mg/L)	0.9	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2
Analito	Aluminio	Antimonio	Arsénico	Bario	Berilio	Boro
Límite de detección Instrumental (mg/L)	1.1	3.8	5.7	0.04	0.02	1.1
Analito	Cadmio	Calcio	Cromo	Cobalto	Cobre	Estaño
Límite de detección Instrumental (mg/L)	0.1	0.5	0.3	0.4	0.3	1.8
Analito	Estroncio	Fosforo	Hierro	Litio	Magnesio	Manganeso
Límite de detección Instrumental (mg/L)	0.01	2.9	0.3	0.01	0.1	0.04

A pesar de los avances en la instrumentación y software de ICP-OES, una desventaja de la espectrometría de emisión es que el plasma requiere mayor resolución y equipo óptico más caro que el necesario en los métodos de absorción atómica con fuentes de llama o electrotérmicas. Los electrones emiten múltiples longitudes de onda simultáneamente y como consecuencia producen un espectro

con muchas líneas de emisión y pueden presentarse interferencias de tipo espectral. Por definición, un interferente aumenta o deprime la intensidad del analito, teniendo como consecuencia un resultado incorrecto (Baloyi, s. f.). Las interferencias espectrales se producen porque los espectros originados en la descarga de plasma son muy ricos en líneas y se solapan con las líneas del analito. Para evitar este tipo de error se requiere un conocimiento de todos los componentes que previsiblemente pueden estar presentes en la muestra.

Las principales aplicaciones de la técnica ICP-OES son en el análisis de muestras geológicas, metalúrgicas, biológicas y ambientales. Otras aplicaciones de la técnica de ICP-OES son en el análisis de muestras orgánicas como extracción y refinado de petróleo crudo, determinación de plomo en gasolina, muestras biológicas como la determinación de Cr, Ni, y Cu en orina, aluminio en sangre, Cu en tejido cerebral, Se en hígado, Cr en heces, Ni en leche materna, B, P y S en los huesos y elementos traza en tejidos de ostra o atún (Boss y Fredeen, 2014).

Para la selección del método a emplear se deben considerar como primera opción los métodos normalizados, y la validación debe realizarse tan ampliamente como sea necesario para satisfacer los requisitos de su campo de aplicación, haciendo registro de todos los resultados obtenidos (ISO, 2017). Para lograrlo, es esencial establecer aquellos parámetros de desempeño que describan la naturaleza del proceso de medición química (CENAM y EMA, 2012): linealidad, sensibilidad analítica, límite de detección (LD), límite de cuantificación (LC), recobro (o porcentaje de recuperación), repetibilidad, reproducibilidad e incertidumbre. Es necesario el uso de herramientas de control de calidad, ya que son un factor clave para asegurar la confiabilidad y exactitud de los resultados.

Control de calidad en el análisis

En el control de calidad se describen las medidas específicas a aplicar en cada procedimiento para que se cumplan sus requerimientos de manera efectiva (control de calidad interno) (Eurolab España *et al.*, 2016).

Existen diferentes fuentes que pueden influir en la generación de resultados erróneos, particularmente resaltan los efectos de matriz, los relacionados al equipo empleado (como su funcionamiento o calibración) y los asociados al analista. Así, la generación de resultados confiables obtenidos a partir de los métodos de espectroscopías atómicas para el análisis de muestras ambientales (suelos, sedimentos, aguas, etc.) demanda llevar a cabo buenas prácticas del control de calidad durante la generación de los mismos (IHOBE, 1998).

Los materiales que se deben utilizar en el control de calidad (CC) son materiales de referencia (MR), materiales de referencia certificados (MRC), estándares

especiales o bien muestras de control preparadas internamente en el laboratorio, que hayan sido analizadas en repetidas ocasiones y que sean suficientemente estables y homogéneas para dar el mismo resultado, además, deben estar disponibles en cantidad suficiente para repetir los análisis a lo largo del tiempo (Litter *et al.*, 2009; Eurolab España *et al.*, 2016).

Las muestras de CC permiten al analista ratificar la calidad general del proceso del lote, esto es, si los resultados de las muestras de CC se encuentran dentro de los criterios de aceptación establecidos, en consecuencia, todo el lote se procesó correctamente. En el Cuadro 5.2 se muestran los principales tipos de muestras utilizadas como controles de calidad (Eurolab España *et al.*, 2016; IHOBE, 1998; EPA, 2007c).

Cuadro 5.2. Muestras control de calidad

Muestra control	Tipo	Utilidad
Blancos	Blanco de método o reactivos Blanco adicionado Blanco de calibración	El uso de varios tipos de blancos permite al analista detectar posibles contaminaciones.
Muestra	Muestras duplicadas por lote de muestra Muestra adicionada	Permite comprobar si se han producido cambios en la precisión del método, el análisis consecutivo de muestras duplicadas analizadas permite comprobar la repetibilidad.
Muestras de control de calidad y materiales de referencia	Disolución de control de calidad Muestras ciegas ² Materiales de referencia Materiales de referencia certificados	El uso de MR o MRC colocados a lo largo del lote analítico, permite verificar la respuesta del proceso analítico, dan información sobre el sesgo y se colocan duplicados sobre la precisión. El análisis repetido de muestras ciegas es una forma efectiva de comprobar la precisión.

² El término muestra ciega se refiere a la colocación dentro de un lote, de réplicas de una misma muestra. Su nombre se debe a que el analista desconoce su existencia dentro del lote, de modo que este no tiene ideas preconcebidas sobre la relación de los resultados para esas réplicas.

Frecuencia de los controles de calidad

Cuando se trabaja con un método estandarizado (como EPA, normas oficiales, ASTM, etc.), generalmente contiene recomendaciones de los controles de calidad, su frecuencia y sus criterios de aceptación o rechazo; o ya los tienen establecidos, por lo que se debe seguir el programa de control de calidad establecido. Cuando no es así, es responsabilidad del laboratorio establecer y justificar un nivel apropiado de control de calidad, en este caso los criterios deben estar basados en bibliografía técnica reconocida y/o establecerse mediante la aplicación de técnicas estadísticas (EMA, 2012; Eurolab España *et al.*, 2016).

Cuadro 5.3. Ejemplos de los controles de calidad recomendados

Método	Controles calidad	Frecuencia
Digestión ácida	Blanco de método Blanco adicionado Muestra duplicada Muestra adicionada Material de referencia (MR o MRC)	Cada lote de muestras de la misma matriz (recomendado ≤ 20)
Digestión alcalina	Blanco adicionado Muestra duplicada Matriz adicionada posdigestión	Cada lote de muestras de la misma matriz (recomendado ≤ 20)
Lixiviación	Blanco Materia de referencia (MR o MRC) o 20% de duplicados del total de muestras	Cada lote de muestras de la misma matriz (recomendado ≤ 10)
Métodos por espectrometría de absorción atómica	Curva de calibración Incluir un blanco de calibración y al menos cinco estándares. Debe ser lineal y tener un coeficiente de correlación que satisfaga las necesidades del método	Al inicio de la jornada de análisis.
	Verificación de la curva de calibración Blanco de calibración Estándar de verificación inicial	Después de la calibración inicial Después de cada lote de muestras (recomendado ≤ 10)
Método por espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente	Curva de calibración Verificación de la curva de calibración	Al inicio del trabajo del día Después de cada lote de muestra
	Verificación de los factores de corrección de fondo e interelemento Con una solución de revisión de interferencia	Al comienzo y al final de una corrida analítica o dos veces cada 8 horas de trabajo.

En el Cuadro 5.3 se muestran ejemplos de los controles calidad más recomendados para los procedimientos analíticos más usuales en el análisis de elementos en matrices ambientales (Semarnat, 2004, 2007; IHOBE, 1998; Litter *et al.*, 2009; EPA, 2007a, 2007b, 2007c).

Una práctica común para evaluar los CC es el uso de *cartas control*. De forma general una se traza con los “límites de aviso o tolerancia” que se definen como $\sigma \pm 2s$ el valor de la media, y los “límites de acción” se fijan como $\sigma \pm 3s$ el valor de la media. Siempre que los valores de CC cumplan con los criterios establecidos, el CC se considera satisfactorio y, en consecuencia, se asume que los resultados obtenidos en el análisis de muestras procesadas del mismo lote son confiables. Es por esta razón que la validez del resultado del CC se debe revisar inmediatamente (Eurolab España *et al.*, 2016).

A pesar de los avances en la instrumentación y software de ICP-OES, la técnica no es perfecta, a continuación, se enlistan algunas ventajas y desventajas de la técnica (Cuadro 5.4).

Cuadro 5.4. Ventajas y desventajas de la técnica ICP-OES

Ventajas	Desventajas
Registro simultáneo de un gran número de elementos, es decir; un análisis multielemental, lo que reduce drásticamente el tiempo de análisis requerido (de 1 a 3 min).	Es necesario el uso de espectrómetros de alta resolución que son más caros que los espectrómetros que se usan para emisiones causadas por sistemas de emisión por flama o por absorción atómica.
Tiene un amplio espectro con más de 70 elementos analizables, adecuado para el análisis de elementos refractarios y de un amplio intervalo dinámico de concentración de varios órdenes de magnitud (de partes por billón ($\mu\text{g/L}$) a por ciento (%).	La técnica es destructiva. En algunos casos se debe realizar un proceso previo de las muestras, como la digestión ácida.
El plasma es una fuente de alta energía que permite la excitación de la mayoría de los elementos, tanto átomos como iones.	Los electrones emiten múltiples longitudes de onda simultáneamente y como consecuencia producen un espectro con muchas líneas de emisión y pueden presentarse interferencias de tipo espectral.
Bajos límites de detección de mg/L .	
Bajo consumo de muestra.	

Conclusión

El suelo recibe diferentes contaminantes incluyendo metales y metaloides a través de diversas fuentes naturales y antropogénicas, tales como el uso de agroquímicos, aguas residuales, minería y emisiones vehiculares. Estos metales y metaloides son elementos potencialmente tóxicos que pueden causar riesgos para la salud por inhalación, ingestión o contacto con la piel. Por lo tanto, las concentraciones de estos elementos potencialmente tóxicos deben monitorearse con métodos confiables. En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SE-MARNAT/SSA1-2004 indica los límites de remediación de suelo contaminados con los elementos potencialmente tóxicos, y establece como métodos de análisis de suelos la digestión ácida y espectroscopía atómica de absorción o emisión.

La técnica ICP-OES es actualmente una de las más utilizadas en la determinación de elementos en suelos debido a su sensibilidad, detección simultánea de elementos y los límites de detección que varían de partes por trillón (ppt) a partes por millón (ppm). Es importante reportar el método de digestión (total o parcial) o de lixiviación utilizado en el suelo antes de la introducción al ICP-OES ya que el resultado dependerá del método de solubilización.

Referencias

- Al-Farraj, A. S., Usman, A. R. A. y Al-Otaibi, S. H. M. (2013). Assessment of heavy metals contamination in soils surrounding a gold mine: comparison of two digestion methods. *Chemistry and Ecology*, 29(4), 329-339.
- Alloway, B. J. (2013). Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils en B. J. Alloway (ed.), *Heavy Metals in Soils* (3a ed., pp. 11-50). Springer. doi: 10.1007/978-94-007-4470-7
- Baloyi, J. N. (s.f.). Spectral Interferences in ICP-OES. *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Analytical Challenge in Metallurgy*. https://www.google.com/url?sa=t&rc=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKewjkkJH_64yCAx-VkIkQIHQGdAQYQFnoECCAQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.saimm.co.za%2FConferences%2FAnalyticalChallenges%2F06-Baloyi.pdf&usg=AOvVaw1UdGFsAQy5GSocuXLZkfAi&opi=89978449
- Bettinelli, M., Baffi, C., Beone, G. M. y Spezia, S. (2000a). Soil and Sediment Analysis by Spectroscopic Techniques Part I: Determination of Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn. *Atomic Spectroscopy*, 21(2), 50-59.
- Bettinelli, M., Beone, G. M., Spezia, S. y Baffi, C. (2000b) Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively

- coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta*, 424(2), 289-296.
- Boss, C. B. y Fredeen, K. J. (2014). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. Perkin Elmer.
- CENAM (Centro Nacional de Metrología) y EMA (Entidad Mexicana de Acreditación). (2012). *Guía Técnica de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en las Mediciones Analíticas que Emplean la Técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente*. Entidad Mexicana de Acreditación.
- Cui, Y. y Du, X. (2011). Soil heavy-metal speciation and wheat phytotoxicity in the vicinity of an abandoned lead–zinc mine in Shangyu City, eastern China. *Environmental Earth Science*, 62, 257-264.
- Engström, E., Stenberg, A., Baxter, D. C., Malinovsky, D., Mäkinen, I., Pönni, S. y Rodushkin, I. (2004). Effects of sample preparation and calibration strategy on accuracy and precision in the multi-elemental analysis of soil by sector-field ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(7), 858-866.
- EMA (Entidad Mexicana de Acreditación). (2012). *Criterios de aplicación de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006/ISO/IEC 17025:2005 para laboratorios en ciencia forense*. Entidad Mexicana de Acreditación.
- EPA (Environmental Protection Agency). (2007a). *Method 6010C. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*. Recuperado el 18 de julio de 2017. <https://archive.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/web/pdf/method%206010c%2c%20revision%203%20-%202007.pdf>
- EPA (Environmental Protection Agency). (2007b). *Method 3051A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils*. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>
- EPA (Environmental Protection Agency). (2007c). *Method 7000B. Flame atomic absorption spectrophotometry*. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/7000b.pdf>
- Eurolab España, Barwick, V., Morillas, P., Ellison, S., Engman, J., Gjengedal, E., Oxenboll, E., Magnusson, B., Müller, H., Patriarca, M., Pohl, B., Robouch, P., Sibbesen, L., Theodorsson, E., Vanstapel, F., Vercruysse, I., Yilmaz, A., Yolci, P. y Örnemark, U. (2016). *Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1ª ed.)*. Eurolab España. https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_ES.pdf
- Falciani, R., Novaro, E., Marchesini, M. y Gucciardi, M. (2000). Multi-element analysis of soil and sediment by ICP-MS after a microwave assisted digestion method. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15(5), 561-565.

- Hou, X. y Jones, B. T. (2000). Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry en R. A. Meyers (ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (pp. 9468-9485). John Wiley & Sons.
- IHOBE (Ingurumen Hobekuntza Mejora Ambiental). (1998). 5.7.3 Control de calidad en el laboratorio en *Investigación de la contaminación del suelo. Manual práctico* (pp. 54-56). Sociedad Pública de Gestión Ambiental. https://www.euskadi.eus/contenidos/documentacion/manual_practico_suelo/es_doc/adjuntos/manual_practico.pdf
- ISO 17025. (2017). *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*. Geneva: ISO.
- Litter, M. I., Armienta, M. A. y Farías, S. S. (eds.). (2009). *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. IBEROARSEN (CYTED).
- Madrid, L., Díaz-Barrientos, E. y Madrid, F. (2002). Distribution of heavy metal contents of urban soils in parks of Seville. *Chemosphere*, 49(10), 1301-1308.
- Melaku, S., Gelaude, I., Vanhaecke, F., Moens, L. y Dams, R. (2003). Comparison of Pyrolysis and Microwave Acid Digestion Techniques for the Determination of Mercury in Biological and Environmental Materials. *Microchimica Acta*, 142, 7-12.
- Melaku, S., Dams, R. y Moens, L. (2005). Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: Microwave acid digestion versus aqua regia extraction. *Analytica Chimica Acta*, 543(1-2), 117-123.
- Mketo, N., Nomngongo, P. N. y Ngila, J. C. (2016). An overview on analytical methods for quantitative determination of multi-element in coal samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 85, 107-116.
- Morales del Mastro, A., Londonio, A., Jiménez Rebagliati, R., Pereyra, M., Dawidowski, L., Gómez, D. y Smichowski, P. (2015). Plasma-based techniques applied to the determination of 17 elements in partitioned top soils. *Microchemical Journal*, 123, 224-229.
- Ongley, L. K., Sherman, L., Armienta, A., Concilio, A. y Salinas, C. F. (2007). Arsenic in the soils of Zimapán, Mexico. *Environmental Pollution*, 145(3), 793-799.
- Quevauviller, P. (1998a). Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 17(5), 289-298.
- Quevauviller, P. (1998b). Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis: II. Certified reference materials. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 17(10) 632-642.

- Rastmanesh, F., Moore, F., Kharrati-Kopaei, M., Keshavarzi, B. y Behrouz, M. (2011). Heavy metal enrichment of soil in Sarcheshmeh copper complex, Kerman, Iran. *Environmental Earth Science*, 62, 329-336.
- Rodríguez-Martin, J. A., López-Arias, M. y Grau-Corb, J. M. (2006). Heavy Metals Contents in Agricultural Topsoils in the Ebro Basin (Spain). Application of the Multivariate Geoestatistical Methods to Study Spatial Variations. *Environmental Pollution*, 144(3), 1001-1012.
- RoHS Testing Laboratory. (s.f.). <http://www.rohs-cmet.in/content/icp-oes>. Recuperado el 9 de agosto de 2016.
- Sandroni, V., Smith, C. M. M. y Donovan, A. (2003). Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. *Talanta*, 60(4), 715-723.
- Semarnat (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales). (2004). *Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003. Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción y postoperación de presas de jales*. Diario Oficial de la Federación, 13 de septiembre de 2004. <https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/1317/1/nom-141-semarnat-2003.pdf>
- Semarnat (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales). (2007). *Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio*. Diario Oficial de la Federación, 11 de noviembre de 2005. [http://www.ordenjuridico.gob.mx/Federal/PE/APF/APC/SEMARNAT/Proyectos/111112005\(1\).pdf](http://www.ordenjuridico.gob.mx/Federal/PE/APF/APC/SEMARNAT/Proyectos/111112005(1).pdf)
- Senesi, G. S., Dell'Aglio, M., Gaudiuso, R., DeGiacomo, A., Zacccone, C., De Pascale, O., Miano, T. M. y Capitelli, M. (2009). Heavy metal concentrations in soils as determined by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), with special emphasis on chromium. *Environmental Research*, 109(4), 413-420.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. y Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. (6a ed.). CENGAGE Learning.
- Soodan, R. K., Pakade, Y. B., Nagpal, A. y Katnoriarn J. K. (2014). Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: A tabulated review. *Talanta*, 125, 405-410.
- Soriano-Disla, J. M., Spei, T. W., Gomez, I., Clucas, L. M., McLaren, R. G. y Navarro-Pedreno, J. (2010). Evaluation of Different Extraction Methods for the Assessment of Heavy Metal Bioavailability in Various Soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, 213, 471-483.

- Sposito G. (2016). Chemistry of Soils. 3a Ed. Oxford University Press.
- Thompson, M., y Walsh, J. N. (1989). *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry* (2.a ed.). Blackie.
- Universidad de Jaén. (2010). *Análisis de aguas*. Universidad de Jaén. Recuperado el 22 de febrero de 2016. http://www4.ujaen.es/~mjayora/docencia_archivos/Quimica%20analitica%20ambiental/tema%2010.pdf
- Valladares, G. S., De Camargo, O. A., Porto de Carvalho, J. R. y Cia Silva, A. (2009). Assessment of heavy metals in soils of a vineyard region with the use of principal component analysis. *Scientia Agricola*, 66(3), 361-367.
- Zhang, X. Y., Lin, F. F., Wong, M. T. F., Feng, X. L. y Wang, K. (2009) Identification of soil heavy metal sources from anthropogenic activities and pollution assessment of Fuyang County, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 154(1-4), 439-449.

6. Análisis mineralógico en suelos y polvos urbanos a partir de Difracción de Rayos X

José Luis Cortés Esquivel

Patricia Quintana

Daniel Aguilar

Francisco Bautista

Introducción

El fundamento de la técnica de difracción de rayos X (DRX) reside en el fenómeno conocido como dispersión (*scattering*) de una radiación X cuando incide sobre la materia. Este fenómeno consiste en que parte de la radiación X incidente se desvía de su dirección original por interacción con el material irradiado (Goldstein *et al.*, 2003). Es una técnica extremadamente importante en el campo de la caracterización de todo tipo de materiales como metales, aleaciones, minerales, compuestos inorgánicos, polímeros, compuestos orgánicos y, en general, cualquier material cristalino. La difracción de los rayos X es un fenómeno muy particular característico de las ondas, que consiste en la dispersión de estas donde se observa una interacción con un material. Esto ocurre en todo tipo de ondas, desde las sonoras hasta las electromagnéticas como la luz y los rayos X (Moore y Reynolds, 1989; Cullity y Stock, 2001).

Los rayos X se generan cuando una radiación X o una partícula acelerada con suficiente energía colisiona con un átomo, su energía puede ser absorbida y los electrones de las capas internas son desplazados hacia el exterior del átomo. Un electrón de la capa inmediata más externa salta para ocupar el hueco producido en la capa interna cediendo su energía en forma de radiación electromagnética en la zona de rayos X del espectro electromagnético, siendo característica y específica para cada átomo (Shih, 2013; Lee, 2016).

La difracción de rayos X de muestras de suelos y polvos es una técnica de caracterización de material con estructura cristalina (no amorfa) como los metales

y los minerales. Esta técnica no es destructiva por lo que la muestra no pierde sus propiedades y puede ser recuperada para posteriormente ser analizada con otros procedimientos (Whitting y Allardice, 1986; Nery *et al.*, 2011).

Un compuesto cristalino es considerado una agrupación periódica y ordenada de átomos, cuando es alcanzado por un haz de radiación con longitud de onda de similar magnitud a la distancia interatómica, éste se difunde dando lugar a diferentes tipos de interferencias que son constructivas en unas direcciones privilegiadas. Así, la intensidad de la difracción del haz dependerá específicamente de la disposición geométrica de cada átomo presente. Esto hace que cada sustancia cristalina presente su propio espectro de difracción y sea una auténtica “huella digital”, permitiendo su identificación en cualquier mezcla donde esté presente (Warren, 1990; Goldstein *et al.*, 2003).

Por ejemplo, un análisis químico convencional de una muestra podría decir que tiene oxígeno y silicio, pero a partir de la difracción de rayos X podemos determinar la clase de óxido de silicio (cuarzo, cristobalita, tridimita, etc.). Asimismo, el estudio teórico del espectro de difracción de un nuevo compuesto permite la determinación de su estructura.

Principio metodológico de rayos X

Los rayos X son longitudes de ondas de radiaciones electromagnéticas. Esto ocurre en la parte del espectro electromagnético entre los rayos gamma y los rayos ultravioletas. Los rayos X se producen cuando las partículas cargadas de alta energía de los electrones son acelerados a través de 30,000 V, chocando con la materia. Los electrones disminuyen su velocidad o se detienen por la colisión y parte de su energía perdida se convierte en radiación electromagnética.

Por ejemplo, un haz de electrones acelerado permite que 30 kV golpeen un blanco de metal de cobre, los electrones incidentes tienen la energía suficiente para ionizar algunos electrones de cobre en la capa 1s (Fig. 6.1), mientras que un electrón en un orbital exterior (2p o 3p) inmediatamente desciende a ocupar la vacante del nivel 1s y la energía liberada en la transición produce la radiación X. Las energías de transición tienen valores fijos y, por lo tanto, tienen un espectro característico de rayos X para cada resultado (Fig. 6.2). El cobre en la transición 2p a 1s es llamado K_{α} , la cual tiene una longitud de onda de 1,5418 Å y la transición de 3p a 1s lleva el nombre de K_{β} produciendo una longitud de onda de 1,3922 Å. La transición K_{α} se produce con mayor frecuencia que la transición K_{β} y a la vez es más intensa (Sands, 1993; Survanarayana and Grant, 1998; Jiménez, 2009).

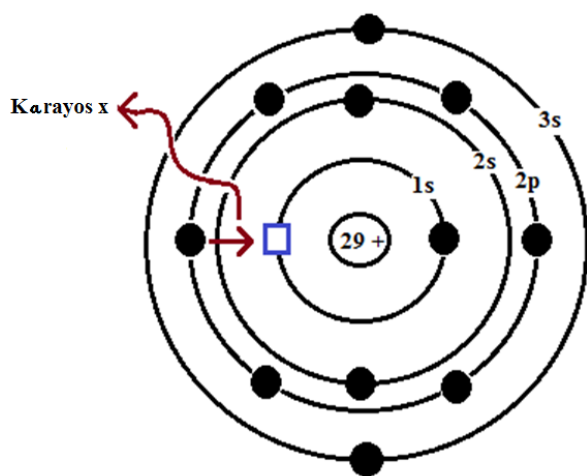


Figura 6.1. Generación de rayos X en cobre de K_{α} . Un electrón del nivel 2p cae en el nivel 1s que quedó vacío liberando exceso de energía la cual forma los rayos X (Modificado de Lombardi *et al.*, 2006).

En algunos experimentos de rayos X la difracción por las radiaciones $K\alpha_1$ y $K\beta_2$ no se puede resolver y se observa una sola línea o mancha, en vez de un doblete (por ejemplo, en la difracción de polvo en ángulos bajos). En otros experimentos se pueden observar los picos de difracción separados, esto se puede mejorar eliminando el pico $K\alpha_2$ que es el más débil de la radiación incidente.

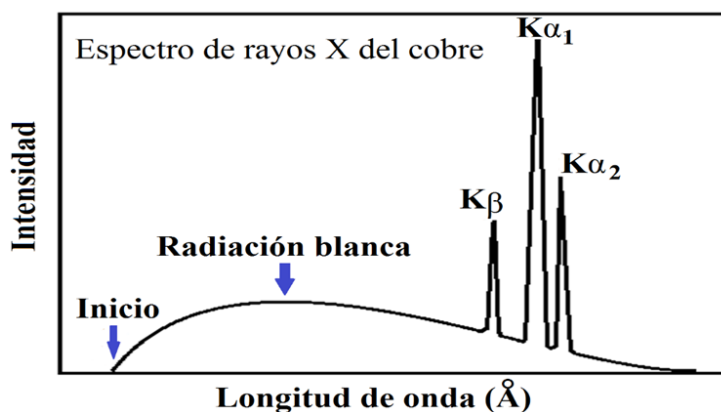


Figura 6.2. Espectro de rayos X en un metal de Cu (Imagen de José Luis Cortés Esquivel).

El espectro de emisión de rayos X de un elemento como el del cobre (Figura 6.2) tiene dos características principales: 1) la intensidad, picos monocromáticos causados por transiciones electrónicas dentro de los átomos; y 2) la longitud de onda característica del cobre. Estos picos monocromáticos se superponen sobre

un fondo de “radiación blanca” que es producida por la interacción general de electrones de alta velocidad con la materia, con el fin de generar la radiación monocromática característica el voltaje utilizado para acelerar los electrones. Este voltaje debe ser lo suficientemente alto (≤ 10 kV) para que la ionización de los electrones 1s del cobre pueda ocurrir (Moore y Reynolds; 1989; Cullity y Stock, 2001; Goldstein *et al.*, 2003).

Ley de Bragg

Las estructuras cristalinas se caracterizan por estar definidas por índices de Miller, los cuales forman series de planos paralelos separados entre sí por una distancia d (Fig. 6.3). Así, las estructuras cristalinas se distinguen de otros estados de la materia sin orden o con orden en distancias cortas como lo son las formas gaseosas, líquidas o los sólidos amorfos.

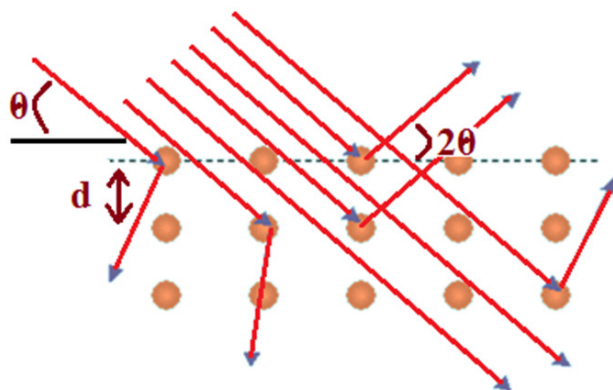


Figura 6.3. Cristal simple con planos separados por una distancia d (Modificado de Cullity y Stock, 2001).

Una composición cristalina se conforma de un conjunto de átomos en una red tridimensional que se repite a lo largo de un material. Además, en función del conjunto de átomos y su repetición, en los cristales pueden aparecer relaciones de simetría adicionales: ejes de rotación o planos especulares, etcétera.

Las propiedades de los materiales cristalinos dependen de su composición química y de su estructura a través de cómo están colocados esos átomos y cómo se repite el conjunto atómico que constituye el cristal. Los materiales cristalinos se diferencian unos de otros por su composición o por su estructura.

Un material con una composición y estructura definidas es conocido como *fase cristalina*. La difracción de rayos X permite conocer unas fases cristalinas dentro de varias fases, así mismo, conocer su estructura.

Para que ocurra la difracción se debe cumplir con la condición de Bragg (Fig. 6.4), los rayos dispersados por dos planos paralelos deben interactuar produciendo una interferencia constructiva (Fig. 6.5).

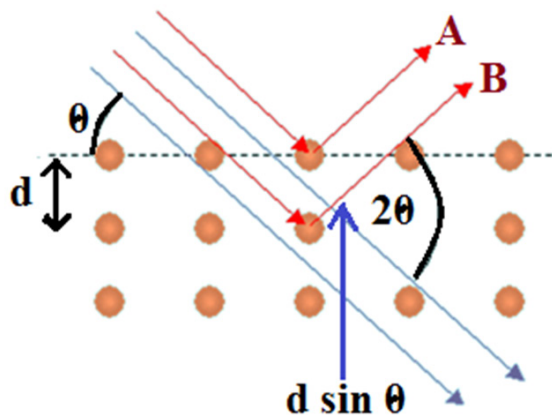


Figura 6.4. Esquema de la Ley de Bragg (Modificado de Cullity y Stock, 2001).

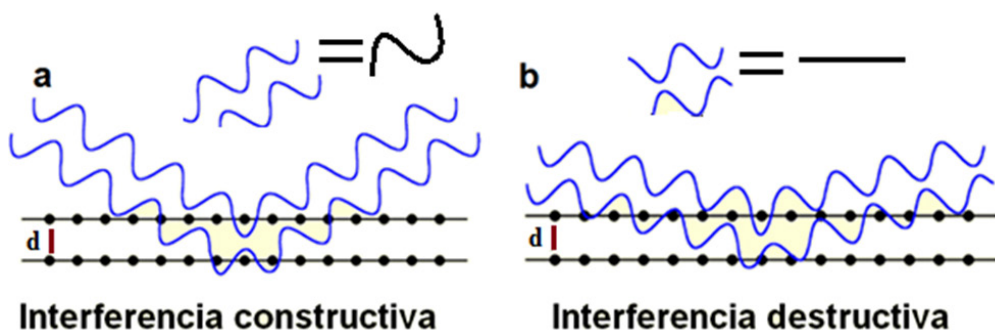


Figura 6.5. a) Interferencia constructiva, apropiada para difractar los rayos X; b) interferencia destructiva (Modificado de Cullity, 1959).

De acuerdo con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad [1]$$

Donde: n = es un número entero; λ = longitud de onda de los rayos X; d = distancia entre los planos de la red cristalina; θ = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Cuando un haz de rayos X monocromático con una longitud de onda λ incide en los planos de la estructura cristalina en un ángulo θ la difracción solo se presenta cuando la distancia recorrida por el haz reflejado entre planos sucesivos

distancia un número entero en longitud de onda (Warren, 1990; Cullity y Stock, 2001; Goldstein *et al.*, 2003; Lee, 2016).

Difracción de rayos X (DRX)

Una vez que la muestra es triturada a un tamaño de 2 μm es colocada en un portamuestras, se distribuye uniformemente y se le aplica presión para fijar el material y evitar que se desprenda mientras se encuentra en proceso de medición en el equipo (Fig. 6.6). El portamuestras es colocado debidamente en el equipo de DRX para su medición.

El equipo generará el análisis correspondiente y los resultados serán arrojados en un difractograma que es visualizado a través de un software de computadora (Whitting y Allardice, 1986).



Figura 6.6. Tratamiento de la muestra para su medición: a) distribución de la muestra en el portamuestras, b) fijación de muestra, c) colocación de la muestra en el portamuestras, d) portamuestras, e) equipo de DRX, f) colocación de la muestra en el equipo (Fotos de José Luis Cortés-Esquivel).

La difracción de rayos X en polvos es una técnica que se utiliza principalmente para identificar compuestos o fases a través de sus patrones de difracción.

El patrón de difracción se genera cuando un haz de rayos X incide sobre un material policristalino y es difractado de acuerdo con el arreglo atómico que presenta en su estructura (Ostrooumov, 2009).

La intensidad de los picos es proporcional al número de fotones de rayos X de una energía particular que han sido cuantificados por el detector para cada valor del ángulo 2θ y usualmente se expresa en unidades arbitrarias, debido a la dificultad de medir la intensidad absoluta. Para el estudio de las propiedades de los materiales es importante también determinar las diferencias en las intensidades integradas. La intensidad de las reflexiones depende de varios factores, como el factor de estructura, intensidad del rayo incidente, del ancho de las rejillas primarias y secundarias, y de los valores de corriente y voltaje utilizado en la fuente de radiación de rayos X.

Además, se pueden presentar variaciones por efectos morfológicos o de orientación preferencial del espécimen. El ancho de un pico, el cual comúnmente se define como el ancho en la semialtura (FWHM, *Full Width Half Medium*), se utiliza para calcular el tamaño de la cristalita en los procesos de cristalización y para detectar la presencia de distorsiones en el cristal (esfuerzos).

En una fase única y pura, la intensidad de las reflexiones provee información sobre las posiciones atómicas de la estructura cristalina, sin embargo, también es posible conocer las intensidades relativas para realizar un análisis cualitativo o cuantitativo, determinar los parámetros de red y asignar los índices a los patrones de difracción en estructuras cristalinas. Cuando se trata de minerales que contienen diferentes fases es posible identificarlas y determinar sus proporciones en una mezcla (Hashimoto, 2022).

La identificación de un espécimen desconocido se inicia registrando el patrón de difracción de rayos X con una radiación y con las condiciones de voltaje y corriente adecuados. Se debe asegurar que el espécimen se encuentre en forma de polvo con un tamaño de partícula fina para obtener un buen patrón de difracción que contenga reflexiones agudas y picos de difracción intensos (con un valor grande de la relación pico/ruido de fondo), además de que no haya orientación preferencial en el espécimen.

Un parámetro que es necesario considerar es el tiempo que toma registrar un patrón de difracción de rayos X, el cual depende de dos factores: del intervalo del campo difraccional (*pendiente*) y de la velocidad de registro de cada valor de 2θ .

En la mayoría de los experimentos cuando se conoce el material se puede seleccionar el intervalo, obteniendo estos datos de los patrones de referencia, pero cuando se desconoce el material se debe cubrir todo el intervalo ($5-120, 2\theta$) para no perder información al no registrar reflexiones importantes. Mientras mayor sea el tiempo empleado para la adquisición de datos en cada valor de 2θ , aumenta el conteo estadístico, obteniéndose una mejor relación entre la señal y el ruido de

fondo, y una mayor resolución.

La simplicidad y ventajas en el método de difracción de polvos para identificar una sustancia desconocida son las siguientes (Moore y Reynolds, 1989; Cullity y Stock, 2001; Ostrooumov, 2009):

- » 1. El patrón de difracción de polvos se obtiene debido al arreglo atómico exacto del material, es una huella digital del material.
- » 2. Cada sustancia en una mezcla produce su propio patrón de difracción característico independientemente de los otros.
- » 3. El patrón de difracción de rayos X revela la presencia de una sustancia que existe como tal dentro del espécimen.
- » 4. Se necesita una pequeña cantidad de muestra para registrar el patrón de difracción de rayos X.
- » 5. El método es no destructivo.

Dado que los patrones de difracción de rayos X son una huella digital de cualquier fase, permiten identificar acertadamente cualquier material a partir del difractograma. Si se tiene una colección de patrones de difracción de rayos X de varias sustancias policristalinas se incrementa la complejidad en su identificación (Ostrooumov, 2009).

Componentes del equipo

El equipo de difracción de rayos X básicamente se compone de lo siguiente (Sands, 1993; Nery *et al.*, 2011; Lee, 2016):

- » 1) Un generador que alimenta el tubo de rayos X (Fig. 6.7).
- » 2) Un tubo de rayos X que genera una fuente de electrones acelerados en el cátodo, los cuales al chocar con un blanco metálico generan una radiación de rayos X anticátodo que puede ser Cu, W o Fe (Fig. 6.7).
- » 3) Un goniómetro, controlado automáticamente sobre un rango angular con un portamuestras, el cual está diseñado de manera que no interfiera entre el haz de rayos X y el material por analizar (Fig. 6.8).
- » 4) Monocromador.
- » 5) Detector (contador de centelleo).
- » 6) Control procesador.
- » 7) Sistema de enfriamiento de rayos X.
- » 8) Computadora con los programas internos para el funcionamiento del equipo de DRX (Fig. 6.9).

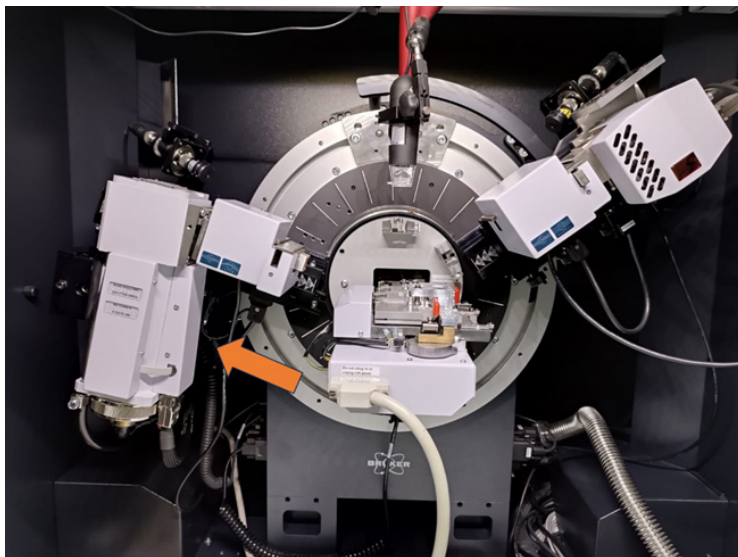


Figura 6.7. Generador de alimentación del tubo de rayos X (Foto de José Luis Cortés Esquivel).

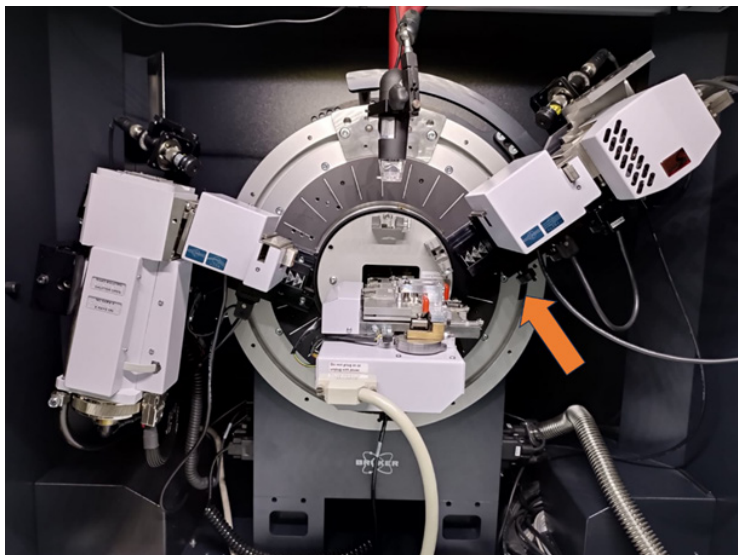


Figura 6.8. Goniómetro para polvos (Foto de José Luis Cortés Esquivel).



Figura 6.9. Equipo y computadora para analizar los patrones de difracción con la base de datos que contiene los patrones de difracción publicadas por la ICDD
(Fotos de José Luis Cortés Esquivel).

Los rayos X producidos pasan a través de una ranura que orienta el haz y los hace incidir sobre la muestra, la cual difracta un haz de rayos X dependiendo del plano de la red cristalina del material irradiado.

Los rayos X difractados son filtrados por un cristal analizador (monocromador), el cual absorbe todas las radiaciones que van en una dirección distinta originadas experimentalmente por un goniómetro o aquellas que tienen distinta longitud de onda. Las radiaciones ya filtradas son detectadas por el contador, cuya función es incrementar la intensidad de las radiaciones que inciden.

Las radiaciones amplificadas son registradas en una computadora, la cual muestra un difractograma que consiste en una serie de picos (reflexiones) que corresponden a cada fase (Whittig y Allardice, 1986; Moore y Reynolds, 1989; Cullity y Stock, 2001) (Fig. 6.10).

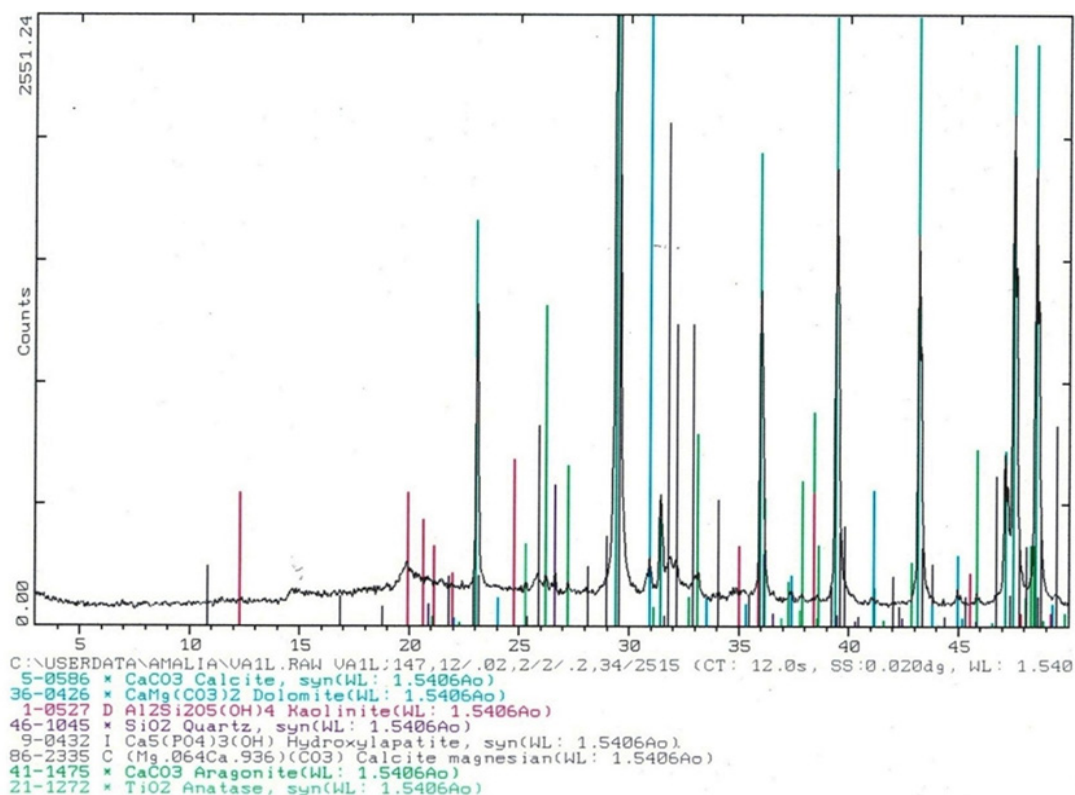


Figura 6.10. Difractograma de una muestra de suelo de Vista Alegre, Quintana Roo (Herrera, 2014).

Obtención de resultados y su interpretación

El estudio de materiales por difracción de rayos X reside en el hecho de que cada fase sólida cristalina produce su propio difractograma (Fig. 6.11) independientemente de la presencia o no de otras fases en la muestra analizada. Por lo tanto, una composición que incluya varias fases producirá un difractograma que estará formado por la superposición de cada una de las fases presentes.

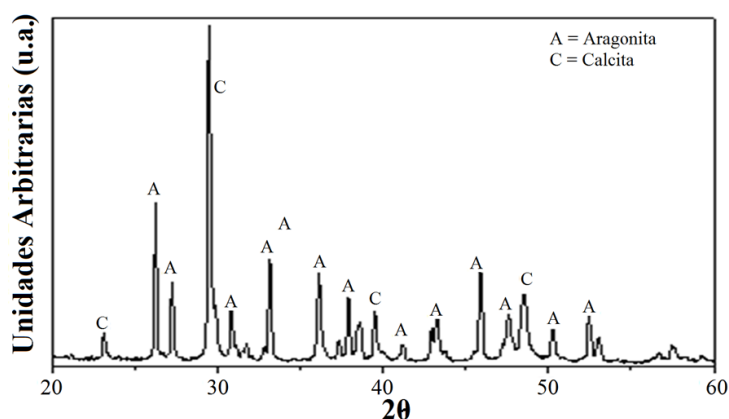


Figura 6.11. Patrón de difracción de rayos X en polvos de un Arenosol. Las reflexiones señaladas como A y C corresponden a la aragonita y a la calcita, respectivamente (Imagen de José Luis Cortés Esquivel).

La identificación de componentes cristalinos en suelos se realiza mediante la comparación de los difractogramas registrados de las muestras contra los datos de patrones de polvos que se encuentran en una base de datos internacional (*International Centre for Diffraction Data*, ICDD) que contiene la información correspondiente a las fases puras (Moore y Reynolds, 1989; Cullity y Stock, 2001).

Con esta técnica es posible determinar la cantidad e identificar el tipo de minerales que constituyen los suelos. Principalmente es de interés identificar y cuantificar las arcillas porque son las que le confieren al suelo ciertas propiedades químicas, físicas y biológicas, como puede ser la capacidad de intercambio de cationes, estabilidad del carbono, retención de humedad, color, y la mineralización de C y N. Por ejemplo, la presencia de minerales arcillosos como las esmectitas, en el caso de los Vertisols, los vuelve susceptibles a inundaciones ya que no permiten el paso del agua con facilidad. Los suelos con altos niveles de salinidad que se encuentran en los litorales del Caribe, tipo Solonchak y Arenosols, están asociados con los humedales y tienen un alto contenido de carbonatos cálcicos por lo que muestran baja capacidad de intercambio catiónico. Los óxidos de hierro en Andosols vuelven a estos suelos muy arcillosos, de color rojizo y con alta capacidad de intercambio catiónico. Los Leptosols con altos contenidos de materia orgánica y una mezcla de arcillas de caolinita, montmorilonita y halloysita, con cantidades importantes de hematita presentan bajo riesgo de inundación y de erosión (Whittig y Allardice, 1986; Warren, 1990).

Por ejemplo, en la fig. 6.11 se muestra un patrón de difracción de un suelo carbonatado mostrando solamente la presencia de minerales de calcita y aragonita.

La interpretación de los difractogramas en polvos cristalinos se lleva a cabo mediante de las líneas y sus intensidades. En la fig. 6.12 se presenta la comparación

de dos difractogramas de un suelo calcáreo proveniente de Labná, Yucatán. El suelo muestra un alto contenido de calcita y se detecta la presencia de cuarzo y caolinita (Fig. 6.12a).

Para detectar la presencia de los minerales e identificar la fracción arcillosa del suelo calcáreo, se deben eliminar los carbonatos con una solución de 5 % HCl (v/v), de esta manera es posible distinguir la esmectita (o montmorilonita) de la caolinita y las trazas de la ilita. También es posible corroborar la presencia de estos minerales si la fracción arcillosa (denominada N) es quemada a 550 °C durante 30 min (Q), las reflexiones disminuirán notablemente debido a que la estructura de las arcillas ha sido destruida. Además, si a la fracción arcillosa se le agrega una gota de etilenglicol (E) se puede observar un desplazamiento de las reflexiones hacia valores menores de 2θ , indicando que la distancia interplanar (100) entre láminas estructurales de las arcillas aumenta (Fig. 6.12b).

Por lo tanto, un difractograma consiste en una gráfica donde se encuentra una serie de picos que corresponde a la distancia interplanar de un cristal. La altura del pico depende de la cantidad de átomos en el cristal que son capaces de dispersar rayos X.

En el difractograma se observan tres características generales: el fondo, la separación de picos y la intensidad de los picos (Fig. 6.12).

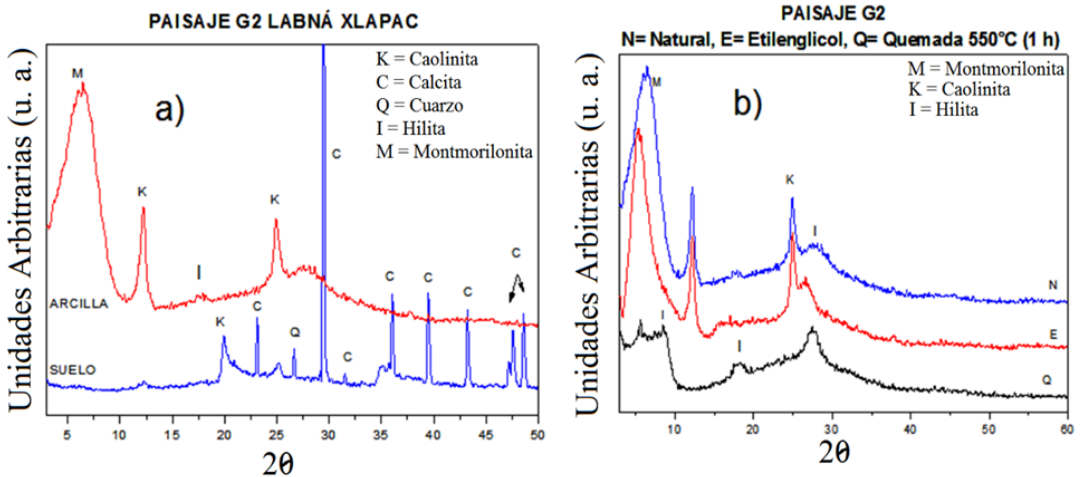


Figura 6.12. Patrón de difracción de rayos X de un suelo de Labná, Yucatán.

a) Comparación entre el suelo y la fracción arcillosa. b) Tratamientos a la fracción arcillosa (N), quemada a 550 °C (Q) y con etilenglicol (E), K = caolinita; C = calcita; Q = cuarzo; I = Hilita; M = montmorillonita (Imágenes de Patricia Quintana Owen).

Fondo del difractograma: es la altura de la base del difractograma, va siempre condicionado por las sustancias amorfas mezcladas con los cristales.

Separación de los picos: determinan los valores en grados 2θ . Estos valores se traducen a valores “ d ” mediante la ecuación de Bragg.

Intensidad del pico: al pico con mayor altura se le asigna un valor de intensidad igual a 100, dando a los restantes picos una intensidad relativa según su altura con respecto a la del pico de máxima altura (Moore and Reynolds, 1998; Cullity and Stock, 2001).

Identificación de minerales en suelos por difracción de rayos X (DRX)

Se realizó un estudio en suelos provenientes de la Isla Cerritos y de Becal Maxcanú en la Península de Yucatán para identificar los minerales que contienen los suelos a través del método de difracción de rayos X (Herrera, 2014). Se encontró que en los dos sitios los suelos sin ningún tratamiento (Fig. 6.13) mostraron un alto contenido de calcita, además se identificaron en menor cantidad en la Isla Cerritos: calcita magnesiana, hidroxiapatita, aragonita y anquerita; y en Becal Maxcanú: cuarzo, hematita, caolinita y anatasa. Sin embargo, no se pudieron determinar otros componentes que se encontraron en menor proporción por la gran cantidad de calcita.

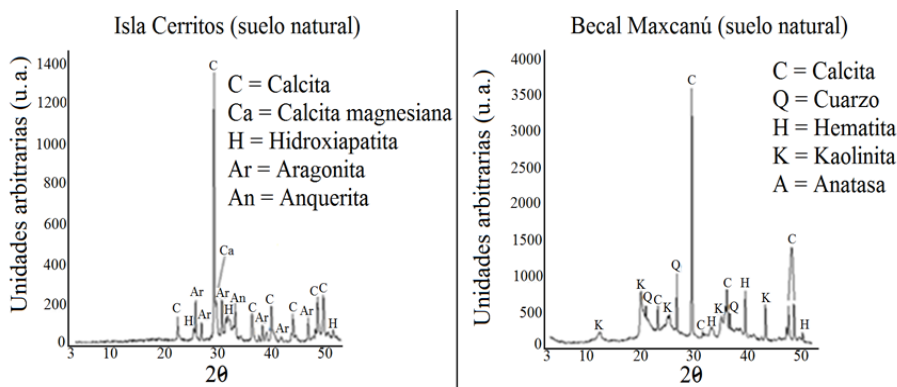


Figura 6.13. Difractograma obtenido en difracción de rayos X en suelos sin tratamiento de Isla Cerritos y Becal Maxcanú (Herrera, 2014).

En la Fig. 6.14 se observan las gráficas con las concentraciones relativas de los minerales que tuvieron los suelos naturales, en las cuales se refleja el amplio dominio de la calcita tanto en Isla Cerritos como en Becal Maxcanú.

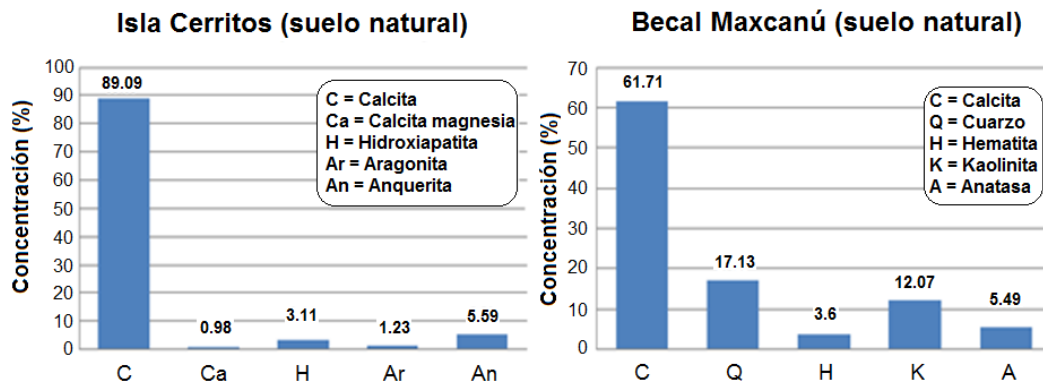


Figura 6.14. Gráfica de concentraciones de los compuestos de muestras de suelo natural en DRX (Herrera, 2014).

Para observar detalladamente los componentes que se encontraron en menor proporción en estos suelos se disolvieron los carbonatos de calcio con ácido clorhídrico (HCl al 5 % v/v), posteriormente se analizaron las muestras por difracción de rayos X y se encontró que en los suelos de Isla Cerritos había cuarzo, anatasa, caolinita, hematita y anquerita; mientras que en los suelos de Becal Maxcanú tuvieron caolinita, cuarzo, anatasa y hematita (Fig. 6.15).

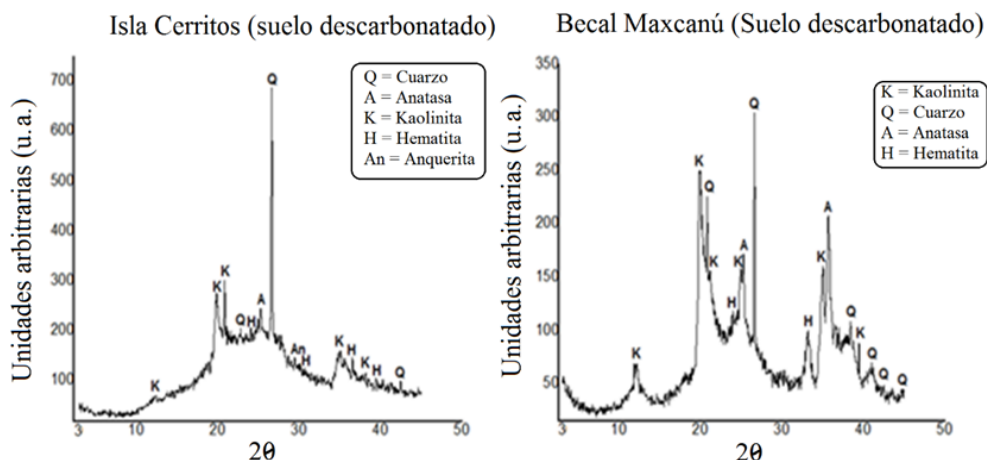


Figura 6.15. Difractogramas obtenidos por difracción de rayos X en suelos descarboxados de la Isla Cerritos y de Becal Maxcanú (Herrera, 2014).

La Fig. 6.16 muestra las concentraciones relativas de los minerales de los suelos descarboxados. Se puede observar que el cuarzo y la caolinita tienen una mayor concentración y les siguen en proporción la anatasa y hematita.

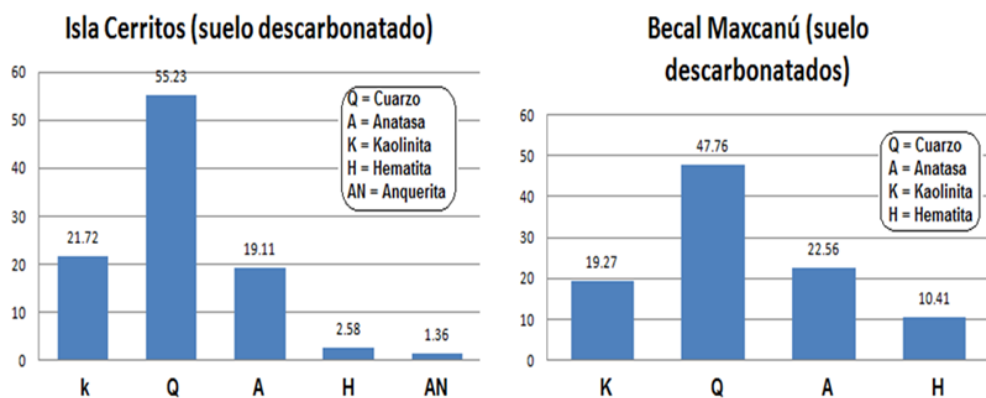


Figura 6.16. Concentraciones de los minerales en suelos descarbonatados analizados por DRX (Herrera, 2014).

Identificación de minerales en suelos y polvos

Se realizó un estudio en suelos y polvos urbanos provenientes de una de las principales avenidas de la ciudad de Toluca en el Estado de México. Para el caso del suelo se recolectó de una jardinera a una profundidad de entre 25 y 30 cm con un tubo de PVC y el polvo urbano se obtuvo de una banqueta cercana a la jardinera, esto para identificar los minerales y metales pesados que contenían los suelos y polvos a través del método de difracción de rayos X (DRX). Se encontró que los suelos (Fig. 6.17) tuvieron un alto contenido de albita, que es un mineral del grupo de los aluminosilicatos; y anortita, del grupo de las plagioclasas, ambos dentro de los silicatos. Además, se identificaron en menores intensidades picos de cuarzo, indialita, calcita, dolomita y carbonato de hierro; con esto se pudieron observar cantidades importantes de metales pesados dentro del suelo como es el caso del carbonato de hierro, el cual está formado por hierro (Fe).

La figura 6.18 muestra el contenido de minerales del polvo urbano, se encontraron los mismos picos que en el suelo, pero con mayor intensidad. La albita y la anortita se encuentran con mayor proporción que en el suelo. La calcita pudiese ser parte del material con el que se pavimentó la calle. También se encontraron picos de cuarzo, indialita, escrutinita y dolomita.

Para observar detalladamente los componentes que se encontraban en menor cantidad, especialmente los metales magnéticos y pesados, se tuvo que eliminar gran parte de los silicatos ya que se encontraban en grandes cantidades. El procedimiento consistió en separar los metales con ayuda de un imán y posteriormente se lavó la muestra para obtener principalmente los minerales con metales

magnéticos, como es el caso del hierro (Fe). Cuando se analizaron las muestras procesadas por DRX, se observó en el difractograma (Figura 6.19) que la albita y la anortita seguían siendo los picos con mayor intensidad. También se encontraron minerales como el cuarzo, cristobalita, magnetita, maghemita, calcita, dolomita, hematita e indialita.

Esta técnica permitió determinar que los suelos y polvos de la Ciudad de Toluca contienen metales pesados que pudieran ser tóxicos para la población.

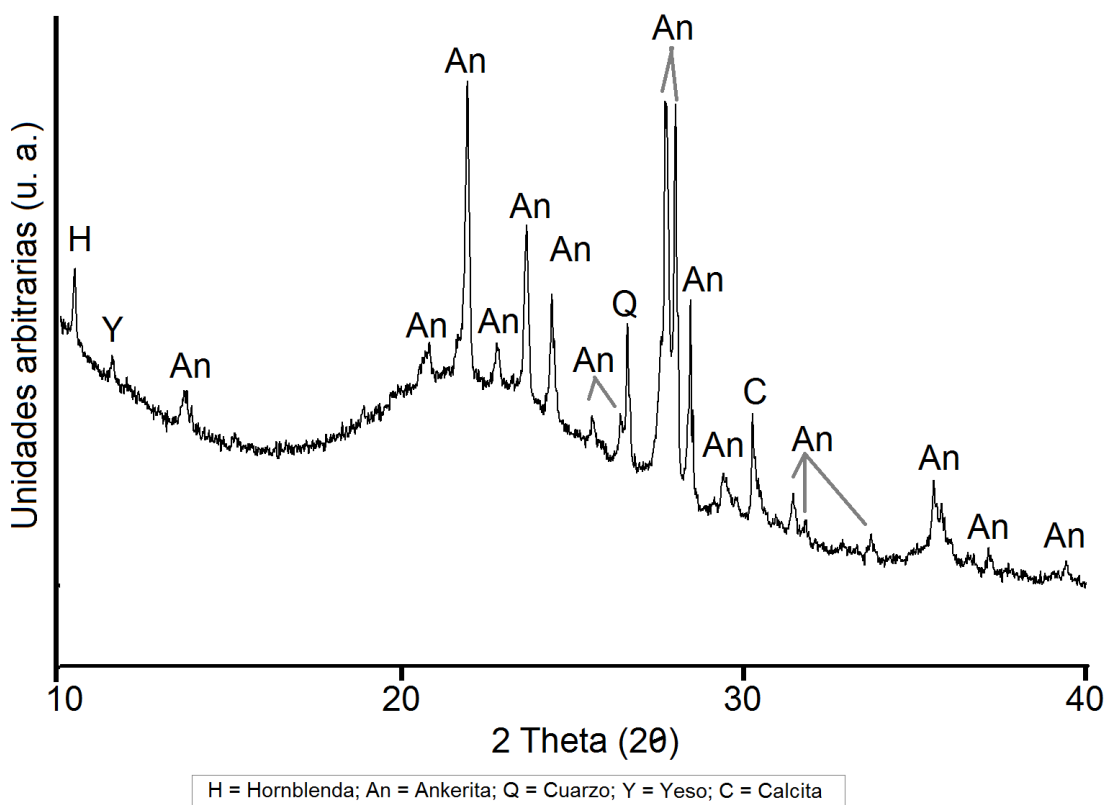


Figura 6.17. Difractograma en DRX, donde se muestran los picos de intensidades de minerales en suelos de Toluca, Edo de México (Imagen de José Luis Cortés Esquivel).

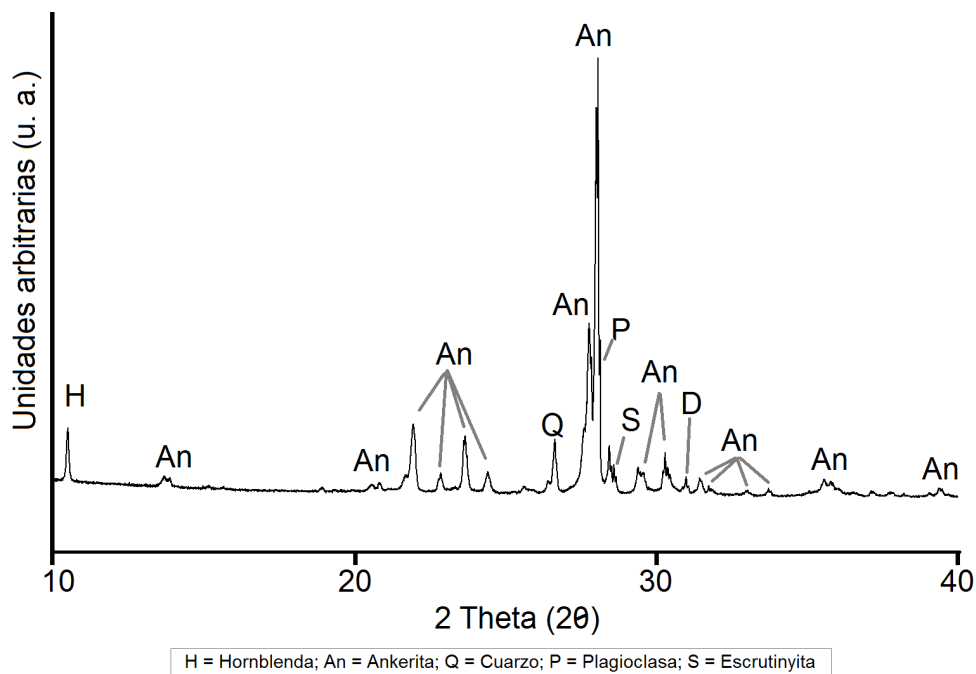


Figura 6.18. Difractograma en DRX, donde se muestran los picos de intensidades de minerales en polvos urbanos de Toluca, Edo de México (Imagen de José Luis Cortés Esquivel).

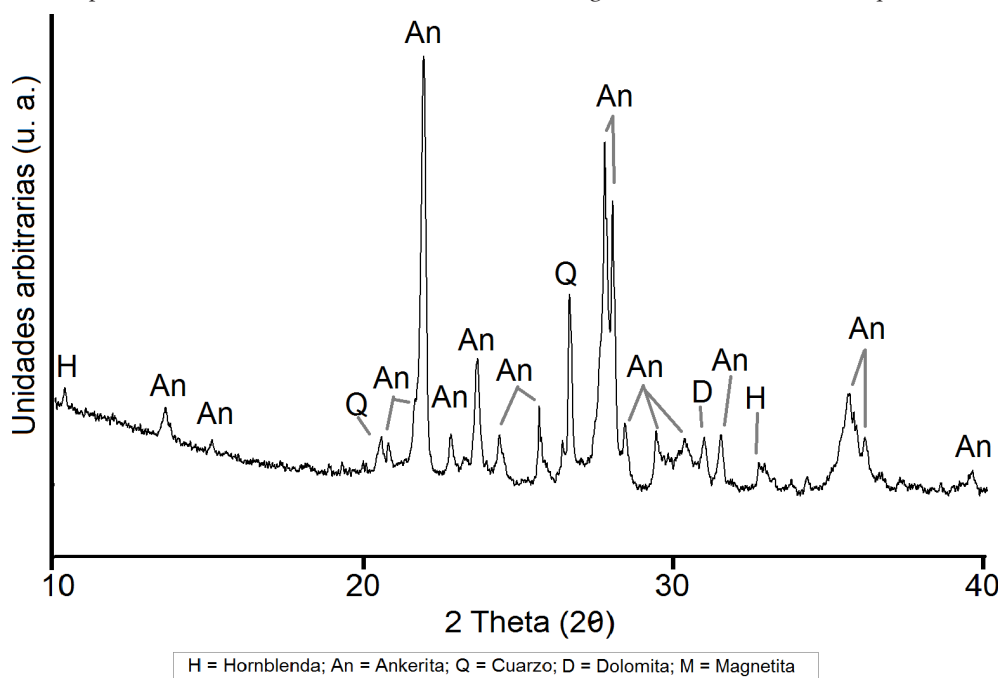


Figura 6.19. Difractograma en DRX, donde se muestran los picos de intensidades de minerales en muestras tratadas de Toluca, Edo de México (Imagen de José Luis Cortés Esquivel).

Conclusión

En este capítulo se muestra la técnica de medición a partir de DRX donde se observa un análisis cualitativo de minerales en suelo y polvos urbanos, además de la medición semicuantitativa de estos minerales. Asimismo, se mostraron dos casos de estudio para ejemplificar la técnica, donde una de sus principales ventajas es ser una técnica de análisis no destructiva y los resultados se pueden obtener en poco tiempo y con una gran precisión.

Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico al proyecto “Las propiedades magnéticas de los suelos y sus aplicaciones: contaminación, clasificación, cartografía y uso del fuego en agricultura” (clave CB-2011-01-169915); José Luis Cortés Esquivel agradece el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de Maestría (2012-2014) y la beca de doctorado (2019-2023). También se agradece al Dr. Rubén Cejudo y al M. C. Alexander Sánchez D. por su apoyo en la recolección de suelos y polvos.

Referencias

- Cullity, B. D. (1959). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company Inc.
- Cullity, B. D. y Stock S. R. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction*. (3a ed.). Pearson.
- Goldstein, J., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E. y Michael, J. R. (2003). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. (3a ed.). Springer.
- Hashimoto, T. (2022). *Principles and applications of X-ray, light and neutron scattering*. Springer Singapore.
- Herrera, A. A. (2014). *Tafonomía y diagénesis en los sustratos de suelo Peninsular Yucateco y su afectación en el hueso arqueológico* [Tesis de licenciatura]. Facultad de Ciencias Antropológicas-Universidad Autónoma de Yucatán.
- Jiménez, J. (2009). *Caracterización de materiales metálicos y no metálicos*. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales [Tesis de Licenciatura]. Universidad Politécnica de Madrid.
- Lee, M. (2016). *X-Ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications*. CRC Press.

- Lombardi, M. H., Sutton, L. y Cato III, A. (2006). *Radiation safety in nuclear medicine*. CRC press.
- Moore, D. M. y Reynolds, R.C. Jr. (1989). *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press.
- Nery, S., Padilla, G. y Vázquez, M. (2011). *Difracción de rayos*. Universidad Autónoma de Coahuila.
- Ostrooumov, M. (2009). *Mineralogía Analítica Avanzada*. Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo.
- Sands, D. E. (1993). *Introduction to Crystallography*. Dover Publications.
- Shih, K. (2013). *X-ray diffraction: Structure, Principles and Applications*. Nova Science Publishers.
- Suryanarayana, C. y Grant, M. (1998). *X-Ray Diffraction. A Practical Approach*. Springer.
- Warren, B. E. (1990). *X-ray Diffraction*. Courier Corporation.
- Whittig, L. D. y Allardice, W. R. (1986). X-ray Diffraction Techniques en A. Klute (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 1- Physical and Mineralogical Methods* (pp. 331-362). Soil Science Society of America.

7. Los parámetros magnéticos en el monitoreo de metales pesados

Rubén Cejudo
Juan Morales
Rafael García
Avtandil Gogichaishvili

Introducción

El monitoreo basado en el uso de métodos magnéticos para identificar proxys ferromagnéticos se popularizó debido a su rapidez y bajo costo. Los métodos magnéticos identifican la cantidad, tipo y tamaño de granos de óxido de hierro y sulfuros que están ligados a metales pesados, además de que permiten discriminar entre diferentes fuentes de contaminación (Zhang *et al.*, 2012). Las partículas potencialmente peligrosas pueden asociarse a la presencia de minerales magnéticos ya que tienen la capacidad de ser absorbidos, adsorbidos o incorporados en su estructura. Por ejemplo, Goergeaud *et al.* (1997) reportaron que la magnetita es un posible transportador de metales pesados como Pb, Cd, Cr o Ni, y el Mn, Ni y Co se pueden incorporar directamente en la estructura que la Goethita (Cornell, 1991).

Las mediciones de parámetros magnéticos como la susceptibilidad o la magnetización remanente isotérmica pueden ser utilizadas como proxys para estimar la acumulación por metales pesados. La estrecha relación que existe entre los minerales ferromagnéticos, los metales pesados y otros contaminantes se ha confirmado mediante análisis combinados de datos químicos y magnéticos (Hanesch *et al.*, 2007).

Estudios en laboratorio de los óxidos de hierro presentes en el suelo demostraron que estas partículas son sumamente adsorbentes de metales pesados (Liu *et al.*, 2012), encontrándose una correlación entre metales pesados como el Pb, Zn y Cu con ciertos parámetros magnéticos. A diferencia del monitoreo geoquímico,

el cual suele ser prolongado, laborioso y caro, los métodos de proxys magnéticos son rápidos y económicos (Petrovsky y Ellwood, 1999; Cejudo-Ruíz *et al.*, 2015). En cambio, debido a que los suelos, sedimentos y polvos contienen de forma natural una mezcla compleja de minerales magnéticos de diferentes tamaños de grano (Dunlop y Özdemir, 1997), la señal magnética antropogénica debe distinguirse de la señal magnética ambiental natural.

El magnetismo ambiental fue definido por primera vez como una disciplina por Thompson y Oldfield (1986). A la fecha los materiales investigados en los estudios de magnetismo ambiental incluyen suelos, sedimentos, polvos, rocas, tejidos orgánicos y materiales de manufactura humana.

El presente capítulo se enfoca en la descripción de los minerales ferromagnéticos empleados como indicadores de contaminantes.

Los minerales magnéticos

Los minerales ferromagnéticos pueden detectarse fácilmente en muestras naturales mediante mediciones magnéticas no destructivas. Este tipo de minerales pueden provenir de diversas fuentes; de manera natural, los minerales ferromagnéticos se encuentran en los suelos, pero procesos de combustión antropogénica contribuyen con metales pesados al ambiente. La identificación de estos minerales ferromagnéticos y de sus trayectorias es importante, sobre todo en áreas con altos niveles de contaminación. Un resumen de los principales minerales ferromagnéticos y sus características se encuentran en el Cuadro 7.1.

Cuadro 7.1. Características de minerales magnéticos encontrados en los agentes de contaminación antropogénica

Mineral	Magnetita	Maghemita	Hematita	Goetita	Pirrotita	Greigita
Fórmula	Fe_3O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-FeOOH}$	Fe_7S_8	Fe_3S_4
Tipo	FiM	FiM	AFM	AFM, FM	FiM	FiM
Tc o Tn (°C)	580	(645); 250-900	675	120	320	330
Ms (kA/m)	480	380	2.5	2	80	125
Color	Negro	Pardo-rojizo	Rojo	Pardo amarillo	Pardo oscuro	Negro-azul

Tc o Tn = Intervalos de temperatura; AFM = antiferromagnéticos; FiM = Ferrimagnéticos; FM = ferromagnéticos; Ms = Susceptibilidad magnética

La magnetita es uno de los minerales ferromagnéticos más comunes encontrados en muestras naturales. Este óxido de hierro es identificado por su temperatura de Curie (T_c) de alrededor de $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una transición de Verwey a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Dunlop y Özdemir, 1997). La T_c o temperatura de Neel (T_N) para el caso de minerales antiferromagnéticos es la temperatura en la que el mineral cambia a estado paramagnético y pierde toda su magnetización y su susceptibilidad magnética debido a que la energía térmica es mayor que la interacción magnética. La magnetita es el mineral con mayor magnetización natural. Como resultado del desgaste y erosión, se produce en la magnetita la substitución de hierro por titanio y se forma naturalmente la titanomagnetita.

La maghemita se produce ampliamente en suelos y su fórmula química es idéntica a la de la hematita, pero con diferente estructura cristalográfica. La maghemita es la magnetita completamente oxidada con una estructura cúbica. La T_c de la maghemita está en torno a los $645\text{ }^{\circ}\text{C}$, pero la T_c es difícil de determinar experimentalmente debido a su termoestabilidad. En altas temperaturas su cristalografía es irreversible y cambia a la de la hematita. La temperatura a la que sucede este cambio oscila de $200\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ dependiendo de la impureza, la estructura cristalográfica y el tamaño de los granos (Evans y Heller, 2003).

La hematita es otro óxido de hierro común en suelos y sedimentos, y es un material antiferromagnético, es decir su respuesta a un campo magnético externo produce una magnetización antiparalela. Sin embargo, su magnetización espontánea es alrededor de 200 veces más débil que la de la magnetita, pero es térmicamente más estable que ésta con una temperatura T_c de $675\text{ }^{\circ}\text{C}$. La substitución por Ti se produce, al igual que en la magnetita, hasta que la hematita se vuelve ferromagnética acompañada de una elevada magnetización espontánea y una disminución final hasta la substitución completa de Ti (Evans y Heller, 2003).

La goethita es un oxihidróxido de hierro con una estructura hexagonal. No es perfectamente antiferromagnético y tiene un ferromagnetismo débil cuyo origen es difícil de comprender. Se piensa que se debe a momentos magnéticos atómicos sin balancear.

Los sulfuros de hierro como la pirrotita y la greigita cobran importancia en estudios de contaminación ambiental porque actúan como “máscaras” de los metales pesados (Snowball y Torii, 1999). La pirrotita se produce naturalmente como componente original de rocas relativamente viejas, actualmente se encuentra en ambientes marinos, en núcleos marinos profundos y en secuencias terrestres (Snowball y Torii, 1999). La greigita se encuentra comúnmente en depósitos minerales, sedimentos de lagos, suelos, o bien, es formada por bacterias.

Parámetros magnéticos y mediciones

La susceptibilidad magnética es uno de los parámetros magnéticos más utilizados. Se refiere a la capacidad de un material para ser magnetizado bajo el efecto de un campo magnético externo. La susceptibilidad específica másica (χ) es el valor de la susceptibilidad magnética volumétrica (k) dividido entre la densidad de la muestra; las unidades se reportan en kg m^{-1} . En el caso de la magnetita, su susceptibilidad magnética se mantiene constante en una amplia variedad de tamaños de grano; sin embargo, es particularmente sensible cuando tiene partículas ultrafinas, por ejemplo, las partículas superparamagnéticas (SP) de 0.01 a 0.03 μm .

La susceptibilidad dependiente de la frecuencia (k_{fd} %) permite identificar la presencia de minerales ferrimagnéticos, superparamagnéticos y ultra finos de tamaño de 30 nm. La obtención de este parámetro requiere de la medición de la susceptibilidad magnética en dos campos magnéticos creados con dos diferentes frecuencias (baja k_{lf} y alta k_{hf}).

La dependencia de la frecuencia de la susceptibilidad magnética (k_{fd}) se define como:

$$k_{fd} = (k_{lf} - k_{hf}) / k_{lf} \times 100\%$$

La dependencia de la frecuencia de la susceptibilidad magnética refleja la concentración de granos SP y se considera que las muestras con $k_{fd} > 10\%$ tienen una distribución dominante de partículas SP. Las partículas SD son portadoras extremadamente estables de la magnetización remanente con susceptibilidades magnéticas independientes de la frecuencia. En contraste, las partículas SP son incapaces de retener una remanencia estable y sus susceptibilidades son sumamente dependientes de la frecuencia. La determinación del estado de las partículas magnéticas depende ampliamente de la técnica experimental específica, en particular del tiempo de la medición con respecto al tiempo de relajación de la muestra.

Las curvas termomagnéticas continuas (curvas k -T o M-T) son curvas de susceptibilidad magnética o magnetización remanente en función de la temperatura, se utilizan para determinar los minerales magnéticos predominantes en las muestras, así como su estabilidad térmica (Goguitchaichvili *et al.*, 2001). Las muestras son calentadas a temperaturas superiores a los 600 °C y posteriormente enfriadas, mientras se mide de forma continua la susceptibilidad o remanencia magnética. La temperatura de Curie representativa de cada mineral magnético se determina por el punto de inflexión de la curva de calentamiento. La estabilidad

térmica es alta si las curvas de calentamiento y de enfriamiento se superponen completamente.

En la figura 7.1 se muestra un ejemplo típico de curvas de susceptibilidad en alta y baja temperatura de cuatro diferentes materiales (Sagnotti *et al.*, 2006). En las curvas termomagnéticas se observa un aumento en la susceptibilidad en bajas temperaturas, este comportamiento se explica por partículas con tamaños de granos justo por debajo de los límites SP-SD. Estas partículas se comportan como granos SP a temperatura ambiente, pero se vuelven granos SD magnéticamente estables cuando se encuentran a bajas temperaturas, dando origen a una disminución en la susceptibilidad magnética. A temperaturas altas se observa, en las curvas de calentamiento, una T_c que es indicativa de la magnetita como mineral magnético predominante.

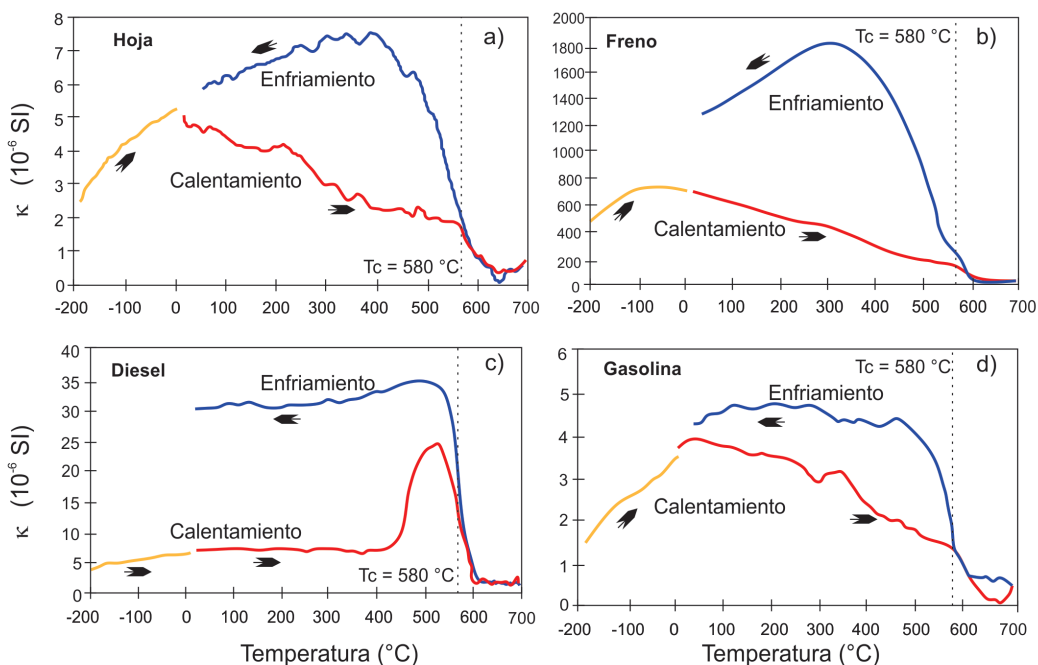


Figura 7.1. Curvas termomagnéticas continuas (k - T) de cuatro tipos de especímenes. Las curvas en color naranja indican el calentamiento hasta la temperatura ambiente luego de haber sido enfriadas con nitrógeno líquido a -192 °C, las curvas en color rojo son las curvas de calentamiento y las de color azul son las de enfriamiento.

La magnetización remanente es aquella que permanece en el material al retirarse un campo magnético externo. Solo los materiales ferromagnéticos pueden tener magnetización remanente. Por el contrario, los minerales diamagnéticos y

paramagnéticos no pueden retenerla. La magnetización natural remanente (NRM, por sus siglas en inglés) se obtiene como resultado de procesos naturales, mientras que otros tipos de magnetización remanente pueden realizarse en el laboratorio para obtener información acerca de los portadores ferromagnéticos de las muestras.

La magnetización remanente anisotrópica (ARM por sus siglas en inglés) es la magnetización producida por la acción simultánea de un campo magnético alterno (CA) y un campo magnético uniforme. Todas las partículas con coercividad magnética menor que la máxima aplicada en AF permanecerán orientadas paralelamente a la dirección del campo de uniforme. La intensidad de la ARM depende entonces, primordialmente, de la concentración de partículas SD.

La magnetización remanente isotérmica (MRI) es la magnetización producida por la aplicación de un campo magnético de pulso a temperatura constante. El valor más alto de IRM que puede obtenerse en una roca se define como saturación (MRIS). En la naturaleza, por ejemplo, los relámpagos producen magnetización IRM de alta intensidad. La intensidad MRI (y MRIS) de una roca depende de la concentración de partículas ferromagnéticas. Con este parámetro magnético es posible identificar muestras de polvo urbano contaminado (Figura 7.2).

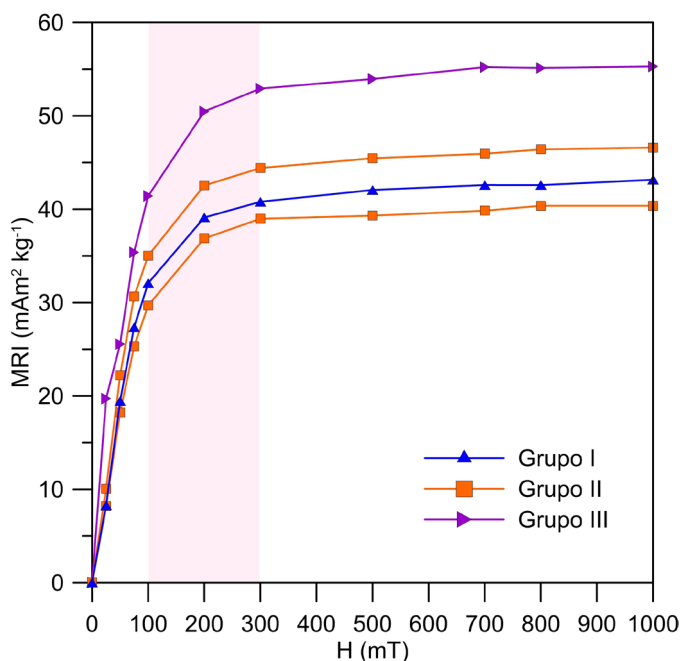


Figura 7.2. Curvas de magnetización de polvo urbano que indican la concentración del material antrópico para muestras no contaminadas (azul y naranja) y muestras contaminadas (morado).

Para un estudio de caso en la Ciudad de México se definieron los umbrales de contaminación para la susceptibilidad magnética y para la magnetización remanente isotermal de saturación (Figura 7.3). El valor umbral de la susceptibilidad magnética se estableció como $3 \mu\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ para sitios no contaminados y no requieren atención; si el valor es de 3 a $6 \mu\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ requiere investigación; si es un valor alto de 6 a $9 \mu\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ requiere atención; si es muy alto, arriba de $9 \mu\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$, requiere atención inmediata. Este tipo de figuras deben realizarse para cada ciudad en particular, debido a la existencia de fuentes naturales y antrópicas de materiales magnéticos.

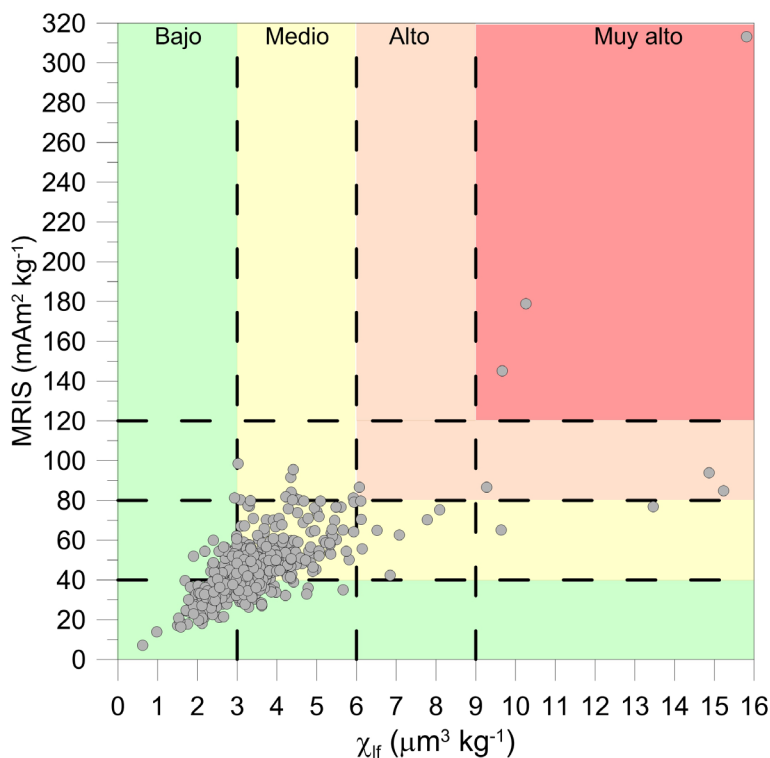


Figura 7.3. Parámetros magnéticos para la identificación de muestras contaminadas en polvo urbano.

Además de establecer los intervalos (clases) con los valores de la susceptibilidad magnética y la magnetización remanente isotermal de saturación, también es recomendable calcular el factor de aumento magnético, tal como lo proponen Sánchez-Duque *et al.* (2015), mediante un cociente entre la muestra contaminada y la muestra “control” no contaminada.

Referencias

- Cejudo-Ruiz, R., Bautista, F., Quintana, P., Delgado-Carranza, M. C., Aguilar, D., Goguitchaichvili, A. y Morales-Contreras, J. J. (2015). Correlación entre elementos potencialmente tóxicos y propiedades magnéticas en suelos de la Ciudad de México para la identificación de sitios contaminados: definición de umbrales magnéticos. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 32(1), 50-61.
- Cornell, R. M. (1991). Simultaneous Incorporation of Mn, Ni and Co in the Goethite (α -FeOOH) Structure. *Clay Minerals*, 26(3), 427-430.
- Dunlop, D. J., y Özdemir, Ö. (1997). *Rock Magnetism. Fundamentals and Frontiers*. Cambridge University Press. doi: 10.1017/CBO9780511612794
- Evans, M. y Heller, F. (2003). *Environmental magnetism: Principles and Applications of Enviromagnetics*. Academic Press.
- Georgeaud, V. M., Rochette, P., Ambrosi, J. P., Vandamme, D. y Williamson, D. (1997). Relationship Between Heavy Metals and Magnetic Properties in a Large Polluted Catchment: The Etang de Berre (South of France). *Physics and Chemistry of the Earth*, 22(1), 211-214. doi: 10.1016/S0079-1946(97)00105-5
- Goguitchaichvili, A., Morales, J., Urrutia-Fucugauchi, J. y Soler, A. M. (2001). On the use of continuous thermomagnetic curves in paleomagnetism: A cautionary note Sur l'usage des courbes thermomagnétiques en paléomagnétisme. *Comptes Rendus de l'Academie de Sciences - Serie IIA - Earth and Planetary Science*, 333(11), 699-704. doi : 10.1016/S1251-8050(01)01686-X
- Hanesch, M., Rantitsch, G., Hemetsberger, S. y Scholger, R. (2007). Lithological and pedological influences on the magnetic susceptibility of soil: Their consideration in magnetic pollution mapping. *Science of the Total Environment*, 382(2-3), 351-363. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.04.007
- Liu, Q., Roberts, A. P., Larrasoaña, J. C., Banerjee, S. K., Guyodo, Y., Tauxe, L. y Oldfield, F. (2012). Environmental Magnetism: Principles and Applications. *Reviews of Geophysics*, 50(4), 1-50. doi: 10.1029/2012RG000393
- Petrovsky, E. y Ellwood, B. B. (1999). Magnetic monitoring of air-, land-and water pollution. Quaternary climates, environments and magnetism en B. A. Maher y R. Thompson (eds.), *Quaternary Climates, Environments and Magnetism* (279-322). Cambridge University Press.
- Sagnotti, L., Macrì, P., Egli, R. y Mondino, M. (2006). Magnetic properties of atmospheric particulate matter from automatic air sampler stations in Latium (Italy): Toward a definition of magnetic fingerprints for natural and anthropogenic PM10 sources. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 111(B12), 1-17. doi: 10.1029/2006JB004508

- Sánchez-Duque, A., Bautista, F., Goguitchaichvili, A., Cejudo-Ruiz, R., Reyes-López, J. A., Solís-Domínguez, F. A. y Morales-Contreras, J. J. (2015). Evaluación de la contaminación ambiental a partir del aumento magnético en polvos urbanos. Caso de estudio para la ciudad de Mexicali, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 32(3), 501-513.
- Snowball, I. F. y Torii, M. (1999). Incidence and significance of magnetic iron sulphides in Quaternary sediments and soils en B. A. Maher y R. Thompson (eds.), *Quaternary Climates and Magnetism* (199-230). Cambridge University Press.
- Thompson, R. y Oldfield, F. (1986). *Environmental magnetism*. Springer Dordrecht.
- Zhang, C., Qiao, Q., Appel, E. y Huang, B. (2012). Discriminating sources of anthropogenic heavy metals in urban street dusts using magnetic and chemical methods. *Journal of Geochemical Exploration*, 119-120, 60-75. doi: 10.1016/j.gexplo.2012.06.014

8. Análisis del color en suelos

Fernanda González
Francisco Bautista
Héctor Estrada
Rufo Sánchez

Introducción

El color es una propiedad edáfica ampliamente utilizada en las clasificaciones científicas y empíricas (Bautista *et al.*, 2015), procesos pedogenéticos (Levin *et al.*, 2005; Viscarra *et al.*, 2006; Domínguez *et al.*, 2012), estimaciones de materia orgánica (Viscarra *et al.*, 2003) y de metales pesados en zonas urbanas (Cortés *et al.*, 2015; García *et al.*, 2020), así como para la identificación de zonas de mayor fertilidad (Schulze *et al.*, 1993; Leirena-Alcocer y Bautista, 2014).

La medición del color se ha realizado tradicionalmente por comparación con las tablas Munsell en muestras sólidas, pero ahora se ha popularizado la medición numérica del color con espectrómetros y colorímetros de bajo costo y alta eficiencia. A la par, se han diseñado sistemas de medición y expresión del color (CIE-L*a*b* y RGB) que permiten convertir el color en sus componentes y así construir diferentes índices numéricos (rojez, cromaticidad y saturación), con lo cual se abre la posibilidad de relacionar matemáticamente el color con otras propiedades del suelo (Cortés *et al.*, 2015).

En el sistema de color CIE-L*a*b*, el parámetro luminosidad (L^*) está separado de los componentes cromáticos (tono y saturación). La luminosidad varía del 0 a 100, de la oscuridad o negro a la luminosidad o blanco, y los parámetros cromáticos se encuentran en la coordenada a^* que va del verde ($-a^*$) al rojo ($+a^*$) y b^* que va del azul ($-b^*$) al amarillo ($+b^*$). Otro sistema de color ampliamente utilizado es el RGB, el cual fue creado por Clerk Maxwell, quién demostró que cualquier color se puede generar con base en sus colores primarios (rojo, verde

y azul) a partir de su longitud de onda en una escala de 0 a 255 (Viscarra *et al.*, 2006; Cortes *et al.*, 2015).

Sin embargo, el suelo, a diferencia de otros objetos, es un conjunto de minerales con diferente tamaño de partículas, arcillas, limo y arenas (Sánchez-Marañón, 2011; Kirillova *et al.*, 2015), con materia orgánica humificada (Vodyanitskii y Savichev, 2017), partículas de materia orgánica fresca (PMOF), materia orgánica soluble y sales, y cada componente tiene su color. Además, los agregados de diferente tamaño presentan distintos colores, derivados de cada proceso pedogenético (Sánchez-Marañón *et al.*, 1997, 2004). Es por ello que el suelo tiene una matriz que da el color principal, pero hay otros componentes secundarios que pueden tener otros colores, lo que da lugar a motas, concreciones o simplemente colores de componente de partículas de diferente tamaño (Sánchez-Marañón, 2011; Kirillova *et al.*, 2015).

En los suelos agrícolas las partículas de diferente tamaño pueden ejercer una fuerte influencia en el color como puede verse en la Figura 8.1. Nótese la gran diferencia de colores en el Leptosol, Pelic Vertisol y Haplic Vertisol. Solo en el Cambisol los colores no cambian mucho con respecto al tamaño de partícula. Si esto sucede en suelos de uso agrícola es de esperarse que, en suelos no manejados y no labrados, como en el Leptosol de la Figura 8.2, las partículas de diferente tamaño podrían presentar colores más contrastantes debido a la naturaleza de los minerales propios de las rocas de procedencia, tal es el caso de las arenas.

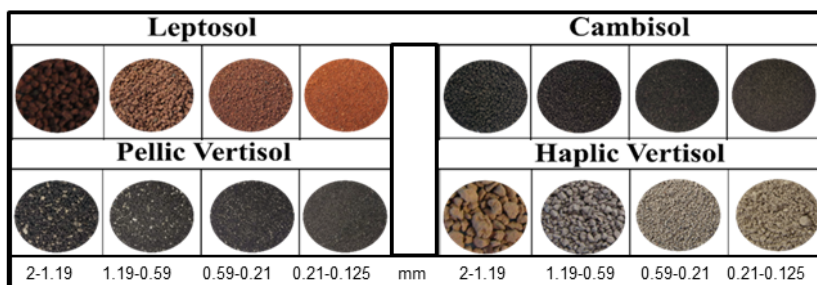


Figura 8.1. El color del suelo por tamaño de partícula.

Determinar el color del suelo con un equipo electrónico puede parecer sencillo, sin embargo, dada la cantidad en el color de sus componentes, la medición puede ser inexacta o muy variable. El objetivo de este texto es mostrar algunas recomendaciones para la correcta medición del color en muestras de suelo y polvo urbano.

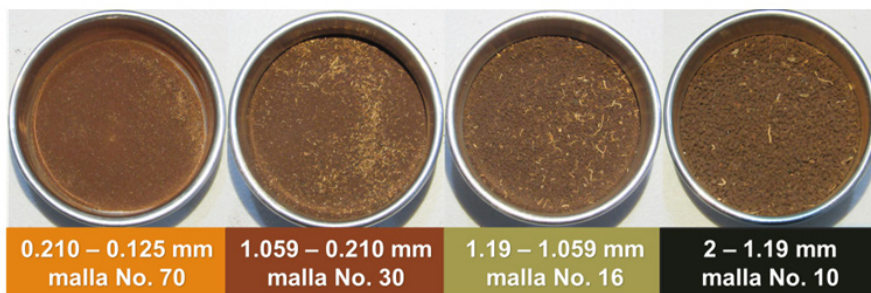


Figura 8.2. Efecto de la materia orgánica y del tamaño de partícula en la medición del color del suelo.

Análisis del color

Las muestras de suelo se secan a la sombra y se tamizan con malla 10. Luego se pesan 20 g de suelo para tamizarlo con una columna de mallas 10, 16, 30 y 70 que corresponde al tamaño de partículas en los siguientes intervalos: 2-1.19 mm, <1.19-0.590 mm, <0.590-0.210 mm y <0.210-0.125 mm, respectivamente (Figura 2).

Al suelo se le realiza una extracción de PMOF (hojarasca, raíces, tallos) en cada fracción tamizada, de acuerdo con los siguientes pasos: a) la PMOF más gruesa se separa con pinzas de disección y b) las partículas más finas se separan con una varilla de plástico cargada con electricidad estática generada al frotar vigorosamente la varilla de plástico contra un material conductor (por ejemplo, el cabello) durante 30 s. Al pasar la varilla plástica cargada sobre la superficie de la muestra las partículas orgánicas más finas quedan adheridas a la superficie de la varilla, este procedimiento se repite hasta que la muestra de suelo obtenga un color homogéneo, sin PMOF visible.

Cuando no se remueven las PMOF la medición numérica del color puede tener graves interferencias, como puede verse en la figura 8.1. En este ejemplo las PMOF pasan las distintas mallas de los tamices, siendo la malla 30 la más homogénea. Esto dependerá del tipo y cantidad de la hojarasca. En general se ha probado que cuando el tamizado del suelo se realiza con mallas 16 y 30 se obtienen muestras homogéneas en suelos de uso agrícola. Sin embargo, cada caso puede ser diferente.

Una vez que las muestras están libres de PMOF y se ha seleccionado la fracción mineral con la que se hará la medición del color, se procede a pesar 5 g de la muestra para medir el color. Se recomiendan los equipos de mesa que son los de mayor precisión, como el colorímetro Konica Minolta (modelo CR-5, Japón) con una iluminación de D65 y observación a dos grados (2°), calibrado escaneando

una placa blanca estándar. También existe una gran variedad de colorímetros, sea cual fuera el que se seleccione se debe asegurar su calibración.

Se recomiendan 10 mediciones por muestra para lograr una medida de los índices de color con escasa desviación estándar.

Las muestras de suelo se miden con el sistema CIE-L*a*b* y los parámetros se transforman a partir de las coordenadas XYZ al sistema RGB.

Con el sistema CIE-L*a*b* se calculan el índice de enrojecimiento (IR_{Lab}) (Vodyanitskii, 2005) y el índice de enrojecimiento relativo (IRR_{Lab}) (Vodyanitskii y Savichev, 2017) mediante las siguientes ecuaciones:

$$IR_{Lab} = \frac{a(a^2 + b^2)^{0.5} 10^{10}}{bL^6} \quad IRR_{Lab} = \frac{a}{b}$$

Donde: L = parámetro de luminosidad; a = coordenada rojo-verde; b = coordenada amarillo-azul.

Con el sistema RGB también se calculan el índice de rojez (IR), el índice de matiz (IH) y el índice de saturación (IS) (Cortés *et al.*, 2015; Levin *et al.*, 2005; Mathieu *et al.*, 1998), a partir de las siguientes ecuaciones:

$$IR_{RGB} = \frac{R^2}{BG^3} \quad IH_{RGB} = \frac{(2R-G-B)}{G-B} \quad IS_{RGB} = \frac{R-B}{R+B}$$

El IR_{RGB} está relacionado con el contenido de minerales rojos como la hematita; el IH_{RGB} es una medida de espectro de los colores primarios como el rojo, el verde y el azul; y el IS_{RGB} indica el grado de mezcla del color primario con los colores neutros, como el gris (Mathieu *et al.*, 1998).

Conclusiones

El color del suelo está formado de una matriz que es el resultado de la mezcla de los minerales dominantes en éste, aunque algunos componentes menores pueden llegar a dominar el color (Barrón y Torrent, 1986; Sánchez-Marañón *et al.*, 1997, 2004).

Los minerales y materia orgánica, en menores cantidades, también influyen en el color del suelo (Schulze *et al.*, 1993; Vodyanitskii y Savichev, 2017), ya sea mediante los revestimientos de arcilla, los oscurecimientos por la materia orgánica humificada, la materia orgánica carbonizada como es el caso de la quema agrícola, y la concentración de minerales en pequeñas cantidades como las concreciones; entre otros casos.

Cuando se mide el color con la tabla Munsell se observa el color dominante, la matriz, y otros colores que, sin ser dominantes, también reflejan la presencia de otros minerales producto de los procesos pedogenéticos (intemperismo de las rocas, concreciones, motas, etc.) (Schwertmann, 1993). Estas pequeñas variaciones en el color son las que ocasionan la alta variación en las mediciones electrónicas.

Para reducir las variaciones en las determinaciones del color de la matriz del suelo, es necesario reducir las interferencias que puede provocar la PMOF. La materia orgánica tiene una gran capacidad de oscurecimiento del suelo, que en algunas ocasiones pueden llegar a enmascarar los colores de los minerales.

En todos los casos de los suelos de este estudio, así como en algunos reportes previos (Sánchez-Marañón *et al.*, 2004), se obtuvieron grandes cambios en el color del suelo de acuerdo con el tamaño de partícula. Esto debe tenerse presente siempre que se desee usar el color del suelo como indicador de algún proceso. Otro factor que se debe tomar en cuenta en la medición del color es la humedad (Domínguez *et al.*, 2012).

Referencias

- Bautista, F., Zinck, A. J. y Cram, S. (2015). Los suelos de Latinoamérica: retos y oportunidades de uso y su estudio. *Boletín del Sistema Nacional de Información Estadística y Geográfica*, 2(3), 93-142.
- Barrón, V. y Torrent, J. (1986). Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour. *Journal of Soil Science*, 37(4), 499-510. doi: 10.1111/j.1365-2389.1986.tb00382.x
- Cortés, J. L., Bautista, F., Quintana, P., Aguilar, D. y Goguichaishvili, A. (2015). The color of urban dust as an indicator of contamination by potentially toxic elements: the case of Ensenada, Baja California, México. *Revista Chapingo, Serie Ciencias Forestales y del Ambiente*, 21(3), 255-266. doi: 10.5154/r.rchscfa.2015.02.003
- Domínguez, J. M., Román, A. D., Prieto, F. y Acevedo, O. (2012). Sistema de Notación Munsell y CIELab como herramienta para evaluación de color en suelos. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 3(1), 141-155.
- García, R., Delgado, C., Cejudo, R., Aguilera, A., Goguichaishvili, A. y Bautista, F. (2020). The color of the urban dust as an indicator of contamination by heavy metals. *Revista Chapingo, Serie Ciencias Forestales y del Ambiente*, 26(1), 315-327. doi: 10.5154/r.rchscfa.2019.01.002
- Kirillova, N. P., Vodyanitskii, Y. N. y Sileva, T. M. (2015). Conversion of soil color parameters from the Munsell system to the CIE-L*a*b* system. *Eurasian Soil Science*, 48(5), 468-475. doi: 10.1134/S1064229315050026

- Kruskal, W. H. y Wallis, W. A. (1952). Use of ranks in one-criterion variance analysis. *Journal of the American Statistical Association*, 47(260), 583-621. doi: 10.2307/2280779
- Levin, N., Ben-Dor, E. y Singer, A. (2005). A digital camera as a tool to measure colour indices and related properties of sandy soils in semi-arid environments. *International Journal of Remote Sensing*, 26(24), 5475-5492. doi: 10.1080/01431160500099444
- Leirena-Alcocer, J. L. y Bautista, F. (2014). Patrones de asociación entre la cobertura vegetal y la calidad del suelo en el matorral costero de la reserva Ría Lagartos, Yucatán. *CienciaUAT*, 8(2), 44-53.
- Marín, P., Sánchez-Navarro, A., Díaz-Pereira, E., Bautista, F., Romero, M. y Delgado, M. J. (2018). Assessment of heavy metals and color as indicators of contamination in street dust of a city in SE Spain: influence of traffic intensity and sampling location. *Sustainability*, 10(11), 1-14. doi: 10.3390/su10114105
- Mathieu, R., Pouget, J., Cervelle, B. y Escadafal, R. (1998). Relationships between satellite-based radiometric indices simulated using laboratory reflectance data and typic soil color of an arid environment. *Remote Sensing of Environment*, 66(1), 17-28. doi: 10.1016/S0034-4257(98)00030-3.r
- Nelson, W. D. y Sommers, L. E. (1983). Total carbon, organic carbon, and organic matter en A. L. Page (ed.), *Methods of soil analysis. Part 2- Chemical and Microbiological Properties* (pp. 539-579). Soil Science Society of America.
- Shields, J. A., Paul, E. A., Arnaud, R. J y Head, W. K. (1968). Spectrophotometric measurement of soil color and its relationship to moisture and organic matter. *Canadian Journal of soil Science*, 48, 271-280.
- Sánchez-Marañón, M. (2011). Color indices, relationship with soil characteristics en J. Gliński, J. Horabik y J. Lipiec (eds.), *Encyclopedia of Agrophysics* (pp. 141-145). Springer. doi: 10.1007/978-90-481-3585-1_237
- Sánchez-Marañón, M., Delgado, G., Delgado, R., Pérez, M. M. y Melgosa, M. (1995). Spectroradiometric and visual color measurements of disturbed and undisturbed soil samples. *Soil Science*, 160(4), 291-303.
- Sánchez-Marañón, M., Delgado, G., Melgosa, M., Hita, E., y Delgado, R. (1997). Cielab color parameters and their relationship to soil characteristics in Mediterranean red soils. *Soil Science*, 162(11), 833-842. doi: 10.1097/00010694-199711000-00007
- Sánchez-Marañón, M., Soriano, M., Melgosa, M., Delgado, G. y Delgado, R. (2004). Quantifying the effects of aggregation, particle size and components on the colour of Mediterranean soils. *European Journal of Soil Science*, 55(3), 551-565. doi: 10.1111/j.1365-2389.2004.00624.x

- Schwertmann, U. (1993). Relations between iron oxides, soil color, and soil formation en J. M. Bigham y E. J. Ciolkosz (eds.), *Soil color* (Vol. 31, pp. 51-69). Soil Science Society of America. doi: 10.2136/sssaspecpub31.c4
- Schulze, D. G., Nagel, J. L., Van Scoyoc, G. E., Henderson, T. L., Baumgardner, M. F. y Stott, D. E. (1993). Significance of organic matter in determining soil color en J. M. Bigham y E. J. Ciolkosz (eds.), *Soil color* (Vol. 31, pp. 71-90). Soil Science Society of America. doi: 10.2136/sssaspecpub31.c5
- Viscarra Rossel, R. A., Walter, C. y Fouad, Y. (2003). Assessment of Two Reflectance Techniques for the quantification of the within-field spatial variability of soil organic carbon en J. Stafford y A. Werner (eds.), *Precision Agriculture* (pp. 697-703). Brill.
- Viscarra Rossel, R. A., Minasny, R., Roudier, P. y McBratney, A. B. (2006). Colour space models for soil science. *Geoderma*, 133(3-4), 320-337. doi: 10.1016/j.geoderma.2005.07.017
- Vodyanitskii, Y. N. (2005). An analysis of the color of forest soils on the Russian Plain. *Eurasian Soil Science*, 38(1), 11-22. https://www.researchgate.net/publication/281030475_An_analysis_of_the_color_of_forest_soils_on_the_Russian_Plain
- Vodyanitskii, Y. N. y Savichev, A. T. (2017). The influence of organic matter on soil color using the regression equations of optical parameters in the system CIE- L*a*b*. *Annals of Agrarian Science*, 15(3), 380-385. doi: 10.1016/j.aasci.2017.05.023

9. El color como indicador de metales pesados en suelos y polvos urbanos

Francisco Bautista
Yameli Aguilar
José Luis Cortés
Carmen Delgado
Patricia Quintana
Daniel Aguilar
Avtandil Gogichaishvili
Rafael García
Rubén Cejudo

Introducción

El color es una propiedad física de las partículas del suelo y del polvo urbano que a menudo puede correlacionarse con propiedades químicas; por ejemplo, en suelos el color se relaciona con la materia orgánica (Dobos *et al.*, 1990; Schulze *et al.*, 1993; Bautista *et al.*, 2003), minerales (Kojima, 1958; Schwertmann, 1993; Torrent y Barrón, 1993; Quintana *et al.*, 2014), régimen de humedad y drenaje (Domínguez-Soto *et al.*, 2012), entre otros. En polvos urbanos son pocos los estudios al respecto, solo Cortés *et al.* (2015); Marín *et al.* (2018); García *et al.* 2020; Bautista *et al.* (2021) y Aguilar *et al.* (2021) han reportado la relación entre el color del polvo urbano y los metales pesados.

Los estudios de color comenzaron con el uso de las tablas de Munsell, las cuales proporcionan una manera económica y sencilla para determinar el color característico en suelos. En la última década los avances tecnológicos han permitido llevar la medición del color con el sistema tradicional alfanumérico (Munsell, 2000) a mediciones numéricas mediante los sistemas CIE-L*a*b*, XYZ y RGB (CIE, 1986; Domínguez-Soto *et al.*, 2012), esto ha permitido la posibilidad

de hacer relaciones matemáticas con las propiedades químicas del polvo urbano (Viscarra *et al.*, 2008; Leirana-Alcocer y Bautista, 2014; Cortés *et al.*, 2015, Bautista *et al.*, 2021).

Por otro lado, por sus componentes tan diversos, el polvo urbano presenta diversas coloraciones al interior de las ciudades, y, además, cada ciudad es un caso particular debido tanto a causas naturales (tipos de roca y suelos), como a los tipos e intensidad de las actividades humanas.

Ejemplos de paletas de colores de suelos y polvos urbanos

Existen diversos estudios sobre el uso del color en suelos, pero son pocos los estudios de contaminación que hacen uso del color en polvo y suelos, entre los cuales destacan los siguientes estudios:

En el caso del polvo urbano de la ciudad de Mérida, Yucatán, los colores más oscuros de los grupos III (Gris oscuro) y V (Gris muy oscuro) son los que contienen mayores cantidades de cobre, zinc y plomo. Por el contrario, el polvo urbano de colores claros, como los grupos I (Pardo grisáceo) y II (Gris) contienen las menores concentraciones de metales pesados. El caso del polvo urbano del grupo IV (Pardo grisáceo oscuro) es intermedio en cuanto a las concentraciones de metales pesados (Figura 9.1).

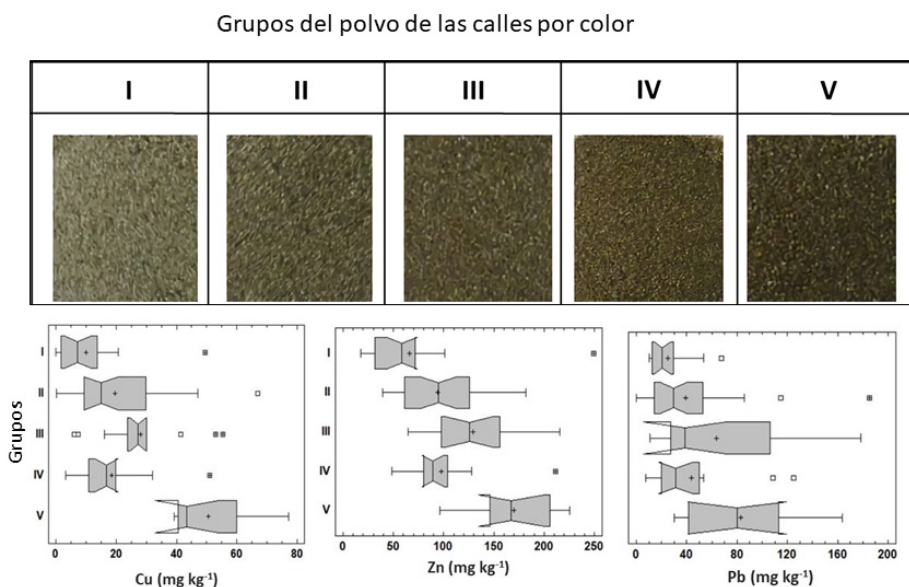


Figura 9.1. Los colores del polvo de la calle de la ciudad de Mérida, Yucatán (Aguilar *et al.*, 2021).

La calcita, el cuarzo, la ankerita, la anortoclasa y la albita fueron los principales minerales del polvo de las carreteras, todos son blancos, incoloros o grises claros. En cantidades más pequeñas, se encuentran minerales naturales como hematita (rojo), goethita (marrón), boehmita (blanco), dikita (blanco), sanidina (blanco), tosilita (blanco, amarillo claro, verde claro) y yeelimita (incoloro). Son estos minerales los que dan los colores característicos encontrados en dicho estudio.

Por el contrario, la maghemita (negra, marrón-negruzca) es un mineral de origen antropogénico en el polvo de las carreteras, que procede de los humos de los coches y que ennegrece el polvo. La maghemita es también el mineral que da la señal magnética más alta al polvo de la carretera, una propiedad ampliamente informada como una técnica de diagnóstico rápido para metales pesados.

Cuando a las muestras de polvo urbano de la ciudad de Mérida se les aplica ácido clorhídrico para la destrucción de los carbonatos de calcio queda un residuo negro producto de la combustión de los carros, las estufas y chimeneas de las casas y empresas, que contiene principalmente carbón, así como minerales de magnetita y maghemita.

El estudio de los suelos urbanos de la Ciudad de México involucro un muestreo mayor y un análisis de color sumamente interesante, ya que es una de las ciudades más grandes del mundo con una actividad continua vehicular. Se reportaron cinco grupos por color del suelo. Los grupos I (Gris rojizo oscuro) y II (Gris oscuro) presentaron coloraciones oscuras, mientras que los suelos del grupo III (Gris olivo), grupo IV (Gris) y el grupo V (Gris rosáceo) presentaron las coloraciones claras (Figura 9.2).

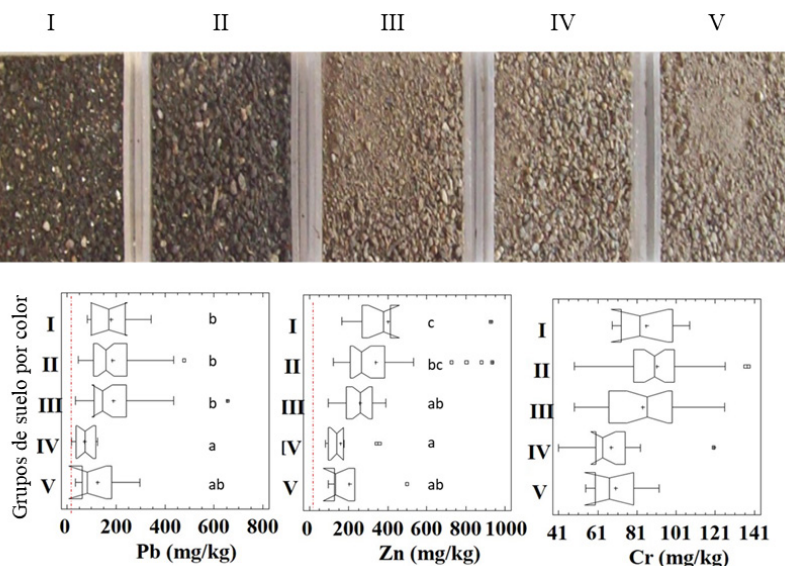


Figura 9.2. Los colores de los suelos de la ciudad de México (Bautista *et al.*, 2021).

Las muestras de suelo urbano de los grupos I (Gris rojizo oscuro) y II (Gris oscuro), y en algunos casos el grupo III (Gris olivo), alcanzaron las concentraciones mayores de Cr, Pb y Zn. Lo que hace que el color Gris olivo sea un parametro importante de atención y evaluación en la salud de los ciudadanos de la Ciudad de México, así como de la secretaría de salud.

Las muestras de polvo urbano de la Ciudad de México se clasificaron en grupo I (Marrón grisáceo oscuro), II (Gris oscuro), III (Marrón oliva oscuro), IV (Gris muy oscuro), V (Marrón grisáceo muy oscuro) y VI (Negro) (Figura 9.3).

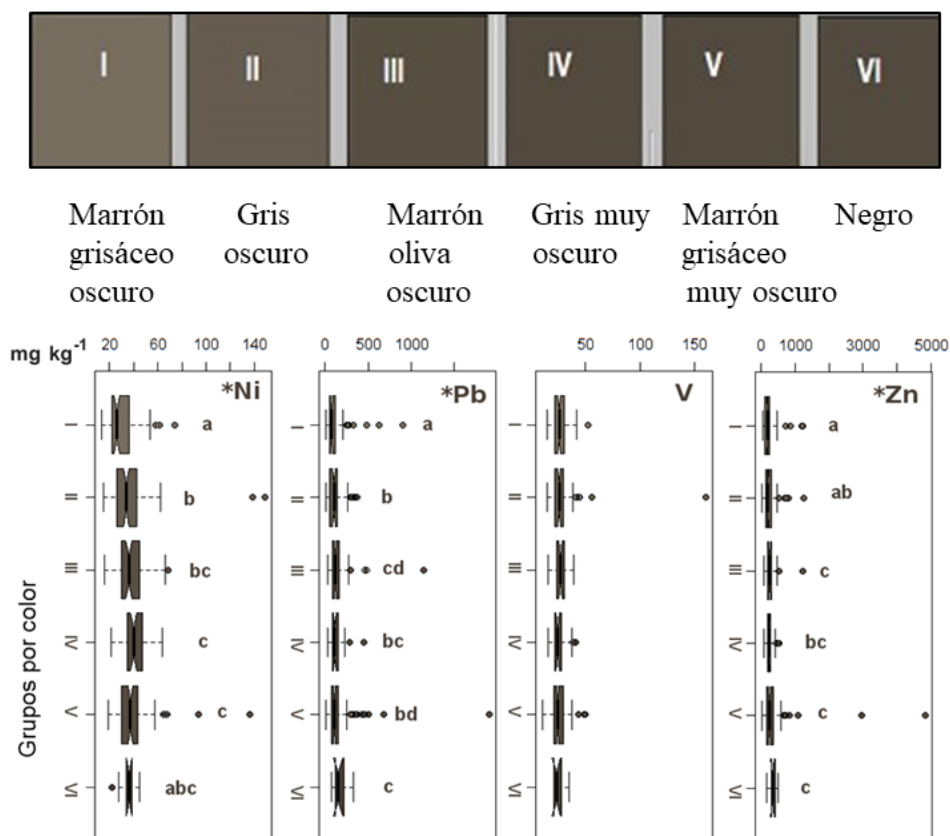


Figura 9.3. Los colores de los polvos de la calle de la ciudad de México (García *et al.*, 2020).

Las muestras de color grisáceo muy oscuro a negro fueron las más contaminadas con metales pesados, como Cr, Cu, Ni y Pb. Las muestras de color marrón oliva oscuro tuvieron contenidos menores de metales pesados (Figura 9.3).

El color del polvo urbano de la Ciudad de México es un indicador de bajo costo (20 a 50 veces menor comparado con el análisis químico) de la contaminación por metales pesados (García *et al.*, 2020).

En el caso de los polvos urbanos de la ciudad de Ensenada, Baja California, las muestras de polvo urbano de colores predominantemente rojos o pardos conservan los colores de los suelos urbanos de la zona (Figura 9.4), por tanto puede decirse que están menos contaminados; sin embargo, contienen concentraciones mayores de V y Rb. Por el contrario, el grupo de muestras de polvo urbano de color gris contiene concentraciones más altas de Ni, Cu, Zn y Pb, lo cual indica que este es el grupo con mayor contaminación con metales pesados.

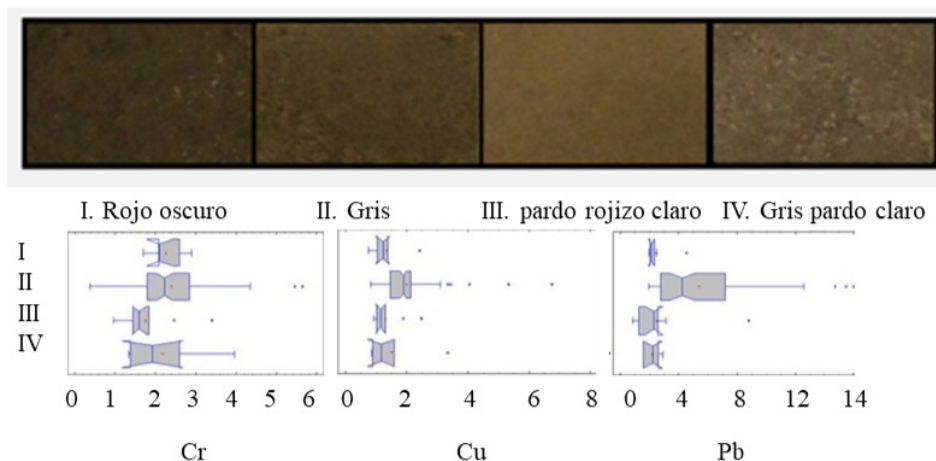


Figura 9.4. Los colores de los suelos de la ciudad de Ensenada, Baja California (Cortés *et al.*, 2015).

Reflexiones finales

El color oscuro del polvo de la carretera tiene un origen natural pero también uno antrópico, por contaminación con productos de magnetita y maghemita por el uso de combustibles fósiles en industrias, hogares y automóviles. Las partículas más pequeñas, como las nanopartículas de carbono, magnetita y maghemita producidas en el humo de los automóviles que son negras, pueden tener un efecto profundo en el color del polvo de la carretera, a pesar de no ser las partículas dominantes en cantidad o peso.

Por otro lado, con la idea de establecer un sistema de monitoreo de metales pesados en el polvo urbano de las ciudades, se recomienda realizar una carta de

colores del polvo para ser utilizada en, y, con la finalidad de descartar *a priori* las muestras que se consideren de baja concentración de metales pesados.

Aunque existen otras herramientas más precisas para medir el color del polvo de la carretera, como los colorímetros en equipos móviles, cámaras digitales y otros sistemas de bolsillo para la medición del color, no habrá nada menos costoso que una simple carta de colores propia de cada ciudad ya que estos colores cambian de ciudad a ciudad por las características que las conforman. Cada Carta se debe de comparar entre las diversas ciudades estudiadas para correlacionar los efectos contaminantes más importantes.

El color es una herramienta económica en los estudios de contaminación en polvos y suelos urbanos, ya que se puede desarrollar con el uso de tablas Munsell, cámaras de celulares o profesionales, hasta el uso de herramientas más personalizadas como colorímetros.

Referencias

- Aguilar, Y., Bautista, F., Quintana, P., Aguilar, D., Trejo-Tzab, R., Goguitchaichvili, A. y Chan-Te, R. (2021). Color as a New Proxy Technique for the Identification of Road Dust Samples Contaminated with Potentially Toxic Elements: The Case of Mérida, Yucatán, México. *Atmosphere*, 12(4). doi: 10.3390/atmos12040483
- Bautista, F., Jiménez-Osornio, J., Navarro-Alberto, J., Manu, A. y Lozano, R. (2003). Microrelieve y color del suelo como propiedades de diagnóstico en Leptosoles cársticos. *Terra*, 21(1), 1-11.
- Bautista, F., Goguitchaichvili, A., Delgado, C., Quintana, P., Aguilar, D., Cejudo, R. y Cortés, J., (2021). El color como indicador de contaminación por metales pesados en suelos de la Ciudad de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 73(1), A210920. Q2. doi: 10.18268/BSGM2021v73n1a210920
- CIE (Commision Internationale de l'Éclairage). (1986). *Colorimetry*. (2a ed.). CIE
- Cortés, J. L., Bautista, F., Quintana, P., Aguilar, D. y Goguichaishvili, A. (2015). The color of urban dust as an indicator of contamination by potentially toxic elements: the case of Ensenada, Baja California, Mexico. *Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente*, 21(3), 255-266.
- Dobos, R. R., Ciolkosz, E. J. y Waltman, W. J. (1990). The effect of organic carbon, temperature, time, and redox conditions on soil color. *Soil Science*, 150(2), 506-512.
- Domínguez-Soto, J. M., Gutiérrez, R., Delia, A., Prieto García, F. y Acevedo Sandoval, O. (2012). Sistema de Notación Munsell y CIELab como herramienta

- para evaluación de color en suelos. *Revista mexicana de ciencias agrícolas*, 3(1), 141-155.
- García, R., Delgado, C., Cejudo, R., Aguilera, A., Gogichaishvili, A. y Bautista, F. (2020). The color of urban dust as an indicator of heavy metal pollution. *Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente*, 26(1), 3-15. doi: 10.5154/r.rchscfa.2019.01.002.
- Kojima, M. (1958). Relationship between size of soil particles and soil colors. (abstract). *Soil and Plant Food*, 3(4), 204.
- Leirana-Alcocer, J. L. y Bautista, F. (2014). Patrones de asociación entre la cobertura vegetal y la calidad del suelo en el matorral costero de la reserva de Ría Lagartos, Yucatán. *Ciencia UAT*, 8(2), 44-53.
- Marín, P., Sánchez-Navarro, A., Díaz-Pereira, E., Bautista, F., Romero, M. y Delgado, M. J. (2018). Assessment of heavy metals and color as indicators of contamination of traffic intensity and sampling location. *Sustainability*, 10(11), 1-14. doi: 10.3390/su10114105
- Munsell Color. (2000). *Munsell Soil Color Charts: Year 2000 Revised Washable Edition*. GretagMacbeth.
- Quintana, P., Tiesler, V., Conde, M., Trejo-Tzab, R., Bolio, C., Alvarado-Gil, J. J. y Aguilar, D. (2014). Spectrochemical characterization of red pigments used in classic period maya funerary practices. *Archaeometry*, 57(6), 1045-1059.
- Schulze, D. G., Nagel, J. L., Van Scoyoc, G. E., Henderson, T. L., Baumgardner, M. F. y Stott, D. E. (1993). Significance of organic matter in determining soil color en J. M. Bigham y E. J. Ciolkosz (eds.), *Soil color*, (Vol. 31, pp. 71-90). Soil Science Society of America. doi: 10.2136/sssaspecpub31.c5
- Schwertmann, U. (1993). Relations between iron oxides, soil color, and soil formation en J. M. Bigham y E. J. Ciolkosz (eds.), *Soil color*, (Vol. 31, pp. 51-69). Soil Science Society of America.
- Torrent, J. y Barrón, V. (1993). Laboratory measurement of soil color: theory and practice en J. M. Bigham y E. J. Ciolkosz (eds.), *Soil color*, (Vol. 31, pp. 21-33). Soil Science Society of America.
- Viscarra, R. A., Fouad, Y. y Walter, C. (2008). Using a digital camera to measure soil organic carbon and iron contents. *Biosystems Engineering*, 100(2), 149-159.

10. La contaminación de los suelos urbanos de la Ciudad de México por metales pesados y recomendaciones de manejo

Francisco Bautista
Carmen Delgado
Patricia Quintana
Daniel Aguilar
Avtandil Gogichaishvili
Rubén Cejudo.

Introducción

Estudios realizados en suelos urbanos en varias ciudades de México (Cortés *et al.*, 2015; Ihl *et al.*, 2015; Delgado *et al.*, 2018) y alrededor del mundo (Galán y Romero, 2008; Liu *et al.*, 2014; Marín-Sanleandro *et al.*, 2018) mostraron altas concentraciones de metales pesados, tales como Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, V y Zn.

Los metales pesados en ambientes urbanos pueden ser ingeridos y/o inhalados y convertirse en un problema de salud, ya que muchos de ellos ocasionan enfermedades graves en humanos (Aguilera *et al.*, 2021); motivo por el cual se deben plantear acciones de mejoramiento de los suelos urbanos, tanto para disminuir la dispersión de los metales pesados como para favorecer el establecimiento de una cobertura vegetal que mejore el confort y la calidad ambiental (Bautista *et al.*, 2017).

El diagnóstico

En los suelos urbanos de la Ciudad de México, las altas concentraciones de Cu, Zn y Pb se deben a las actividades humanas. Por el contrario, el Cr y el V parecen provenir de fuentes naturales, lo cual no les resta peligrosidad (Figura 10.1). El Ni presentó dos puntos extremos de contaminación: uno cerca de los límites de

la Ciudad de México y Naucalpan; el segundo en el municipio de Ecatepec (Ihl *et al.*, 2015).

El plomo se distribuyó uniformemente en alta concentración en toda el área urbanizada. El Cu y Zn presentaron altas concentraciones en el centro y norte de la ciudad, principalmente en las alcaldías Benito Juárez, Iztapalapa, Iztacalco, Venustiano Carranza, Cuauhtémoc, Álvaro Obregón y Gustavo A. Madero, y en los municipios de Ecatepec y Tlalnepantla.

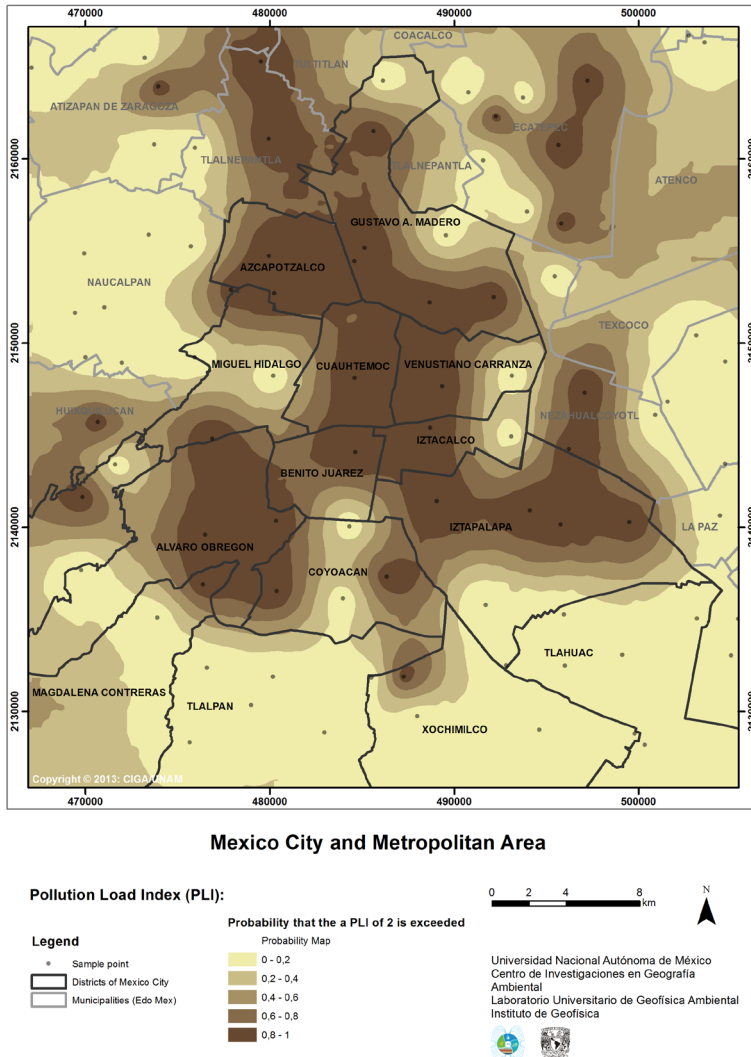


Figura 10.1. Mapa del índice de carga contaminante que es una síntesis de la contaminación por metales pesados en los suelos urbanos de la Ciudad de México (Ihl *et al.*, 2015).

La Figura 10.1 es un mapa que sintetiza la contaminación de los suelos urbanos de la Ciudad de México, incluyendo los seis metales analizados (V, Pb, Cu, Cr, Ni y Zn). En el mapa se muestran con claridad las superficies que requieren acción urgente e inmediata y que se localizan en las alcaldías y municipios antes mencionados (Ihl *et al.*, 2015).

Los suelos urbanos de la Ciudad de México presentan una alta heterogeneidad en sus propiedades físicas y químicas, producto de su origen lacustre, el tipo de roca del cual provienen, el relieve donde se forman y el manejo al que son sometidos. En la figura 10.2 se muestran los histogramas para el valor de pH (a), porcentaje de materia orgánica (b), porcentaje de partículas (c), y conductividad eléctrica (d).

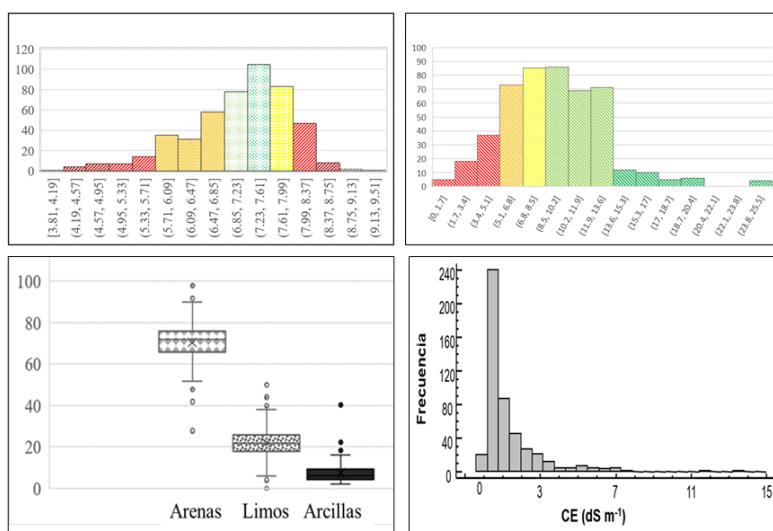


Figura 10.2. Propiedades clave de los suelos urbanos para el planteamiento de medidas de remediación.

Es decir, se tienen suelos ácidos, neutros y alcalinos; desde suelos con muy poca materia orgánica hasta suelos con cantidades muy grandes de materia orgánica (25 %); algunos suelos salinos; y predominan los suelos arenosos.

Recomendaciones

Para mejorar la sorción de los metales pesados en los suelos se recomienda llevar el pH a valores cercanos a la neutralidad, para lo cual se puede utilizar la cal apagada o carbonatos de calcio; esto también ayudará a mejorar la agregación.

También se recomienda llevar el porcentaje de materia orgánica alrededor del 10 % con aplicación de humus, lo cual favorecerá la quelación y la agregación de las partículas. Será necesario aumentar la cantidad de arcillas de alta capacidad de intercambio de cationes en los suelos para alcanzar texturas francas, esto favorecerá la adsorción de los metales pesados y la agregación de las partículas.

Los suelos del exlago de Texcoco requieren la elaboración de un plan de mejoramiento constante, porque esos suelos salino-sódicos son la fuente de grandes tolvaneras que cubren la Ciudad de México durante la primavera; estos polvos llevan minerales, sales y microorganismos que pueden llegar a afectar la salud de la población.

Una vez mejorados los suelos se recomienda sembrar árboles y/o pasto. En algunas ciudades como Washington se coloca grava con algún cementante propiciando porosidad y agregación a la vez (Figura 10.3a); en Murcia, España, se colocan tapetes al pie de los árboles para no dejar el suelo desnudo, con lo cual los suelos no se sellan, pero se evita la formación de polvo y su dispersión (10.3b). En Madrid y en muchos lugares se utilizan jardineras grandes que no generan polvo (10.3c). La simple colocación de grava gruesa o piedras pequeñas podría ser suficiente para que el viento no levante el polvo (10.3d).

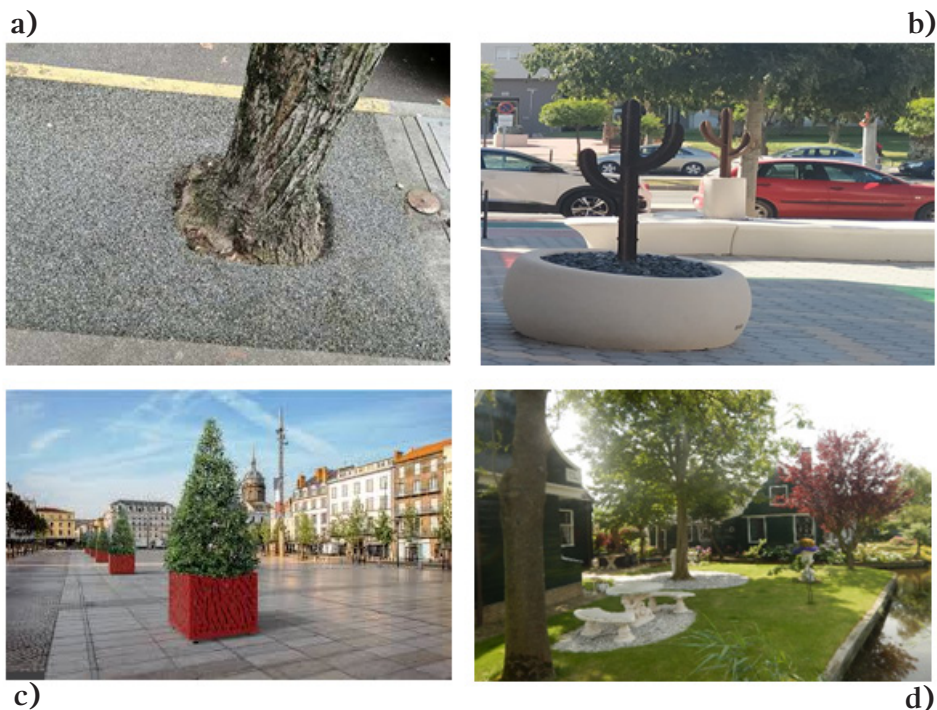


Figura 10.3. Opciones para cubrir el suelo con la finalidad de evitar la formación de polvo.

Los suelos urbanos, periurbanos y rurales de la Ciudad de México deben ser mejorados, con el objetivo de que a mejores condiciones físico/químicas, mejor y más fácil será sembrar y conservar una buena cobertura vegetal que ayude a mitigar los eventos meteorológicos extremos. Unos suelos urbanos de buena calidad permitirán la disminución de la dispersión de contaminantes, entre ellos los metales pesados. Con esto se cumplirá el adagio: suelos sanos, ecosistemas sanos, población saludable.

Referencias

- Aguilera, A., Bautista, F., Goguitchaichvili, A. y García-Oliva, F. (2021). Health risk of heavy metals in street dust. *Frontiers in Bioscience (Landmark Edition)*, 26(2), 327-345. doi: 10.2741/4896.
- Bautista, F., Campuzano, E., Delgado, C. y Goguitchaichvili, A. (2017). Índices de sorción de metales pesados en suelos urbanos: el caso de Morelia, Michoacán. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 69(2), 433-445.
- Cortés, J. L., Bautista, F., Quintana, P., Aguilar, D. y Goguitchaishvili, A. (2015). The color of urban dust as an indicator of contamination by potentially toxic elements: the case of Ensenada, Baja California, México. *Revista Chapin-go, Serie Ciencias Forestales y del Ambiente*, 21(3), 255-266. doi: 10.5154/r.rchscfa.2015.02.003
- Delgado, C., Israde, I., Bautista, F., Gogichaishvili, A., Márquez, C., Cejudo, R., Morales, J. y González, I. (2018). Distribución espacial de Fe, Li, Pb, Mn, V, y Zn en suelos urbanos de Morelia, Michoacán, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34(3), 427-440
- Galán, E. y Romero, A. (2008). Contaminación de Suelos por Metales Pesados. *Revista de la sociedad española de mineralogía*, (10), 48-60.
- Ihl, T., Bautista, F., Cejudo, R., Delgado, C., Quintana, P., Aguilar, D. y Goguitchaishvili, A. (2015). Concentration of toxic elements in topsoils of the Metropolitan area of Mexico City: A spatial analysis using Ordinary Kriging and Indicator Kriging. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 31(1), 47-62.
- Liu Q., Liu Y., Yin J., Zhang M. y Zhang T. (2014). Chemical characteristics and source apportionment of PM₁₀ during Asian dust storm and non-dust storm days in Beijing. *Atmospheric Environment*, 91, 85-94. doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.03.057
- Marín-Sanleandro, P., Sánchez-Navarro, A., Díaz-Pereira, E., Bautista, F., Romero-Muñoz, M. y Delgado-Iniesta, M. J. (2018). Assessment of heavy metals and color as indicators of contamination in street dust of a city in SE Spain: Influence of traffic intensity and sampling location. *Sustainability*, 10(11), 4105.

11. Contaminación por metales pesados en el polvo urbano de la Ciudad de México antes de la pandemia

Francisco Bautista
Carmen Delgado
Anahí Aguilera
Avtandil Gogichaishvili
José Luis Cortés
Patricia Quintana
Daniel Aguilar
Rubén Cejudo

El diagnóstico

El primer estudio sobre los metales pesados en el polvo urbano de la Ciudad de México se ha realizado recientemente (Delgado *et al.*, 2019), de dicho estudio extrajimos las partes que consideramos más relevantes.

En primer lugar, el mapa de integración de las superficies contaminadas con metales pesados revela la gran contaminación de la ciudad, nótese que el 100 % de la superficie de la ciudad está contaminada con algún metal pesado.

Las alcaldías con superficies con polvo urbano con mayor número de metales pesados que rebasan las normas oficiales fueron Cuauhtémoc (3,252 ha), Azcapotzalco (3,385 ha), Iztacalco (2,303 ha), Venustiano Carranza (3,355 ha), Miguel Hidalgo (4,679 ha), Benito Juárez (2,675 ha), Iztapalapa (11,351 ha) y Gustavo A. Madero (8,720 ha) (Figura 11.1).

En las delegaciones Cuauhtémoc, Venustiano Carranza y Gustavo A. Madero se localizaron las zonas que requieren medidas de remediación con urgencia. La superficie más contaminada tuvo altas concentraciones de Cr, Cu, Ni, Pb, V y Zn, esta superficie ocupó 11,678 ha que corresponde al 4.27% de la superficie estudiada. Las alcaldías de Cuajimalpa y Tláhuac son las que tuvieron menores superficies contaminadas con metales pesados en el polvo urbano.

Se recomienda poner atención a las concentraciones de Cr, Cu, Ni, Pb, y Zn. Se deben seleccionar o diseñar técnicas de remediación de la contaminación en el polvo urbano. Es decir, recolectar el polvo urbano y estabilizarlo mediante la adición de material que permita elevar el pH como la cal o la caliza, así como sorber los metales pesados, ya sea con material cementante, quelante y/o adsorbente del tipo de las arcillas y/o el humus.

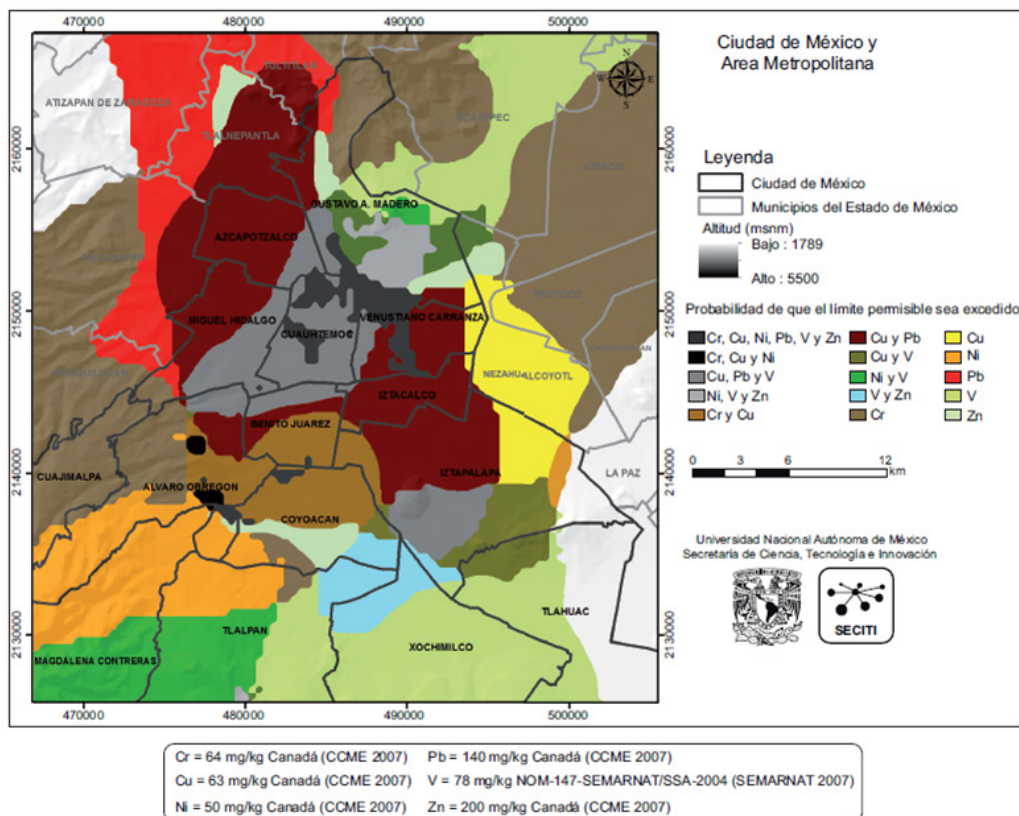


Figura 11.1. Mapa de áreas donde se superan los umbrales de las normas oficiales para los metales pesados (Delgado *et al.*, 2019).

Otros estudios han reportado las concentraciones de Mn y Fe en el polvo urbano, ambos recientemente han llamado la atención médica por lo que se consideran contaminantes emergentes, provienen de la combustión y se encuentran en altas concentraciones en los filtros de las estaciones de monitoreo del aire y en el polvo urbano (Aguilera *et al.*, 2020, 2021).

Otros estudios realizados con el polvo urbano y con un mayor número de elementos medidos, aunque con diferente tamaño de partícula y métodos de análisis,

llegaron a conclusiones similares a las mencionadas: la contaminación por metales pesados en el polvo urbano de la ciudad es moderada en todos los casos (Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, V), plomo y cobre llegan a niveles considerables de contaminación y todos presentan casos de muy altas concentraciones (Aguilera *et al.*, 2021).

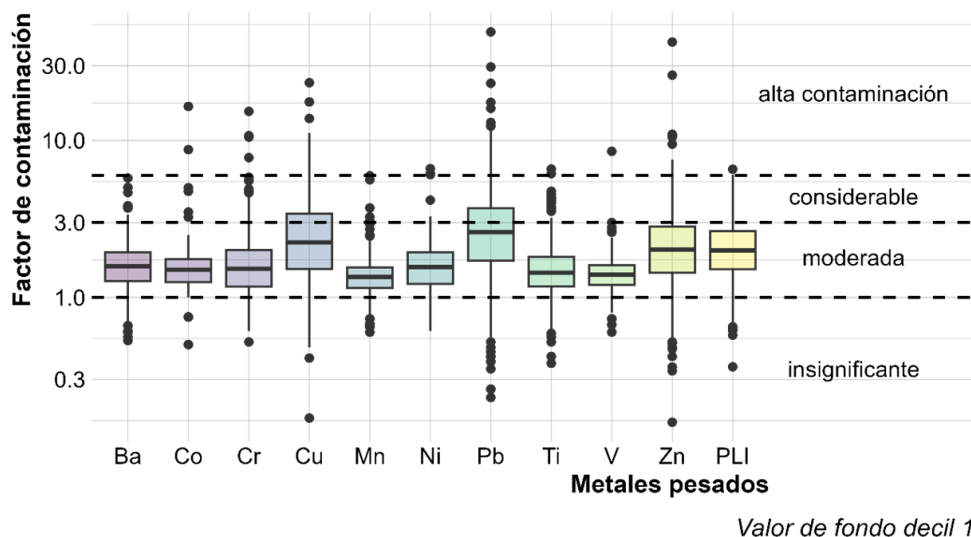


Figura 11.2. Factor de contaminación de los metales pesados en el polvo urbano de la ciudad de México (Aguilera *et al.*, 2021).

Recomendaciones

El polvo proviene de fuentes naturales y antrópicas, en el caso de las segundas tenemos los humos emitidos a la atmósfera que después de un tiempo se depositan sobre los suelos de parques, avenidas, banquetas, techos de casas y sobre las calles de la ciudad (Bautista *et al.*, 2011). El polvo urbano también proviene del desgaste de la infraestructura de la ciudad: calles, edificios, casas y una gran cantidad de objetos que tienen las ciudades. Las emisiones de humos de las chimeneas de las casas y de los restaurantes, los vientos de las zonas urbanas de otras ciudades y de la misma zona periurbana de la Ciudad de México también contribuyen a su contaminación ambiental.

Los suelos urbanos, cuando se saturan de metales pesados, se convierten en fuentes de los mismos, esto puede estar sucediendo en la Ciudad de México (Ihl *et al.*, 2015).

Entre las fuentes naturales del polvo que llega a la ciudad, tenemos los polvos que se generan por la erosión eólica de los suelos de las zonas rurales y periurbanas, principalmente de los suelos sin vegetación de la zona del exlago de Texcoco. Esos polvos siguen llegando a la capital del país con los vientos (Díaz-Rodríguez, 2006). La erosión hídrica de las montañas que rodean a la ciudad también contribuye con polvo de origen natural. Otra fuente importante de polvo de origen natural es la ceniza de los volcanes, principalmente el Popocatepetl, que es en particular fuente de vanadio.

Para el polvo de las fuentes naturales se recomienda lo siguiente: ante la emisión de ceniza volcánica la limpieza inmediata es la solución, para el polvo que llega por erosión eólica se requiere la reforestación de las zonas rurales y periurbanas que rodean la ciudad (Luo *et al.*, 2012, Chen *et al.*, 2014).

En el caso de las fuentes antrópicas se recomienda generar regulaciones más estrictas a la industria, un limpiado periódico de chimeneas, la colocación de filtros que atrapen los gases, horarios de trabajo limitados en épocas de contingencias ambientales; en el caso de las emisiones de gases provenientes de los automóviles se requiere una mejora considerable del transporte público, estudios de flujo vehicular que mejoren la circulación y disminuyan el tiempo de traslado (SM-CDMX, 2022); y la limpieza periódica de las calles y banquetas (Zafra *et al.*, 2011; Sánchez-Duque *et al.*, 2015; Cortés *et al.*, 2017).

Durante la pandemia se presentaron días de contingencia ambiental por lo que esto hace pensar que no solamente son los automóviles los grandes responsables de la contaminación atmosférica, allí están también las chimeneas de las industrias del Estado de México y el uso de millones de estufas de gas en casas y restaurantes. En este sentido debería considerarse la sustitución de estufas de gas por estufas eléctricas, entre otras muchas medidas.

Un sistema de monitores de los metales pesados en el polvo urbano es urgente, se cuenta con la tecnología (apps y software), los conocimientos y la experiencia para instrumentarlo en cualquier ciudad del país.

Referencias

- Aguilera, A., Bautista, F., Gogichaichvili, A., Gutiérrez-Ruiz, M. E., Cenicerós-Gómez, A. E. y López-Santiago, N. R. (2020). Spatial distribution of manganese concentration and load in street dust in Mexico City. *Salud Publica de México*, 62(2), 147-155. doi: 10.21149/10577
- Aguilera, A., Bautista, F., Gutiérrez-Ruiz, M., Cenicerós-Gómez, A. E., Cejudo, R. y Goguitchaichvili, A. (2021). Heavy metal pollution of street dust in the

- largest city of Mexico, sources and health risk assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(4). doi: 10.1007/s10661-021-08993-4
- Bautista F., Cram S. y Sommer I. (2011). Suelos en F. Bautista, J. L. Palacio, H. Delfin (eds.), *Técnicas de muestreo para manejadores de recursos naturales* (pp. 227-258). Centro de Investigaciones en Geografía Ambiental-Instituto de Geografía-Universidad Nacional Autónoma de México.
- Cortés, J. L., Bautista, F., Delgado, C., Quintana, P., Aguilar, D., García, A., Figueroa, C. y Gogichaishvili, A. (2017). Spatial distribution of heavy metals in urban dust from Ensenada, Baja California, México. *Revista Chapingo serie Ciencias Forestales y del Ambiente*, 23(1), 47-60. doi: 10.5154/r.rchscfa.2016.02.005
- Chen, H., Lu, X., Li, L. Y., Gao, T. y Chang, Y. (2014). Metal contamination in campus dust of Xi'an, China: A study based on multivariate statistics and spatial distribution. *Science of The Total Environment*, 484, 27-35. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.03.026
- Delgado, C., Bautista, F., Gogichaishvili, A., Cortés, J. L., Quintana, P., Aguilar, D. y Cejudo, R. (2019). Identificación de las zonas contaminadas con metales pesados en el polvo urbano de la Ciudad de México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 35(1), 81-100. doi: 10.20937/RICA.2019.35.01.06
- Díaz-Rodríguez, J. (2006). Los suelos lacustres de la ciudad de México. *Revista Internacional de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil*, 62(2), 111-129.
- Ihl, T., Bautista, F., Cejudo, R., Delgado, C., Quintana, P., Aguilar, D. y Gogichaishvili, A. (2015). Concentration of toxic elements in topsoils of the Metropolitan area of Mexico City: A spatial analysis using Ordinary Kriging and Indicator Kriging. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 31(1), 47-62.
- Luo, X. S., Yu, S., Zhu, Y. G. y Li, X. D. (2012). Trace metal contamination in urban soils of China. *Science of The Total Environment*, 421-422, 17-30.
- Sánchez-Duque, A., Bautista, F., Gogichaishvili, A., Cejudo-Ruiz, R., Reyes-López, J. A., Solís-Domínguez, F. A. y Morales-Contreras, J. J. (2015). Evaluación de la contaminación ambiental a partir del aumento magnético en polvos urbanos. Caso de estudio en la ciudad de Mexicali, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 32(3), 501-513
- SM-CDMX (Secretaría de movilidad). (2022). *Programa integral de movilidad de la ciudad de México 2020-2024. Diagnóstico técnico*. Gobierno de la Ciudad de México.
- Zafra, C., Temprano, J. y Tejero, I. (2011). Distribution of the concentration of heavy metals associated with the sediment particles accumulated on road surfaces. *Environmental Technology*, 32(9-10), 997-1008.

12. Los metales pesados dentro y fuera de las casas en la Ciudad de México durante la pandemia COVID-19

Francisco Bautista
Anahí Aguilera
Ángeles Gallegos
Víctor Luna
Luciano Hernández
Margarita Gutiérrez
Daniel Amaro
Avtandil Gogichaishvili
Patricia Quintana,

Introducción

La Ciudad de México es una de las megalópolis más grandes y más contaminadas del mundo, la contaminación por metales pesados ha sido ampliamente estudiada (Ihl *et al.*, 2015; Delgado *et al.*, 2019; Morales *et al.*, 2020; Aguilera *et al.* 2021; Cejudo *et al.*, 2022a y b), incluso se han generado cuatro umbrales para identificar clases de contaminación por elemento según las concentraciones en el polvo urbano (Aguilera *et al.*, 2021).

Durante la pandemia de COVID-19 se ordenó a las personas que permanecieran en el interior de sus hogares el mayor tiempo posible, disminuyendo la movilidad y las actividades económicas e industriales; empresas, comercios y escuelas cerradas, lo cual propició la disminución de la contaminación de la atmosfera.

El polvo urbano es una mezcla compleja de componentes orgánicos e inorgánicos que provienen de fuentes naturales (rocas, suelos, ceniza de volcanes, incendios forestales) y antrópicas (emisiones industriales, vehicular y domésticas, desgaste de materiales de construcción) (Aguilera *et al.*, 2021). El polvo urbano del exterior puede entrar en ambientes interiores a través del intercambio de aire o adhiriéndose a las suelas de los zapatos. En el interior de los hogares los

materiales de las casas y las actividades de los residentes pueden generar polvo (Santoyo *et al.*, 2022); por ejemplo, la quema diaria de combustible en la cocina, el aire acondicionado, las pinturas, el encendido de cigarrillos y la antigüedad de la construcción (Dingle *et al.*, 2021).

El polvo urbano contiene metales pesados que pueden ser persistentes y bioacumulativos. El polvo urbano puede ingresar al cuerpo humano por ingestión, inhalación y por contacto dérmico. En estudios de laboratorio con cultivos de tejido de cerebro, corazón e hígado se ha probado que el polvo urbano de la Ciudad de México es tóxico (oxidante, citotóxico e inflamatorio), incluso más que otros polvos urbanos (Hammond *et al.*, 2022).

El objetivo esta investigación fue evaluar la contaminación por metales pesados en el polvo urbano del exterior e interior de las casas de la Ciudad de México.

El diagnóstico

El Pb, Cu y Zn son los metales pesados con valores más altos, son aquellos a los que debe dárseles seguimiento. Los resultados indican que en todos los casos y para todos los metales medidos la contaminación es más alta dentro que fuera de las casas (Figura 12.1).

De manera general puede decirse que la mayoría de los polvos de las casas están contaminadas con metales pesados, muy pocas muestras de polvo no lo están (factor de contaminación menor que 1). Considerando los valores medios de los metales pesados puede decirse que la contaminación va de moderada a considerable, con casos aislados de alta contaminación.

La población que se debe alertar es la que habita en las casas de los sitios 4, 5, 11, 12, 13, 14, 17, 26, 27, 28, 29 y 30. Hacia el norte (sitio 13) y el noreste (sitio 5), el Zn fue el metal pesado con mayor valor de factor de contaminación, seguido por el Cu y el Pb. Ambos puntos se ubican en la zona de mayor actividad industrial. En el centro de la Ciudad de México, sitios 11, 4 y 29, los metales con mayores factores de contaminación siguen la secuencia $Zn > Pb = Cu$. Al sur de la Ciudad de México, los sitios 26, 27, 28 y 30, los metales con mayores factores de contaminación siguen la secuencia $Zn > Pb > Cu$. Al oriente de la Ciudad de México, los sitios 12, 17 y 14 tienen los metales con mayores factores de contaminación: Cu, Zn y Pb. En el sitio 18, ubicado al oeste de la ciudad, el Pb fue el metal pesado que presentó el mayor valor del factor de contaminación, por encima del Zn y Cu.

Los sitios con valores altos del factor de contaminación al exterior de las casas son: al norte 13, 5, 34 y 16, al centro 37 y 4, al sur 30, 31, 32, 33, al este 12 y 22, y al oeste 9, 28 y 6. En el sitio 16 al norte de la ciudad el Pb tuvo un valor de factor de contaminación mayor casi igual al Zn, quizás por estar ubicado en la zona industrial (Figura 12.1).

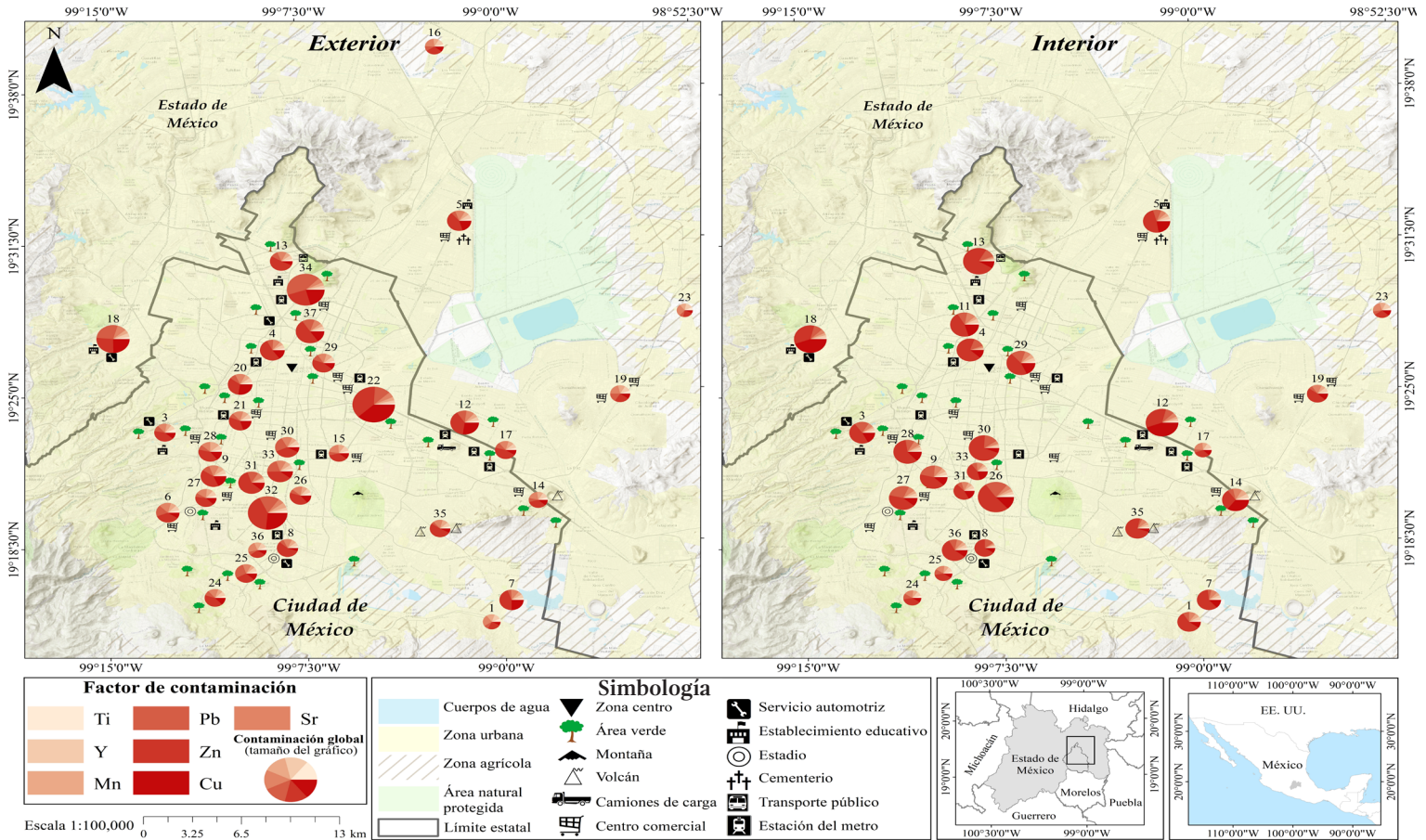


Figura 12.1 Factores de contaminación al interior y exterior de las casas (Aguilera *et al.*, 2024).

Solo en un caso y para el Pb, el valor del índice de riesgo a la salud superó el valor de 1, es decir, superó el umbral para la clase “acción inmediata” en la que se recomienda una limpieza profunda e inmediata de la vivienda, identificación y eliminación inmediata de las fuentes de polvo, así como limpieza frecuente en el exterior. Valores entre 0.1 y 1.0 del índice de riesgo a la salud indican que los niños pueden desarrollar dolencias por exposición a Pb, Mn y Fe. El Pb fue el metal pesado de mayor riesgo por exposición en interiores, mientras que el riesgo a la salud por la exposición a Fe y Mn fue mayor en exteriores (Figura 12.2).

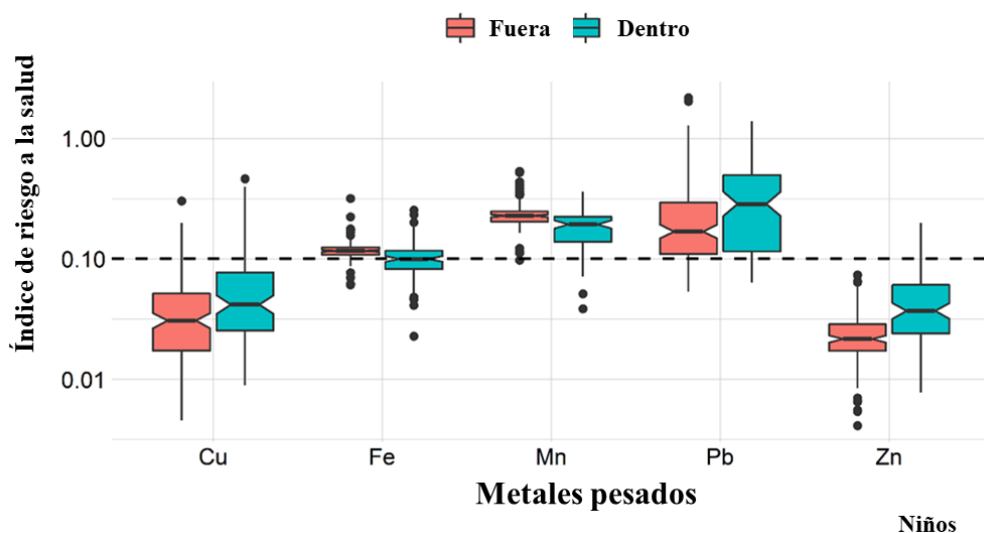


Figura 12.2. Índice de riesgo a la salud en niños dentro y fuera de las casas (Aguilera *et al.*, 2024).

Pb, Mn y Fe se encuentran en la clase de “alerta”, donde se recomienda mejorar la forma y frecuencia de la limpieza, así como la identificación y eliminación de las fuentes de metales pesados dentro y fuera de las casas.

La principal ruta de exposición para todos los metales fue la ingestión, solo en el caso del Fe, tanto la ingestión como la exposición respiratoria fueron las rutas de ingreso al cuerpo más importantes.

El diagnóstico por ciudadano participante

A cada participante en el estudio se le hizo llegar un diagnóstico para que tomara acciones de acuerdo con los resultados. Para facilitar la interpretación se utilizaron clases con colores, de la siguiente manera:

- » **Acción inmediata:** limpieza profunda e inmediata de la vivienda, identificación y eliminación inmediata de las fuentes de polvo, limpieza frecuente en el exterior.
- » **Alerta:** mejorar la forma y frecuencia de la limpieza de la casa, identificación y eliminación de las fuentes.
- » **Atención:** estar al tanto de la cantidad de polvo generada y de las fuentes generadoras.
- » **Sin problema:** continuar con la limpieza frecuente en el hogar.

Elementos	Tipo/Casa	Niños	Adultos
Cu	Fuera	1.77E-02	1.91E-03
	Dentro	3.11E-02	3.34E-03
Zr	Fuera	6.71E-04	1.52E-04
	Dentro	6.60E-04	1.49E-04
Mn	Fuera	1.63E-01	2.11E-02
	Dentro	1.22E-01	1.58E-02
Ni	Fuera	5.86E-02	6.30E-03
	Dentro	2.34E-02	2.52E-03
Pb	Fuera	1.95E+00	1.21E+00
	Dentro	1.53E-01	1.65E-02
Zn	Fuera	4.29E-02	4.62E-03
	Dentro	4.49E-02	4.84E-03
		Riesgo carcinogénico	
Ni	Fuera	8.77E-08	
	Dentro	3.50E-08	
Pb	Fuera	3.05E-09	
	Dentro	2.39E-09	
Acción inmediata	Alerta	Atención	Sin problema

Figura 12.3. Ejemplo de diagnóstico entregado a los ciudadanos.

Como el estudio se realizó principalmente con estudiantes universitarios, muchos de ellos ya no se localizaron al término del estudio. Los pocos casos de participantes en el estudio que sí fueron localizados por ser profesores o empleados universitarios recibieron los reportes como el de la figura 14.3 con una explicación sobre los objetivos, los métodos utilizados y los resultados obtenidos, con la finalidad de que cada uno de ellos supiera qué hacer en cada caso.

Referencias

- Aguilera, A., Bautista, F., Goguitchaichvili, A. y Garcia-Oliva, F. (2021). Health risk of heavy metals in street dust. *Frontiers in Bioscience* (Landmark Edition), 26(9), 327-345. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/33049672>
- Aguilera, A., Bautista, F., Gutiérrez-Ruiz, M., Cenicerós-Gómez, A. E., Cejudo, R. y Goguitchaichvili, A. (2021). Heavy metal pollution of street dust in the largest city of Mexico, sources and health risk assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(4), 193. doi: 10.1007/s10661-021-08993-4
- Cejudo, R., Bautista, F., Goguitchaichvili, A. y Cervantes-Solano, M.A. (2022a). Parámetros magnéticos y concentración de metales pesados en polvo urbano de la Ciudad de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 74(1), A060821.
- Cejudo, F. R., Goguitchaichvili, A., Bautista, F., Cervantes-Solano, M.A, Mendiola, F., Cortés, J. L., Morales, J. J. y Pelcastre, J. P. (2022b). El polvo urbano de las vialidades de la ciudad de México: un análisis espacialmente lineal de los elementos potencialmente tóxicos, propiedades magnéticas y tamaño de partículas. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 38, 351-371.
- Delgado, C., Bautista, F., Gogichaishvili, A., Cortés, J. L., Quintana, P., Aguilar, D. y Cejudo, R. (2019). Identificación de las zonas contaminadas con metales pesados en el polvo urbano de la Ciudad de México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 35(1), 81-100. doi: 10.20937/RICA.2019.35.01.06
- Dingle, J. H., Kohl, L., Khan, N., Meng, M., Shi, Y. A., Pedroza-Brambila, M., Chow, C. W. y Chan, A. W. H. (2021). Sources and composition of metals in indoor house dust in a mid-size Canadian city. *Environmental Pollution*, 289. doi: 10.1016/j.envpol.2021.117867
- Hammond, J., Maher, B.A., Gonet, T., Bautista, F. y Allsop, D. 2022. Oxidative Stress, Cytotoxic and Inflammatory Effects of Urban Ultrafine Road-Deposited Dust from the UK and Mexico in Human Epithelial Lung (Calu-3) Cells. *Antioxidants*, 11, 1814.
- Ihl, T., Bautista, F., Cejudo, R., Delgado, C., Quintana, P., Aguilar, D. y Goguichaishvili, A. (2015). Concentration of toxic elements in topsoils of the Metropolitan

- area of Mexico City: A spatial analysis using Ordinary Kriging and Indicator Kriging. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 31(1), 47-62.
- Morales, J., Aguilera, A., Bautista, F.* Cejudo, R., Goguitchaichvili A., Hernández-Bernal, M.S. 2020. Heavy metal content estimation in the Mexico City Street dust: an inter-method comparison and Pb levels assessment during the last decade. *SN Applied Sciences*. 2: 1841
- Santoyo-Martínez, M., Aguilera, A., Gallegos, Á., Puente, C., Goguitchaichvili, A. y Bautista, F. (2022). Pollution Levels and Potential Health Risks of Potentially Toxic Elements in Indoor and Outdoor Dust during the COVID-19 Era in Gómez Palacios City, Mexico. *Land*, 12(1), 29. <https://doi.org/10.3390/land12010029>.

13. El polvo urbano de Chetumal, Quintana Roo, y su contenido de metales pesados

Francisco Bautista
José Gonzalo Zapata
David J. Palma-López
Oscar Frausto
Avtandil Gogichaishvili

Introducción

La ciudad de Chetumal es la capital del estado de Quintana Roo, se ubica al sureste de México, cuenta con 169,028 habitantes y un parque vehicular cercano a los 31,000 (INEGI, 2023). El estado y su capital tienen al turismo como actividad principal, con una industria muy escasa (INEGI, 2020). El suelo es del grupo Leptosol sobre piedra caliza, es un ambiente típicamente de karst reciente (Bautista *et al.*, 2011).

No hay diagnósticos previos de la contaminación por metales pesados en el polvo urbano de la ciudad de Chetumal.

El diagnóstico

Las concentraciones de metales pesados en el polvo urbano solo fueron altas en algunos puntos de la ciudad, particularmente en el sur, como puede verse en el mapa de la carga contaminante (Figura 13.1). Como era de esperarse, la zona con edificios gubernamentales (centro administrativo) contiene la mayor cantidad de polvo, debido a la presencia de vías de tráfico de alta densidad que se dirigen al centro. La ciudad de Chetumal tiene problemas de contaminación con

Cu, Cr y Pb en el sur, lugar donde se encuentra la zona más contaminada (Zapata-Carbonell *et al.*, 2019).

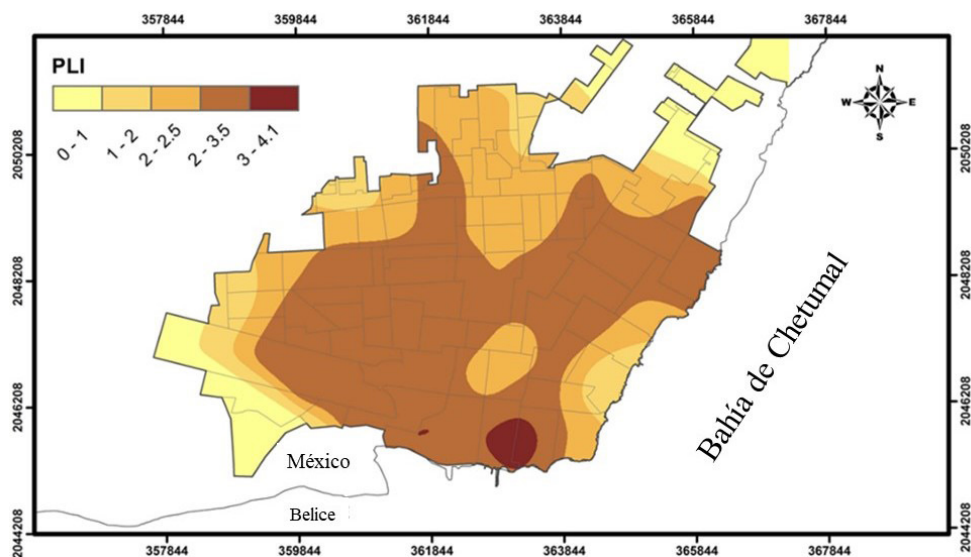


Figura 13.1. Mapa del índice de carga contaminante o PLI en la ciudad de Chetumal (Zapata-Carbonell *et al.*, 2019).

La ciudad de Chetumal contiene una gran cantidad de polvo por metro cuadrado. Las mayores cantidades de polvo se encontraron en la zona central de la ciudad, la cantidad de polvo va de 80 hasta 820 g/m². Esto hace suponer que la población se encuentra expuesta de manera crónica al polvo urbano, tan tóxicas son las altas concentraciones de metales pesados como las altas cantidades de polvo (Cakmak *et al.*, 2014).

Si se considera que la contaminación ambiental “es la presencia en el medio ambiente de cualquier agente en lugares, formas y concentraciones que pueden ser nocivos para la salud, seguridad o bienestar de la población” (Cortés *et al.*, 2017), entonces, en este estudio se identificaron agentes nocivos, concentraciones, cantidades y lugares contaminados.

Los valores del factor de contaminación de los metales estudiados revelaron que hay sitios especialmente contaminados con altas concentraciones de Cr, Cu y Pb, que se detectaron con los valores máximos del índice de carga contaminante (PLI), por esta razón, los valores promedio son más altos que las medianas, lo cual se puede interpretar como poblaciones con valores extremos producto de la contaminación.

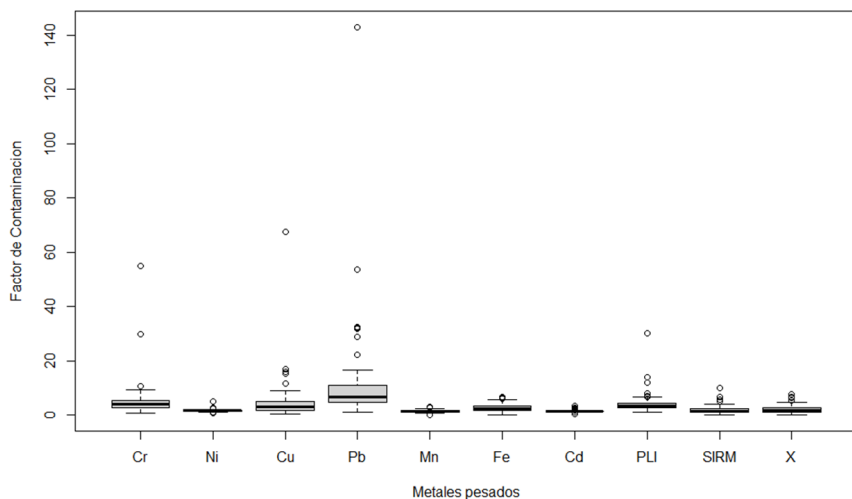


Figura 13.2. El factor de contaminación de algunos metales pesados.

Observando los valores de la mediana identificamos que la ciudad de Chetumal se encuentra contaminada con Cr, Cu, Pb, Fe mientras que la contaminación es menor con Ni, Mn y Cd.

La ciudad de Chetumal es una de las capitales de estado más pequeñas, es básicamente turística y de servicios (universidades, museos, parques, aeropuerto, puerto, servicios gubernamentales, etc.). Entonces, la contaminación se deriva de las actividades de servicios y del uso de los automóviles. En la terminal portuaria se alcanzaron los valores de PLI más altos, por lo que se sugiere que parte de la contaminación de las embarcaciones está en el polvo urbano. En los sitios con valores de PLI hasta 3 es muy probable que encuentren consecuencias para la salud humana a medio y largo plazo (Zapata-Carbonell *et al.*, 2019).

Recomendaciones

La principal recomendación para las autoridades de esta ciudad es la limpieza periódica de las calles como se hace en otras ciudades del mundo, limpieza diaria y a fondo. Otras recomendaciones son la instrumentación de un sistema de verificación vehicular que ayude a la disminución de las emisiones de gases; un mejoramiento del sistema público de transporte con vehículos modernos; el mantenimiento de la infraestructura urbana debe mejorarse; un mejoramiento del sistema de recolección de basura; vigilancia para que la gente no queme la hojarasca; vigilancia para que la gente limpie las aceras y bardas de sus casas.

La población debe de abstenerse de realizar quemas de basura y hojarasca en las calles. Los sitios en los cuales se identificaron altas concentraciones especialmente de Cu, Cr y Pb deben atenderse de inmediato y deben instrumentarse medidas de seguimiento de la contaminación allí, dado su alto riesgo de daño a la salud de la población.

En las ciudades muy sucias y polvosas como Chetumal la gente debe cambiarse los zapatos en las entradas de las casas, esta práctica se realiza en muchas ciudades del mundo, tanto en oriente como en occidente, con la finalidad de no introducir contaminantes a los hogares.

Se recomienda instrumentar un plan de educación de la población infantil y adolescente sobre las afectaciones a la salud derivadas de la contaminación, así como instrumentar una campaña para disminuir la contaminación ambiental y sobre la necesidad de vivir en ambientes sanos.

Referencias

- Bautista, F., Palacio, G., Quintana, P. y Zinck, J. A. (2011). Spatial distribution and development of soils in tropical karst areas from the Peninsula of Yucatán, Mexico. *Geomorphology*, 135(3-4), 308-321.
- Cakmak, S., Dales, R., Kauri, L. M., Mahmud, M., Van Ryswyk, K., Vanos, J., Liu, L., Kumarathasan, P., Thomson, E., Vincent, R. y Weichenthal, S. (2014). Metal composition of fine particulate air pollution and acute changes in cardio respiratory physiology. *Environmental Pollution*, 189, 208-214.
- Cortés, J. L., Bautista, F., Delgado, C., Quintana, P., Aguilar, D., García, A., Figueroa, C. y Gogichaishvili, A. (2017). Distribución espacial de los metales pesados en polvos urbanos de la ciudad de Ensenada, Baja California, México. *Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente*, 23(1), 47-60.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI). (2020). *Presentación de Resultados Quintana Roo*. Recuperado el 23 de enero de 2024. https://www.inegi.org.mx/contenidos/programas/ccpv/2020/doc/cpv2020_pres_res_qroo.pdf
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI). (2023). *Parque vehicular*. Recuperado el 23 de enero de 2024. <https://www.inegi.org.mx/temas/vehiculos/#tabulados>
- Zapata-Carbonell, J. G., Bautista, F., Rendón-von Osten, J., Lagunes-Espinoza, L. C., Palma-López, D., Cejudo, R., Goguitchaichvili, A. y Frausto, O. (2019). Geochemical characterization and spatial distribution of heavy metals from urban dust in Chetumal, Mexico. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 20(3), 1-9. doi: 10.22201/fi.25940732e.2019.20n3.027

14. Los metales pesados dentro y fuera de las casas en Gómez Palacio, Durango

Miguel Santoyo-Martínez
Anahí Aguilera
Ángeles Gallegos
Cristo Puente
Avtandil Gogichaishvili
Francisco Bautista

Introducción

En los últimos años se han realizado diversos estudios del polvo acumulado en el interior de las viviendas, proveniente, en gran medida del polvo urbano del exterior, así como de la quema diaria de combustible en la cocina, el aire acondicionado, pinturas, el encendido de cigarrillos y la edad de la construcción (Chen *et al.*, 2018; Yadav *et al.*, 2019; Zhao *et al.*, 2020). Este polvo en el interior de las viviendas puede llegar a ser una vía importante de exposición a contaminantes, entre ellos los metales pesados (MP), debido a que el tiempo de exposición en la población es mayor que en exteriores. Los niños presentan mayor riesgo de contacto que los adultos, ya que tienen mayor interacción con las superficies (Eqani *et al.*, 2016, Jadoon *et al.*, 2018).

La pandemia de COVID-19 provocó una disminución de las actividades al aire libre, pero un aumento al interior de las casas. Este cambio en la intensidad del uso del suelo ha provocado cambios en los patrones de contaminación.

Estudios han evidenciado que la ingestión oral es la principal vía de exposición en los hogares (Yoshinaga *et al.*, 2014; Mohmand *et al.*, 2015; Olujimi *et al.*, 2015, Marcotte *et al.*, 2017), el polvo urbano ingerido llega al tracto gastrointestinal donde los MP se disuelven parcialmente y son transportados por el sistema circulatorio para finalmente acumularse en los tejidos y órganos del cuerpo humano (Butte y Heinzow, 2002; Cheng *et al.*, 2018).

La presencia de metales pesados en el polvo urbano ha ganado interés en los últimos años, debido al riesgo potencial a la salud humana. La mayor persistencia de MP en el polvo urbano la presentan el arsénico, cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo, y zinc, los cuales tienden a bioacumularse en los organismos, teniendo efectos nocivos a la salud de población (Hull *et al.*, 2007; Ibáñez *et al.*, 2010).

Gómez Palacio, Durango, es una de las ciudades más pobladas de México. Está ubicada en el norte del país y presenta un alto nivel de contaminación, principalmente en las zonas urbanas; se desconoce el grado de contaminación por elementos que puedan causar daños a la salud de la población, por ejemplo, daño genético, con la posibilidad de generar cáncer en diferentes órganos; así como enfermedades respiratorias y cardiovasculares (Mohmand *et al.*, 2015; Son *et al.*, 2018).

El objetivo de este trabajo fue evaluar la contaminación provocada por metales pesados en el polvo urbano en interiores y exteriores debido a los cambios de uso de suelo durante la pandemia.

El diagnóstico

El Cu, Pb y Zn presentaron concentraciones más altas en el interior que en el exterior, probablemente debido a factores domésticos, como la antigüedad de las casas y la pintura de las paredes. El Zn presentó el nivel de contaminación más alto entre todos los metales, en exteriores e interiores; espacialmente, en los sitios muestreados en el noroeste, cercanos a áreas agrícolas. El Pb tuvo un nivel de contaminación moderado en la mayoría de las muestras (60 %), pero algunas muestras mostraron una alta contaminación por Pb (Figura 14.1).

El riesgo para la salud se consideró dentro de los niveles aceptables para el Cu, Fe, Ni, Pb y Zn. Sin embargo, el Mn merece atención porque el promedio de las muestras superó ligeramente los límites de seguridad para niños de la agencia norteamericana de protección ambiental (USEPA, 2001). Se debe tener presente que los niños corren un mayor riesgo en comparación con los adultos.

Los ambientes interiores necesitan ser mejor analizados porque se demostró que representan un mayor riesgo para la población que los exteriores debido a la contaminación por metales pesados como Zn, Cu y Pb. La pandemia afectó la intensidad del uso del suelo; en este estudio se informa un efecto aparente de la pandemia en la cantidad y el tipo de metales pesados en interiores y exteriores.

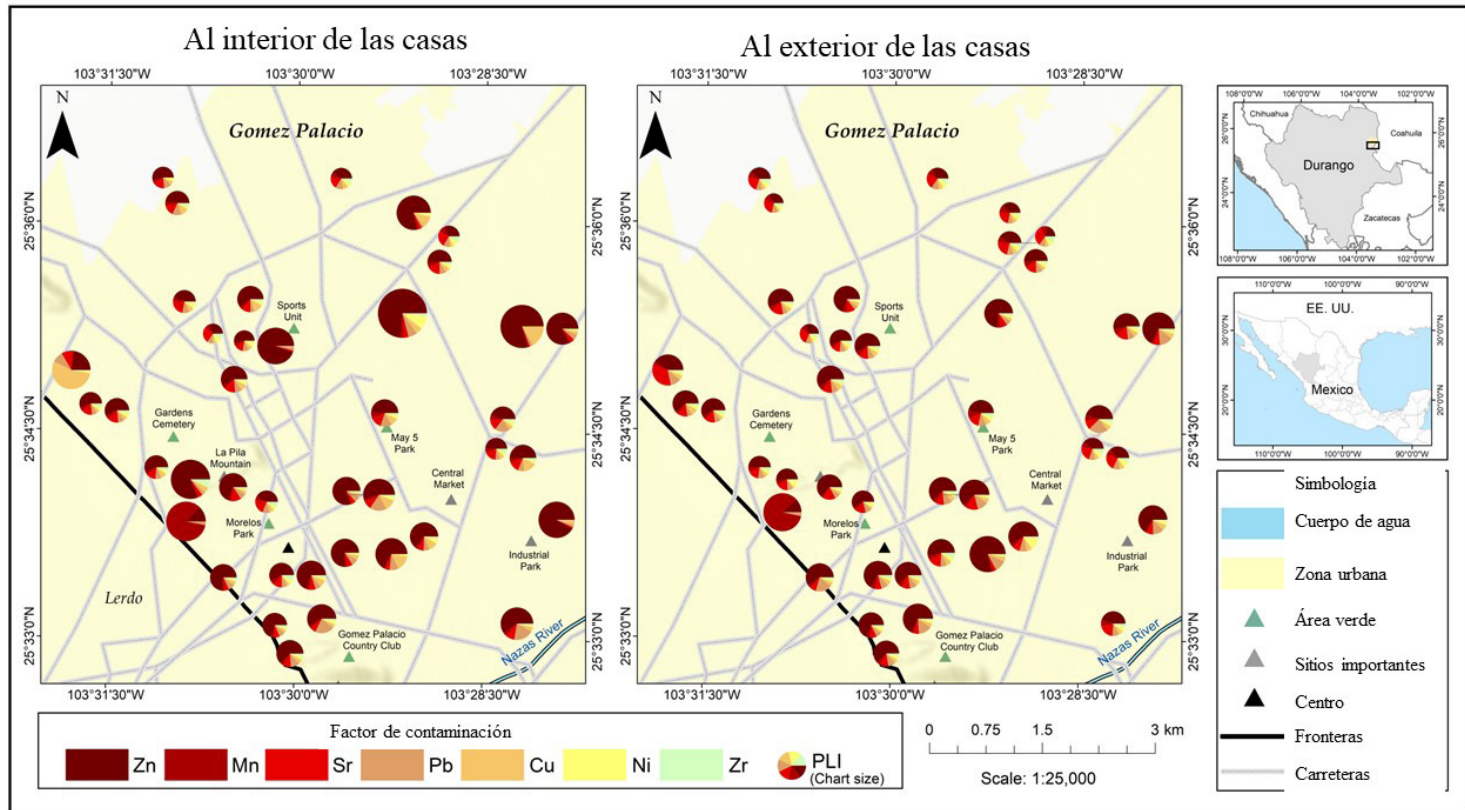


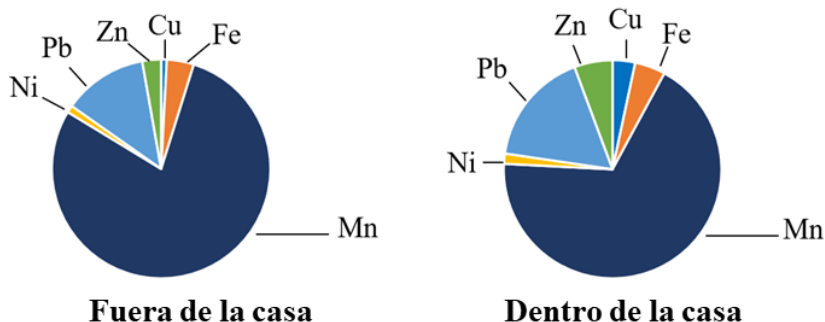
Figura 14.1 Factores de contaminación al interior y exterior de las casas.

Recomendaciones

De acuerdo con los niveles de contaminación, el Zn presentó una contaminación alta en muestras del exterior y del interior de las viviendas. Algunas muestras tuvieron una elevada contaminación por Pb, lo que se debe de tener en consideración, ya que la exposición crónica a este elemento desencadena graves problemas de salud, siendo los niños quienes presentan un mayor riesgo ya que están en contacto directo con las diferentes superficies de la casa.

Los resultados revelaron que los niños tienen un riesgo más alto en comparación con los adultos en términos de riesgos no cancerosos y de cáncer (Figura 14.2). El índice de riesgo a la salud indicó niveles aceptables derivados de Ni y Pb.

Niños



Adultos

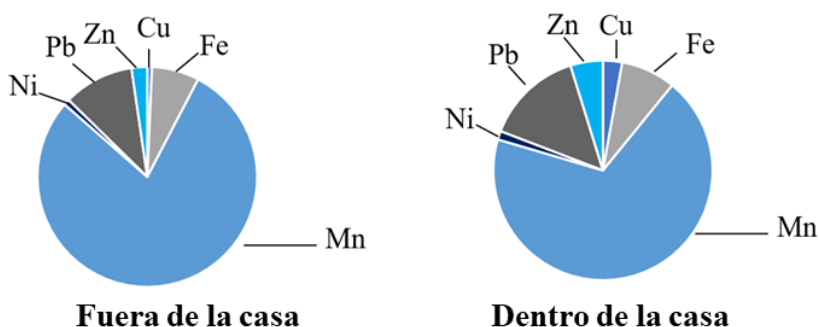


Figura 14.2. Índice de riesgo a la salud.

Los ambientes al interior de las casas requieren ser analizados en profundidad porque representan un mayor riesgo para la salud de los niños que los exteriores para la población, principalmente se debe poner atención a las concentraciones

de Zn, Cu y Pb. Es fundamental determinar si el polvo al interior de las casas se genera allí o proviene del exterior.

Para el monitoreo de la contaminación por metales pesados se plantea la sugerencia de utilizar los valores umbrales del cuadro 14.1, donde se ha establecido el valor de fondo, un nivel de investigación sugerido, un nivel de investigación obligatorio y una concentración denominada de nivel de intervención inmediata por parte de las autoridades locales.

Cuadro 14.1. Propuesta de valores umbrales de contaminación para ser usados como concentraciones de referencia (mg/kg) de metales pesados en polvo urbano en la ciudad de Gómez Palacio

Elemento	Valor de fondo	Nivel de investigación sugerido	Nivel de investigación obligatorio	Nivel de intervención
Mn	295.0	295-816	816-1324	>1324
Zn	204	204-611	611-1207	>1207
Cu	18	18-48	48-95	>95
Ni	17	17-50	50-98	>98
Pb	23	23-67	67-131	>131
Fe	14,419	14,992-36,003	36,003-82,342	>82,348
Ti	2008	2008-5759	5759-7852	>7852
Sr	297	297-863	863-1434	>1434
Rb	62	62-144	144-153	>153
Y	26	26-70	70-146	>146
Zr	60	60-140	140-355	>355

Agradecimientos

Esta investigación fue financiada por la beca DGAPA Universidad Nacional Autónoma de México número IN208621 y el proyecto SEP-CONAHCYT 283135.

Referencias

Butte, W. y Heinzow, B. (2002). Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 175(1), 1.

- Chen, G., Wang, Y., Li, S., Cao, W., Ren, H., Knibbs, L. D. y Guo, Y. (2018). Spatiotemporal patterns of PM10 concentrations over China during 2005-2016: a satellite-based estimation using the random forests approach. *Environmental pollution*, 242, 605-613. doi: 10.1016/j.envpol.2018.07.012
- Eqani, S. A. M. A. S., Kanwal, A., Bhowmik, A. K., Sohail, M., Ullah, R., Ali, S. M., Alamdar, A., Ali, N., Fasola, M. y Shen, H. (2016). Spatial distribution of dust-bound trace elements in Pakistan and their implications for human exposure. *Environmental Pollution*, 213, 213-222. doi: 10.1016/j.envpol.2016.02.017
- Hull, R., Barbu, C.-H., Allen-Gil, S. y Borysova, O. (2007). *Strategies to Enhance Environmental Security in Transition Countries*. Springer Dordrecht.
- Ibanez, Y., Le Bot, B. y Glorennec, P. (2010). House-dust metal content and bioaccessibility: a review. *European journal of mineralogy*, 22(5), 629-637. doi: 10.1127/0935-1221/2010/0022-2010
- Jadoon, W. A., Khpalwak, W., Chidya, R. C. G., Abdel-Dayem, S. M. M. A., Takeda, K., Makhdoom, M. A. y Sakugawa, H. (2018). Evaluation of levels, sources and health hazards of road-dust associated toxic metals in Jalalabad and Kabul cities, Afghanistan. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 74(1), 32-45. doi: 10.1007/s00244-017-0475-9
- Marcotte, S., Estel, L., Minchin, S., Leboucher, S. y Le Meur, S. (2017). Monitoring of lead, arsenic and mercury in the indoor air and settled dust in the Natural History Museum of Rouen (France). *Atmospheric Pollution Research*, 8(3), 483-489. doi: 10.1016/j.apr.2016.12.002
- Mohmand, J., Eqani, S. A. M. A. S., Fasola, M., Alamdar, A., Mustafa, I., Ali, N., Liu, L., Peng, S. y Shen, H. (2015). Human exposure to toxic metals via contaminated dust: bioaccumulation trends and their potential risk estimation. *Chemosphere*, 132, 142-151. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.03.004
- Olujimi, O., Steiner, O. y Goessler, W. (2015). Pollution indexing and health risk assessments of trace elements in indoor dusts from classrooms, living rooms and offices in Ogun State, Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*, 101, 396-404. doi: 10.1016/j.jafrearsci.2014.10.007
- Son, Y., Osornio-Vargas, Á. R., O'Neill, M. S., Hystad, P., Texcalac-Sangrador, J. L., Ohman-Strickland, P., Meng, Q. y Schwander, S. (2018). Land use regression models to assess air pollution exposure in Mexico City using finer spatial and temporal input parameters. *Science of the Total Environment*, 639, 40-48. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.144
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). (2001). *Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume III - Part A, Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment*. Office of Emergency and Remedial Response-U.S. Environmental Protection Agency. http://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/rags3adt_complete.pdf

- Yadav, I. C., Devi, N. L., Singh, V. K., Li, J. y Zhang, G. (2019). Spatial distribution, source analysis, and health risk assessment of heavy metals contamination in house dust and surface soil from four major cities of Nepal. *Chemosphere*, 218, 1100-1113. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.202
- Yoshinaga, J., Yamasaki, K., Yonemura, A., Ishibashi, Y., Kaido, T., Mizuno, K. y Tanaka, A. (2014). Lead and other elements in house dust of Japanese residences – Source of lead and health risks due to metal exposure. *Environmental Pollution*, 189, 223-228. doi : 10.1016/j.envpol.2014.03.003
- Zhao, X., Li, Z., Tao, Y., Wang, D., Huang, J., Qiao, F., Lei, L. y Xing, Q. (2020). Distribution characteristics, source appointment, and health risk assessment of Cd exposure via household dust in six cities of China. *Building and Environment*, 172, 106728. doi: 10.1016/j.buildenv.2020.106728

Aviso Legal

Catalogación en la publicación UNAM. Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales de Información

Nombres: Bautista Zúñiga, Francisco, editor. | Gogichaishvili, Avtandil, editor.

Título: Los metales pesados en ambientes urbanos : herramientas para el diagnóstico y estudios de caso en ciudades mexicanas / Francisco Bautista y Avtandil Gogichaishvili, coordinadores.

Descripción: Primera edición electrónica en formato PDF. | Morelia, Michoacán : Universidad Nacional Autónoma de México, Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia, 2024. | "... Programa UNAM-PAPIIT, clave del proyecto: IN208621. "La contaminación por metales pesados en el polvo urbano dentro y fuera de las casas en 10 ciudades antes, durante y después de la COVID-19: fuentes y rutas de ingreso al cuerpo humano"--Página legal.

Identificadores: LIBRUNAM 2252545 (libro electrónico) | ISBN (libro electrónico): 978-607-30-9921-9

Temas: Metales pesados -- Aspectos ambientales -- Análisis. | Metales pesados -- Estudio de casos -- México. | Contaminación -- Aspectos ambientales -- Análisis. | Contaminación de suelos -- Análisis. | Plantas -- Efecto de la contaminación -- Análisis. | Salud e higiene -- Aspectos ambientales.

Clasificación: LCC TD196.M4 (libro electrónico) | DDC 628.52—dc23

Los metales pesados en ambientes urbanos: Herramientas para el diagnóstico y estudios de caso en ciudades mexicanas de Francisco Bautista y Avtandil Gogichaishvili (coordinadores/autores).

La edición electrónica de un ejemplar (25 Mb) fue preparada por el Área Editorial de la ENES, Unidad Morelia. Se utilizó en su composición la familia de fuentes Gandhi Serif.

Coordinación editorial a cargo de Cecilia López Ridaura, Eduardo González Palacios, Evelyn Tiamat Vázquez Priego, José Carlos Reyes Jerónimo, Emanuel Moreno Muñoz y Víctor Guillermo Espinosa Maya.

Su diseño y formación fue realizado por Eduardo González Palacios.

Ilustraciones: Gustavo Borboa.

ISBN: 978-607-30-9921-9

Primera edición electrónica en formato PDF: diciembre de 2024

D. R. © 2024. Universidad Nacional Autónoma de México.

Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, C. P. 04510, Ciudad de México.

Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia

Antigua Carretera a Pátzcuaro 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta,

C. P. 58190, Morelia, Michoacán.

Investigación realizada gracias al Programa UNAM-PAPIIT, clave del proyecto: IN208621. "La contaminación por metales pesados en el polvo urbano dentro y fuera de las casas en 10 ciudades antes, durante y después de la COVID-19: fuentes y rutas de ingreso al cuerpo humano".

Los contenidos de esta obra fueron analizados con un software de similitudes y fueron evaluados por un proceso de arbitraje doble ciego antes de ser aprobados para su publicación por el Comité Editorial de la Escuela Nacional de Estudios Superiores, unidad Morelia de la UNAM, por lo que cumplen plenamente con los estándares científicos de integridad académica.

Esta edición y sus características son propiedad de la Universidad Nacional Autónoma de México. Prohibida su reproducción parcial o total por cualquier medio sin autorización escrita del titular de los derechos patrimoniales.

Hecho en México.



La presente obra contiene catorce capítulos; el primero es la introducción al tema de la contaminación, el segundo capítulo trata sobre los daños a la salud por metales pesados. Continúan seis capítulos que versan acerca de los métodos para la detección de metales pesado en los ambientes urbanos. El **Laboratorio Universitario de Geofísica Ambiental (LUGA)** diseñó y mejoró las técnicas de diagnóstico de la contaminación por metales pesados con base en el color de la muestra y en el aumento de la señal magnética. Ambas técnicas son rápidas y de bajo costo, por lo que pueden ser utilizadas en el monitoreo de la contaminación en ciudades.

La obra cuenta con seis capítulos cortos sobre diagnósticos realizados en la Ciudad de México, Chetumal y Gómez-Palacio en Coahuila.