

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EVALUACIÓN DE LOS NIVELES Y FUENTES DE ELEMENTOS TRAZA EN PARTÍCULAS SUSPENDIDAS EN EL ÁREA INDUSTRIAL DE LÁZARO CÁRDENAS, MICHOACÁN Y PETACALCO, GUERRERO

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE **INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

MARIO EDUARDO HERRERA HERNÁNDEZ



MÉXICO, D.F

2012



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor. Jurado Asignado:

Presidente: Vocal: Secretario: 1er. suplente: 2do. Suplente Profesores María Rafaela Gutiérrez Lara José Agustín García Reynoso Ricardo Torres Jardón Landy Irene Ramírez Burgos Alfonso Durán Moreno

Sitio en donde se desarrollo el tema:

Departamento de Fisicoquímica Atmosférica Centro de Ciencias de la Atmósfera Ciudad Universitaria Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema

Dr. Ricardo Torres Jardón

Sustentante

Mario Eduardo Herrera Hernández

AGRADECIMINETOS

A la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México por ser la casa de estudios en donde realice mi formación académica.

Al **Centro de Cíencías de la Atmósfera** de la UNAM por abrirme sus puertas a este proyecto.

Al **Dr. Rícardo Torres Jardón**, por todo su apoyo y tiempo dedicado a la dirección de este trabajo.

A la M. en I. María Rafaela Gutíérrez Lara y al Dr. Agustín García Reynoso por su tiempo y disposición para revisar y hacer correcciones a este trabajo.

A **ICA Fluor** por brindarme la oportunidad de iniciar mi vida profesional y apoyarme en todo momento para la finalización de esta meta.

DEDICATORIAS

A mís padres Marío Herrera Tínajero y Nereída Guadalupe Hernández Bautísta por todo el apoyo, por educarme con su ejemplo ya que sín ellos no sería quíen soy.

A mí hermana **Carolína Herrera Hernández**, que a pesar de nuestras díferencías síempre estuvímos el uno para el otro.

A **Móníca Solano** por empujarme a ser mejor cada día, espero algún día poder pagarte todo lo que has hecho por mí.

A mís **abuelos, tías y tíos** por todo su amor y ayuda, le sígo "echando ganítas".

A todos mís **prímos** espero que esta tesís sea un ejemplo para ustedes y se esfuercen síempre para lograr sus metas.

A mís amigos no los nombro, ya que no me perdonaría excluír a alguno, que a pesar de que son tantos todos han estado en mís días felíces y en los trístes.

A todos ustedes.

GRACIAS

Índice

1	Intro	oduc	ción	1
	1.1	Ant	ecedentes	2
	1.2	Imp	ortancia de las Partículas suspendidas como contaminantes del aire	3
	1.3	Obj	etivo	6
2	Mar	co te	eórico	7
	2.1	Med	canismos de formación y composición de las PST	7
	2.2	Des	cripción de los procesos industriales	10
	2.2.	1	SADCOM de Occidente Lázaro Cárdenas	10
	2.2.	2	Arcelor-Mittal. Las Truchas	23
	2.2.	3	Central Termoeléctrica (CT) Plutarco Elías Calles	29
3	Dise	eño I	Experimental	32
	3.1	Mue	estreo de partículas suspendidas totales	32
	3.2	Aná	ilisis de muestras	34
	3.3	Mét	odos estadísticos	35
	3.4	Med	didas de tendencia central	37
	3.5	Med	didas de dispersión	38
	3.6	Inte	rpolación espacial	38
	3.7	Aná	ilisis de correlación	40
	3.8	Aná	ilisis de conglomerados de datos (cluster)	41
	3.9	Мос	delos de receptores	44
	3.10	Fac	tores de enriquecimiento	44
	3.11	Ros	sas de vientos	45
4	Res	ultad	dos y discusión de resultados	47
	4.1	Esta	adística general	47
	4.2	Esta	acionalidad de las partículas suspendidas totales y elementos traza	58
	4.3	Coe	eficientes de correlación	95
	4.4	Aná	ilisis de conglomerados	99
	4.5	Aná	ilisis de factores de enriquecimiento1	.01
	4.6	Pro	cesos atmosféricos de transporte1	.05
	4.7	Dist	tribución espacial de las concentraciones1	.07

	4.8	Distribución espacial de los factores de enriquecimiento.	113
	4.9	Comparación con otros sitios	117
5	С	Conclusiones	119
6	R	Referencias	121

1 Introducción

El interés por conocer la calidad del aire de una región está ligado a la procuración del bienestar a la salud a la que toda persona tiene derecho. La Ley General del Equilibrio Ecológico y la protección al Ambiente señala que:

1. La calidad del aire debe ser satisfactoria en todos los asentamientos humanos y las regiones del país, y

2. Las emisiones de contaminantes a la atmósfera, sean de fuentes artificiales, fijas o móviles, deben ser reducidas y controladas, para asegurar una calidad del aire satisfactoria para el bienestar de la población y el equilibrio ecológico.

Para cumplir con lo anterior, las autoridades federales y estatales han establecido las normas técnicas ecológicas tanto para definir los niveles recomendados de concentración de los contaminantes en el aire o normas de calidad del aire, como para el establecimiento y operación de los sistemas de monitoreo de calidad del aire.

Una buena calidad del aire se puede definir como el estado de la concentración de los diferentes contaminantes atmosféricos en un periodo de tiempo y lugar determinados, cuyos niveles máximos de concentración se establecen en las normas oficiales mexicanas y que son catalogados por un índice estadístico atendiendo sus efectos en la salud humana ^[1]. El monitoreo atmosférico proporciona valiosa información acerca del estado que guarda el recurso aire en nuestras ciudades y, por lo tanto, constituye una herramienta indispensable en el desarrollo de los Programas de Gestión de la Calidad del Aire que implementen las autoridades ambientales y demás sectores involucrados.

La calidad del aire en una región se establece en términos de los "contaminantes criterio". Los contaminantes criterio son aquellos a los que se les han establecido un límite máximo de concentración en el ambiente, con la finalidad de proteger la salud humana y asegurar el bienestar de la población. Éstos son: el ozono, el monóxido de carbono, el bióxido de azufre, el bióxido de nitrógeno, el plomo, las partículas suspendidas totales y las partículas suspendidas menores a 10 y 2.5 micrómetros.^[1]

El puerto de Lázaro Cárdenas, ubicado al sur del estado de Michoacán en la desembocadura del Río Balsas, alberga todo el puerto industrial, incluyendo pequeña y mediana industria, y otras importantes como fundición, fertilizantes, además de una Página | 1

importante actividad de carga y descarga de productos. Adicionalmente, y justo del otro lado de la desembocadura, en el estado de Guerrero, se ubica una de las plantas termoeléctricas más grandes de México (Petacalco). En años recientes, ha habido una serie de reportes sobre la posible existencia de un problema de calidad del aire en esa región, aunque se ha asociado más a las emisiones de la termoeléctrica que a la industria de Lázaro Cárdenas. Dado que el contaminante común en toda esta industria son las partículas suspendidas, el presente trabajo tuvo como finalidad evaluar si el estado de la calidad del aire por PST es realmente afectado por este conjunto de actividades, además de investigar el posible contribuyente más importante a esta problemática mediante la aplicación de diversas técnicas de identificación de fuentes de emisión utilizando diversos elementos traza.

1.1 Antecedentes

El puerto de Lázaro Cárdenas, es a la fecha, uno de los puertos industriales más importante del país. Está ubicado al sur del estado de Michoacán, justo en la frontera con el estado de Guerrero (Figura 1) y su influencia abarca la parte baja de la desembocadura del Río Balsas y alberga todo el puerto industrial, incluyendo pequeña y mediana industria, y varias industrias grandes tales como (Grupo Empresarial del Bajío - antes FERTIMEX, ARCELOR MITTAL – antes SICARTSA, IMEXA, NKS y PEMEX). A las emisiones de contaminantes de estas industrias hay que sumarles las emisiones cada vez crecientes de ferrocarriles y barcos cargueros en la zona portuaria; y, aunque no dentro de la zona de Lázaro Cárdenas, las de la termoeléctrica de Petacalco. A la fecha, se han realizado algunos estudios de calidad del aire en la región cuyo interés ha sido hacia la influencia de la termoeléctrica en la región, pero no se ha considerado el papel de la industria de Lázaro Cárdenas en la definición de la calidad del aire, en particular con respecto a presencia de partículas suspendidas.^[2] En esta tesis se realiza una evaluación del estado de la calidad del aire por partículas suspendidas totales en esta zona con el fin de generar conocimiento de esta problemática y así apoyar el diseño de estrategias de control para su solución.



Figura 1. Mapa de ubicación de la desembocadura del Río Balsas y de la zona industrial de Lázaro Cárdenas, Michoacán y Petacalco, Guerrero. (Fuente: Google Earth)

1.2 Importancia de las Partículas suspendidas como contaminantes del aire

La contaminación del aire puede definirse como: "la presencia en la atmósfera de uno o más elementos, en cantidad suficiente, de características o permanencia tales que causen efectos indeseables en el ser humano, las plantas, la vida animal o las construcciones y monumentos, o que interfieran con el esparcimiento del ser humano". Estos elementos pueden ser polvos, gases, olores, humos, o vapores tóxicos. De esta forma, para definir el estado de la calidad del aire se requiere de la medición de contaminantes definidos como "criterio" cuyos niveles son comparados con normas de calidad del aire. Estas normas establecen límites máximos permisibles de concentración de contaminantes con el propósito de proteger la salud de la población en general y de los grupos de mayor susceptibilidad.

Las partículas suspendidas son un componente importante en el establecimiento de la calidad del aire de una región y son únicas dentro de los contaminantes atmosféricos debido a su complejidad que radica en su composición química y sus propiedades físicas. Para tener una descripción adecuada de las partículas en la atmósfera y poder inferir su posible origen, y por ende, su control, se requiere conocer parámetros como su concentración, distribución de tamaño, composición química, e incluso morfología. También es necesario conocer como estos parámetros son afectados en la atmósfera por procesos como difusión, dispersión, tipo de masa de aire que lo acarrea, transporte

atmosférico, transformación química, fenómenos de intercambio vertical, mezclado y arrastre dentro de las nubes, y la deposición húmeda y la seca.^[3]

Las partículas suspendidas no constituyen un contaminante único, sino que consisten de una mezcla de muchas subclases de materiales, en la que cada clase contiene un número de diferentes especies químicas. Las partículas se presentan en el aire dentro de rangos de tamaño o modos; un modo de acumulación fino que abarca desde tamaños de submicrones hasta de unas 2.5 micras (1 micra = 1 μ m) y un modo de acumulación grueso que abarca desde poco menos de 1 µm hasta 100 micras. En cada uno de estos modos se da la ocurrencia de grupos específicos de materiales. Por ejemplo, en el modo fino se acumula la gran mayoría de los aerosoles de sulfatos y nitratos formados por mecanismos de química atmosférica a partir de emisiones antropogénicas de bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno, así como otros materiales producto de la combustión en forma de óxidos o sulfatos de níguel, vanadio, bromo, plomo y otros, además de carbón (hollín), mientras que en el modo grueso se encuentra la mayoría de las partículas de origen natural y otros materiales producto de operaciones de molienda, corte, abrasión y/o fricción como sílice, calcio, titanio, aluminio, hierro, sodio y cloro, además de otras contribuciones de origen vegetal y natural (esporas, polen, residuos de insectos, etc.). La forma en que se colecta en una sola muestra tanto el modo grueso como el fino han llevado a que se utilice el término de partículas suspendidas totales (PST).^[11]

Se ha encontrado que algunos metales tóxicos y sus compuestos están relacionados con las partículas, en especial con la fracción fina, lo cual representa un problema muy importante desde el punto de vista de salud pública ya que estas partículas son respirables. Otro problema es que las partículas persisten en la atmósfera y pueden reaccionar químicamente entre ellas o con otros gases contaminantes, además ser transportadas grandes distancias pudiendo alcanzar áreas prístinas del ambiente.^[3]

Para poder interpretar la importancia de las concentraciones de las partículas suspendidas en una zona en particular y en consecuencia establecer estrategias de control y/o prevención de la contaminación por partículas, es necesario saber cuáles son sus fuentes de emisión, las cuales pueden ser naturales o antropogénicas.

Las fuentes naturales incluyen polvo del suelo, aerosol marino, emanaciones biogénicas, emisiones volcánicas y emisiones de incendios o quemas de pastizales. Los elementos traza más comunes asociados a las partículas de polvos son el hierro, manganeso, cadmio, plomo, vanadio, cromo, níquel, cobre, cobalto, mercurio y zinc, variando en abundancia de entre 0.2 µg/g para cadmio a 550 µg/g para manganeso. En general la abundancia de estos elementos en suelo depende del tipo de corteza terrestre presente en la región. Asimismo, la abundancia de un elemento en particular variará dependiendo de su origen. Por ejemplo, el cadmio; mientras que en el agua marina su concentración es de ~ 6 *pg de Cadmio/g de agua marina*, en incendios forestales es de ~ 0.32 µg/g y en emisiones volcánicas se estima en ~ 20 µg/g.^[3]

Las fuentes antropogénicas más importantes incluyen: plantas de producción de energía, fundiciones, incineradores, hornos de hogar abierto y la actividad de transporte. Estas fuentes emiten elementos traza asociados a la materia prima o producto final del proceso involucrado o al tipo de combustible utilizado. Por ejemplo, las plantas termoeléctricas emiten elementos traza similares a los emitidos por algunas las fuentes naturales, incluyendo mercurio, arsénico y antimonio pero en proporciones diferentes. Sin embargo, se ha reportado que muchos de estos elementos se encuentran enriquecidos en la fracción más fina de las partículas en donde los dispositivos de control de partículas no son efectivos para su remoción, haciendo que la abundancia de algunas especies no sea proporcional al contenido original de los materiales manejados o de los combustibles utilizados. Por ejemplo, el análisis de cenizas generadas por plantas carboeléctricas que son retenidas por dispositivos de control y las que son emitidas por las chimeneas, después de que el efluente de la combustión ya ha pasado por los dispositivos de control, indican un enriquecimiento importante de especies como: zinc, arsénico, plomo, cromo, níquel, antimonio y cadmio, mientras que sólo hay un enriquecimiento moderado en hierro, manganeso y vanadio, y poco enriquecimiento en elementos como cobre, estaño y cobalto. Esto se debe a que las temperaturas de combustión pueden volatilizar más fácilmente a elementos con puntos de ebullición más bajos que los de la combustión favoreciendo su absorción o condensación sobre partículas finas.^[3]

La forma en la que ocurren la dispersión y los procesos de transporte atmosférico de las partículas son factores que también se deben tomar en cuenta, ya que las concentraciones resultantes en el aire están en función de la meteorología prevalente en una cuenca atmosférica dada. Mientras que los modelos de dispersión tratan de explicar con modelos matemáticos los efectos de los contaminantes emitidos en la atmósfera, los

modelos del tipo "receptor" son utilizados como herramienta para la identificación de las fuentes de emisión de los contaminantes y se basan en el establecimiento de una relación entre las concentraciones medidas de los contaminantes y las características físicas y químicas de los diferentes tipos de fuentes de emisión. De esta forma, la comprensión del papel y del comportamiento de los elementos traza y los compuestos asociados con el material particulado es muy importante en la formulación de estrategias de control que sean efectivas para así poder evitar o disminuir el riesgo de efectos adversos en la salud pública.

1.3 Objetivo

El objetivo del estudio de las partículas suspendidas totales (PST) en esta tesis, incluyendo su contenido en varios elementos traza, es presentar un diagnóstico de las concentraciones de este tipo de contaminante y de algunos de sus componentes en términos de la calidad del aire y establecer su posible origen en la cuenca atmosférica de la desembocadura del Río Balsas, la cual se encuentra bajo la influencia de la industria de la región, tanto de la ciudad y el Puerto Industrial de Lázaro Cárdenas como de la termoeléctrica de Petacalco. Este diagnóstico se realiza mediante el análisis de los datos generados en una campaña de mediano plazo de muestreo de PST y el análisis de varios metales trazadores contenidos en estas muestras colectadas entre 2008 y 2009, en cuatro sitios representativos del área de influencia de este puerto industrial. Se aplican una serie de métodos así denominados "modelos de receptor" que permiten la identificación del posible emisor de dichos metales trazadores mediante el uso de indicadores y/o interpretaciones de evaluaciones estadísticas con técnicas de análisis Para esto: (1) se hace una revisión general de las características de las exploratorio. industrias más importantes en la zona para determinar las contribuciones potenciales de las partículas emitidas; (2) se realiza el diagnóstico de la calidad del aire por PST en esta cuenca atmosférica; (3) se aplican las técnicas de modelos de receptor y análisis exploratorio más apropiadas al estudio caso; y, (4) se interpreta la información en función a la distribución espacial de los diversos indicadores resultantes y la meteorología de la región.

2 Marco teórico

2.1 Mecanismos de formación y composición de las PST

El tamaño de las partículas suspendidas totales es el principal parámetro que gobierna el comportamiento atmosférico de las partículas suspendidas totales, así como su importancia ecológica en las emisiones naturales o antropogénicas de metales ambientalmente importantes. Las partículas en la atmósfera se clasifican por su diámetro en tres rangos; el primero incluye a las partículas ultra finas con diámetros de 0.1µm a menores de 0.08 µm. Estas partículas son emitidas directamente de fuentes de combustión en forma de gases condensados. El tiempo de vida es menor a una hora para las partículas más pequeñas debido a que coagulan rápidamente con otras más grandes o fungen como núcleos para gotas de nubes o niebla.^[4] Estas partículas sólo son detectadas cuando fuentes de emisiones recientes están cerca del sitio de medición o cuando las partículas han sido formadas recientemente. En la figura 2 se muestra una distribución idealizada de partículas por tamaño en el ambiente.



Diámetro aerodinámico de partícula (micrones)

Figura 2. Esquema de los diferentes rangos de partículas en el ambiente. (Fuente: www.arb.ca.gov)

El segundo rango es el de acumulación y abarca partículas con diámetro de entre 0.08 µm hasta ~2.5 µm. Éstas partículas son el resultado de la coagulación de otras más pequeñas, condensación de especies volátiles, conversión gas a partícula y de partículas finas de polvo de suelo. El crecimiento de estas partículas esta inhibido debido a que no coagulan tan rápido como las ultra finas o las gruesas y además, son tan grandes como para estar sujetas al movimiento browniano y muy pequeñas para ser asentadas por la gravedad. Sus tiempos de vida son largos de aproximadamente 7-30 días, aunque la deposición húmeda disminuye estos tiempos de vida significativamente. Los compuestos más comunes en este rango de partículas son el ácido sulfúrico, bisulfato de amonio, sulfato de amonio, nitrato de amonio, carbón orgánico y carbón elemental. A la fracción de las partículas con diámetro aerodinámico menor o igual a 2.5 µm se denomina PM_{2.5}.

El tercer rango es el modo grueso que son las partículas mayores a ~2.5 µm, y que son generadas mecánicamente, o pueden ser de origen natural como polvos, polen, organismos microscópicos, etc. En este rango domina el material de origen geológico. Debido a que su diámetro de partícula es grande, las velocidades de deposición gravitacional aumentan disminuyendo así su tiempo de vida: mientras más grande la partícula, más rápida su sedimentación y menor su tiempo de residencia. El rango que incluye a las partículas con diámetro aerodinámico menor a igual a 10 µm se denomina PM₁₀ mientras que el total de las partículas que abarcan desde las 0.08 µm hasta unas 100 µm se les denomina Partículas Suspendidas Totales o PST. Las partículas PM₁₀ son las de mayor riesgo para el ser humano ya que son las que penetran a la tráquea y pueden depositarse en los pulmones.

Existen 6 componentes principales que constituyen casi toda la masa de PM₁₀.^[4]

- Material geológico
- Carbón orgánico
- Carbón elemental
- Sulfatos
- Nitratos
- Amonio

En el caso de las partículas PM_{2.5} el material geológico constituye menos del 10% en concentraciones másicas.

Los compuestos presentes en una muestra de aire atmosférico tienen una fuerte concordancia con las fuentes de donde provienen. La Tabla 1 muestra los tipos de fuentes más comunes en el área de estudio de esta tesis y los trazadores generalmente presentes en sus emisiones. Las partículas emitidas son de tipo primarias porque son emitidas directamente a la atmósfera.

Tipo de fuente	Tamaño de partícula	Abundancia química en porcentaje en fracción masa				
	dominante	<0. 1%	0.1 a 1%	1 a 10%	>10%	
Polvo de caminos pavimentados ^[4]	Grueso	Cr, Sr, Pb, Zr	SO₄, Na, K, P, S, Cl, Mn, Zn, Ba, Ti	CE, Al, K, Ca, Fe	CO, Si	
Polvo de caminos sin pavimentar ^[4]	Grueso	NO ₃ , NH ₄ , P, Zn, Sr, Ba	SO4, Na, K, P, S, Cl, Mn, Ba, Ti	OC, Al, K, Ca, Fe	Si	
Suelo de agricultura ^[4]	Grueso	NO ₃ , NH ₄ , Cr, Zn, Sr	SO₄, Na, K, S, Cl, Mn, Ba, Ti	OC, Al, K, Ca, Fe	Si	
Suelo natural ^[4]	Grueso	Cr, Mn, Sr, Zn, Ba	Cl, Na, CE, P, S, Cl, Ti	CO, Al, Mg, K, Ca, Fe	Si	
Vehículos automotores ^[4]	Fino	Cr, Ni, Y, Sr, Ba	Si, Cl, Al, Si, P, Ca, Mn, Fe, Zn, Br, Pb	CI, NO ₃ , SO ₄ , NH ₄ , S	CE, CO	
Quema de vegetación ^[4]	Fino	Ca, Mn, Fe, Zn, Br, Rb, Pb	NO ₃ , SO ₄ , NH ₄ , Na, S	CI, K	CE, CO	
Fundición hierro y acero ^[7]	Fino	V, Mn, Sb, Cr, Ti	Cd, Mg, Ca, K, Se	Fe, Cu, Zn, Na	S	
Caldera a carbón ^[4]	Fino	Cl, Cr, Mn, Ga, As, Se, Br, Rb, Zr	NH₄, P, K, Ti, V, Ni, Zn, Sr, Ba, Pb	SO₄, CO, CE, Al, S, Ca, Fe	Si	
Termoeléctrica ^[4]	Fino	V, Ni, Se, As, Br, Ba	Al, Si, P, K, Zn	NH₄, CO, CE, Na, Ca, Pb	S, SO₄	
Marino ^[4]	Fino y grueso	Ti, V, Ni, Sr, Zr, Pd, Ag, Sn, Sb, Pb	Al, Si, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Ba, La	NO ₃ , SO ₄ , CO, CE	Cl, Na	

Tabla 1. Abundancia de especies químicas en partículas generadas por diferentes fuentes de emisión.

CE=Carbón elemental

CO=Carbón orgánico

No obstante, estas partículas a menudo sufren cambios una vez que son emitidas y aunque sus concentraciones son proporcionales a las cantidades emitidas. Las partículas secundarias, que no son emitidas directamente por alguna fuente, sino que son formadas por transformaciones químicas tanto de gases como de partículas primarias, presentan otra composición y por lo general son abundantes lejos de la fuente de emisión de las Página | 9

partículas primarias. Ejemplos de estas partículas son bisulfato y sulfato de amonio y partículas de nitrato de amonio, para las que su formación puede llevar desde horas a días y pueden alcanzar tamaños entre 0.1 y 1 µm.

2.2 Descripción de los procesos industriales

En la actualidad, Lázaro Cárdenas se caracteriza por ser un puerto industrial y zona productora de acero y fertilizantes más importante del país. Las principales instalaciones industriales en Lázaro Cárdenas incluyen el Grupo Empresarial del Bajío - SADCOM de Occidente, SICARTSA ahora ARCELOR MITTAL, IMEXA ahora también ARCELOR MITTAL, NKS fuera de operación y la terminal de almacenamiento de PEMEX. Así mismo, y aunque no dentro de la zona de Lázaro Cárdenas, la termoeléctrica de Petacalco que genera gran parte de la energía que se consume en el centro del país. En las secciones siguientes, se hace una breve descripción de los procesos industriales y se identifican los procesos asociados con emisiones potenciales de partículas al aire.

2.2.1 SADCOM de Occidente Lázaro Cárdenas

En 1985 la Unidad industrial Lázaro Cárdenas de Fertimex inició operaciones para posteriormente denominarse Fertinal, Agroindustrias del Balsas, y actualmente SADCOM de Occidente. Las plantas de SADCOM de Occidente y la capacidad actual se muestran en la Tabla 2.

Producto	# de plantas	Capacidad (Ton/año)	
Ácido sulfúrico	2	2'640,000 (como H ₂ SO ₄ al 100%)	
Ácido fosfórico	2	1,050,050 (como P ₂ O ₅)	
Fertilizantes NPK	2	2'310,000 (como DAP: bifosfato de amonio)	
Ácido nítrico	1	230,000 (como HNO ₃ al 100%)	
Nitrato de amonio	1	270,000 (como NH_4NO_3 de alta densidad)	

 Tabla 2.
 Plantas de proceso de SADCOM de Occidente.

No obstante, diversas circunstancias políticas y económicas han ocasionado que esta empresa estuviera sin operar varios años y que actualmente opere por abajo del 100% de su capacidad. Un resumen de los procesos involucrados se muestra a continuación.

Ácido sulfúrico

La Figura 3 muestra un diagrama general del proceso de producción de H₂SO₄. El proceso se inicia con la fusión del azufre sólido utilizando serpentines que en su interior conducen vapor para elevar la temperatura a 155° C. Al azufre fundido se le eliminan las impurezas al pasarlo por un filtro prensa, posteriormente a tanques de almacenamiento y poder ser enviado a un horno de combustión, donde es quemado en presencia de aire seco acondicionado para el proceso, efectuándose la siguiente reacción:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 ---- (1)$$

El producto de la combustión se hace pasar a través de una caldera de recuperación, en donde el calor es aprovechado para producir vapor de alta presión. Los gases sulfurosos se filtran para su envío posterior a un convertidor equipado con 4 camas de un catalizador de pentóxido de vanadio para favorecer la conversión de trióxido de azufre.

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3 - \dots (2)$$

Los gases que salen de la primera cama se enfrían haciéndolos pasar a través de un sobre calentador de vapor regresándose a la segunda cama del convertidor, a la salida de esta cama los gases se transfieren a la torre de absorción intermedia en la cual el trióxido de azufre se absorbe en ácido sulfúrico aumentándose por esta operación la concentración del ácido. Los gases no absorbidos regresan a la tercera y cuarta cama del convertidor en donde se completa la formación de SO₃. Contando con equipos de enfriamiento después de cada etapa, los gases de SO₃ se envían a la torre de absorción final, en la cual se forma el ácido sulfúrico en condiciones semejantes a la absorción intermedia. En esta etapa se lleva a cabo la reacción:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 ----- (3)$$



Figura 3. Esquema del proceso de producción de Ácido sulfúrico.

El ácido sulfúrico se enfría mediante intercambiadores de calor en donde se transfiere a los tanques de almacenamiento para ser bombeado a las plantas de acido fosfórico, DAP/NPK o para carga de camiones, carga de ferrocarriles y/o buques tanques. La Tabla 3 presenta los factores de emisión para aerosoles de neblina ácida de este proceso. Los gases y partículas de la combustión en el horno pueden acarrear cierta carga de partículas dependiendo del combustible utilizado.

Materia prima	Óleum producido %	Emisiones de aerosoles de neblina ácida	
	producción total	Kg/ton de producto	
Azufre recuperado	0 – 43	0.174 – 0.4	
Azúfre sólido	0	0.85	
Azufre fundido	0 - 100	1.16– 3.14	

Tabla 3. Factores de emisión para plantas productoras de ácido sulfúrico.^a

^a Emissions Factors & AP 42, Compilation of Air Pollutant Emission Factors.

Ácido fosfórico

El proceso para la obtención de ácido fosfórico se llama di-hidrato y este se inicia cuando la roca fosfórica es alimentada a través de un silo al molino de bolas para darle el tamaño de partícula adecuado. Posteriormente se le adiciona agua hasta formar una solución de 65% de roca fosfórica. Esta lechada es alimentada a un reactor de tipo isotérmico, donde entra en contacto con ácido sulfúrico para obtener una mezcla de acido fosfórico y yeso como se muestra en la reacción (4):

$$3 H_2 SO_4 + Ca_3 (PO_4)_2 + 6 H_2 O \rightarrow 3 Ca SO_4 \bullet 2 H_2 O + 2 H_3 PO_4 ----- (4)$$

Para obtener el ácido fosfórico más concentrado posible y disminuir costos de evaporación, se usa ácido sulfúrico al 93%. Con el propósito de separar esta mezcla, se envía a un filtro horizontal de charolas donde se obtiene el ácido fosfórico a una concentración de 29% y se envía a los tanques de almacenamiento. Los cristales son filtrados y lavados para obtener una recuperación del 99% del ácido se bombean suspendidos en agua salobre a través de un tubo denominado yeso ducto, que descarga

a 1000 m mar adentro. La Figura 4 muestra un esquema general del proceso y la Tabla 4 los factores de emisión de partículas para este proceso. El principal componente de las partículas emitidas es flúor siendo el reactor la fuente de emisión más importante.



Figura 4. Esquema del proceso de producción de ácido fosfórico y puntos de emisión de partículas. (Emissions Factors & AP 42, *Compilation of Air Pollutant Emission Factors <u>www.epa.gov</u>)*

Tabla 4. Factores de emisión para producción húmeda controlada de ácido fosfórico.ª

Sección del proceso	Kg Flúor /ton de P_2O_5 producido	
Reactor	1.9*10 ⁻³	
Evaporador	0.022*10 ⁻³	
Filtro banda	0.32*10 ⁻³	

^aEmissions Factors & AP 42, Compilation of Air Pollutant Emission Factors.

Complejos NPK

Incluye dos plantas que producen fertilizantes complejos, los números en las formulaciones corresponden al porcentaje de Nitrógeno, Fósforo y Potasio, y pueden elaborar las siguientes formulaciones. Adicionalmente, una de las dos plantas tiene los equipos necesarios para elaborar también de forma alternativa superfosfatos triple granulado:

- 18-46-0 (fosfato diamónico)
- 17-17-17 (triple 17)
- 16-20-0
- 16-30-15
- 20-10-10

La Figura 5 presenta el esquema resumido de la producción de complejos. La operación se inicia en el reactor. Dependiendo del grado de fertilizante a preparar, se alimenta al reactor con las cantidades necesarias de ácido fosfórico, amoníaco, solución de nitrato de amonio y cloruro de potasio, produciéndose la reacción (5):

 $2 \text{ NH}_3 + \text{H}_3 \text{PO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4 - \dots (5)$

La reacción de estos productos forman una pasta que se transfiere a un granulador y es distribuida por varios rociadores sobre una cama de material de recirculación que está formada por polvos recuperados en los ciclones y material provenientes de cribas y molinos, originando una aglomeración que forma el producto granular.

Para completar la neutralización de la pasta en el granulador, se distribuye amoníaco gaseoso a través de una placa de distribución especial. Los gases que se desprenden del granulador, enfriador y reactor se envían a un sistema de lavado de gases, para recuperar el amoníaco y controlar la emisión de gases fluorados a la atmósfera, estos últimos son provenientes del reactor, secador, enfriador, granulador, criba y del cuarto de almacenamiento. El ácido fosfórico con que se lavan los gases es regresado al tanque.



Figura 5. Esquema general del proceso de producción de Complejos.

El producto se transporta del granulador al secador, donde una corriente de gases calientes que fluyen en paralelo reduce la humedad hasta cerca del 1% enviándose el material a la sección de cribado, donde los granos grandes y finos son separados del

producto. Los granos grandes fluyen a un desmenuzador donde son parcialmente molidos y descargados al transportador de recirculación, donde también son enviados los finos, el grano que tiene el tamaño requerido fluye a la tolva de producto en donde es llevado por una banda pesadora al enfriador de producto para su traslado al tambor recubridor para proporcionarle un baño con una corriente de tierra diatomácea y ser enviado al almacén de producto.

De acuerdo a la información disponible por la EPA, hay diferentes puntos de emisión de partículas que incluyen el reactor, el granulador, secador, cribas, enfriador, molinos y bandas transportadoras. Otros puntos de emisión son la descarga de la materia prima (roca), y la molienda. La Tabla 5 presenta los factores de emisión sugeridos por la EPA para proceso con control. Las partículas emitidas son flúor y partículas del fertilizante en el proceso. En la descarga, las partículas son básicamente fosfatos. La EPA reporta que podrían presentarse trazas de plomo y mercurio que están presentes en forma natural en la roca fosfórica, aunque no hay factor de emisión.

Proposo superfectoto triple grapular	Contominanto	Factor de emisión	
Proceso superiosiato triple granular	Containinante	Kg/ton de producto	
Descarga de roca	Partículas	0.09	
Alimentación de roca	Partículas	0.02	
Reactor, granulador, secador, enfriador y criba	Partículas	0.05	
Almacenamiento de producto	Partículas	0.10	

Tabla 5. Factores de emisión controlada para la producción de superfosfatos triples.^a

^aEmissions Factors & AP 42, Compilation of Air Pollutant Emission Factors www.epa.gov

Ácido nítrico

El proceso de obtención del ácido nítrico (Figura 6), comienza con la alimentación de amoníaco a un sistema de evaporación-calentamiento, para después enviarse a un filtro eliminador de impurezas. Este filtro está conectado a un mezclador de donde el amoníaco es combinado con aire atmosférico, produciendo una mezcla 1:9 amoníaco/aire que se

oxida a una temperatura de 398° a 426 °C y pasa por un convertidor catalítico provisto de una cama de catalizador Pt-Rh (platino-rodio) produciéndose óxido nítrico, de acuerdo a la reacción (6):

4 NH₃ + 5 $O_2 \rightarrow$ 4 NO + 6 H₂O ----- (6)

Este óxido nítrico formado durante la oxidación de amoníaco debe ser oxidado en forma adicional. Los gases de óxido nítrico pasan a una caldera de recuperación de calor y posteriormente a un grupo de equipos de intercambiadores de calor para reducir su temperatura, en los siguientes equipos: calentador de gas de cola, calentadores de agua de caldera y dos condensadores y enfriadores para posteriormente comprimirse los gases en el compresor de ácido nítrico y se hacen pasar a través de un enfriador-condensador adicional. La corriente de proceso se enfría a una temperatura de 38° C o menos a una presión de 7.12 kg/cm². El óxido nítrico reacciona no-catalíticamente con el oxígeno residual para formar dióxido de nitrógeno y su dímero liquido, tetróxido de nitrógeno:

$$2 \text{ NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \cdots (7)$$

Esta reacción homogénea lenta es altamente dependiente de la presión y la temperatura. Operando a bajas temperaturas y bajas presiones se promueve la máxima producción de NO₂ dentro de un tiempo de reacción mínimo.

En la etapa final se introduce la mezcla de dióxido de nitrógeno/dimero dentro de un proceso de absorción para después ser enfriada. La mezcla es bombeada hacia el fondo de la torre de absorción, mientras que el tetróxido es añadido a un punto más alto. Agua desionizada de proceso entra por arriba de la columna. Ambos líquidos entran en contacto en flujos a contra corriente. La oxidación toma lugar en los espacios vacíos entre los platos mientas que la absorción ocurre en los platos. La reacción que ocurre es la (8):

 $3 \text{ NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO} - (8)$

Una segunda corriente de aire es introducida para oxidar el NO producido en la última etapa, esta corriente arrastra este NO₂ formado del ácido producido. Una solución acuosa del 60.3% es obtenida del fondo de la torre. El ácido de 60.3% se envía a la torre de blanqueo y de ahí el producto final es bombeado a los tanques de almacenamiento para su posterior utilización en la planta de nitrato de amonio y de requerirse en la planta de complejos II.



Figura 6. Representación del proceso de producción de Ácido nítrico.

Las emisiones de la producción de ácido nítrico son básicamente NO y NO₂ (que es visible como nube café-rojiza), trazas de neblina de HNO₃ y amoníaco. No hay emisiones de partículas.

Nitrato de amonio

La Figura 7 muestra un esquema de la producción de nitrato de amonio. Las materias primas para la obtención de nitrato de amonio son el amoníaco y el ácido nítrico, estos se hacen reaccionar en un neutralizador tipo U como se muestra en la reacción (9):

$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 ----- (9)$$

Esta solución de nitrato de amonio es llevada a la primera etapa de evaporadores, dos equipos verticales y de un solo paso que en su interior contienen vapor contaminado procedente del neutralizador como medio de calentamiento.

En esta primera etapa de evaporación se obtiene una solución de 95% de nitrato de amonio que se transfiere a la segunda etapa de evaporación, esta consta de dos evaporadores que utilizan como medio de calentamiento vapor de media presión, obteniéndose una solución de nitrato de amonio de 99.7%, de esta sección se envía a la torre de aperdigonado donde se deja caer en formas de gotas que al entrar en contacto con el aire a contra corriente se solidifican. Los perdigones de nitrato de amonio, pasan a un enfriador de lecho fluido, para ser cribados más adelante, recubiertos y finalmente ser enviados a ser envasados.

Las emisiones de la producción de nitrato de amonio son material particulado (nitrato de amonio y materiales recubridores), amoníaco, y ácido nítrico. Las partículas, principalmente nitrato de amonio, son emitidas en la mayoría de las operaciones. La Tabla 6 presenta los factores de emisión de partículas recomendados por la EPA.



Figura 7. Representación del proceso de producción de nitrato de amonio.

Tabla 6.Factores de emisión para plantas productoras de nitrato de amonio sin control de emisiones.^a

Disease	Material particulado	
Proceso	(Kg/ton de producto)	
Neutralizador	0.045-4.3	
Operaciones de evaporización/concentración	0.26	
Operaciones de formación de sólidos: Torres de aperdigonado de alta densidad	1.59	
Enfriadores y secadores: Enfriadores de perdigones de alta densidad	0.8	
Operaciones de recubrimiento	≤2.0	
Operaciones de carga a granel	≤0.01	

^aEmissions Factors & AP 42, Compilation of Air Pollutant Emission Factors.

Tabla 7. Emisiones anuales de SADCOM de Occidente.

Producto	Capacidad (ton/año)	Etapa	Emisión (Kg/año)
Ácido sulfúrico	246000		2,091,000
Ácido fosfórico	105005	Reactor	1,995
		Evaporador	23
		Filtro Banda	336
Fertilizantes NPK	231000	Descarga de roca	207,900
		Alimentación de roca	46,200
		Proceso	115,500
		Almacenamiento	231,000
Nitrato de amonio	270000	Neutralizador	1,161,000
		Evaporación/Concentración	70,200
		Formación de sólidos	429,300
		Enfriado y Secado	216,000
		Recubrimiento	540,000
		Carga a granel	2,700
*Planta de energía eléctrica	13850		67,588
		Total	5,180,742

*El factor de emisión se calcula con la formula que se encuentra en la tabla 10 el porcentaje de azufre del combustóleo usado es de 3.6%.

2.2.2 Arcelor-Mittal. Las Truchas

Descripción del proceso

La siderúrgica inició sus operaciones en 1976 bajo el nombre de Siderúrgica Lázaro Cárdenas Las Truchas S.A. de C.V. (o SICARTSA) para cambiar su nombre a Arcelor-Mittal Las Truchas, S.A. de C.V. en 2007. La siderúrgica extrae su propio mineral de hierro a unos 26 km de Lázaro Cárdenas. Arcelor-Mittal Las Truchas tiene una producción anual de hasta 1.7 millones de toneladas de productos terminados y 2.35 millones de toneladas de acero líquido. Las instalaciones constituyen un complejo de producción de acero integrado que incluye las principales plantas mostradas en la Tabla 8.

Proceso	# de plantas	Capacidad (ton/año)
Planta peletizadora	1	4×10^{6}
Horno de arco eléctrico de 220 ton	4	9.1× 10 ⁶
Alto horno	1	1.1 × 10 ⁶
Planta desulfuradora de arrabio	1	1.5× 10 ⁶
Hornos olla de 220 ton	2	-
Planta coquizadora	1	530
Planta de energía	1	94,720 m ³ /año

 Tabla 8.
 Plantas de proceso de Arcelor-Mittal.

La producción de acero comienza con la explotación del mineral de hierro de los yacimientos de LAS TRUCHAS, una vez que el mineral es extraído se pulveriza, se lava y se separa magnéticamente el contenido de hierro, esto se lleva a cabo en la trituradora y la planta concentradora, al concentrado se le mezcla con agua y se bombea a través de un ferroducto a la planta siderúrgica y es recibido a la planta peletizadora, aquí el lodo ferroso es aglomerado para convertirlas en pellets. En el alto horno se lleva a cabo la transformación del mineral de hierro concentrado para lo cual se agrega también piedra caliza y dolomita y coque como combustible para producir una masa de hierro líquido llamado arrabio. La función de la caliza (CaCO₃) y la dolomita es remover impurezas del

hierro fundido actuando como fundente, esto es, efectuando la remoción de las impurezas a baja temperatura. El coque ayuda a elevar la temperatura de fundición y produce CO (como gas reductor) que elimina el oxígeno y así reducir el óxido de hierro a hierro. Adicionalmente a este alto horno la planta cuenta con un horno oxicúpula el arrabio se transporta a la planta desulfuradora de arrabio donde se le agrega carburo de calcio y magnesio para reducir el contenido de azufre en el acero. Después de la adición de estos reactivos se forma una capa de escoria que contiene azufre, la cual se retira y confina, una vez que se lleva a cabo la desulfuración, el arrabio es transportado a un horno convertidor al oxígeno (BOF, por sus siglas en inglés: Basic Oxygen Furnace) donde, para su transformación a acero se le inyecta oxígeno a altas temperaturas proveniente de la planta de oxígeno siderúrgico con una pureza del 99.5%. Del convertidor se lleva el acero líquido en ollas de transferencia para ser transferido a la instalación de colada continua donde se produce "palanguilla", la cuál es una barra sólida con una sección de 125 mm de sección cuadrada. El acero en forma de palanquilla es sometido al proceso de laminación que consiste en formar plásticamente el acero a través de rodillos. Disminuyendo la sección transversal de la palanquilla se obtienen varillas corrugadas y alambrón. La Figura 8 presenta un resumen esquemático del proceso.

En el proceso de producción del acero se tienen diversas fuentes de donde provienen las partículas suspendidas, tal y como lo muestran los factores de emisión de la Tabla 9. En el área de sinterizado la principal fuente es el escape de la caja de vientos, donde se emite principalmente óxidos de hierro, compuestos carbonaceos y en la parte de la descarga se emite principalmente óxidos de acero y calcio. En el alto horno las emisiones se generan cuando el acero fundido entra en contacto con el aire sobre la superficie y el uso de una lanceta de oxígeno puede causar grandes emisiones; entre los contaminantes generados aquí se encuentran óxidos de hierro, óxidos de magnesio y compuestos carbonaceos. La desulfurización genera partículas por la reacción de los reactantes inyectados al metal y los predominantes son óxidos de hierro calcio y de los compuestos inyectados. En el horno básico de oxígeno se generan las partículas cuando se le sopla oxígeno, generándose óxidos de hierro y otros óxidos metálicos y en la transferencia del metal caliente se emite principalmente óxidos de hierro. En el horno de olla se producen óxidos de acero durante el proceso de refinamiento del acero. La última fuente de donde también se producen partículas es cuando se prepara el acero derretido y se les pone en moldes, los principales contaminantes son los óxidos de acero y otros óxidos como de

silicio, calcio y magnesio; de forma adicional se presenta la figura 9 donde se muestran las concentraciones elementales en emisiones para cuatro diferentes etapas de producción del acero. Como todas las plantas de acero requieren energía en forma de calor o electricidad. Las fuentes de combustión son diversas en este tipo de plantas que queman combinaciones de carbón, combustóleo, gas natural, etc.



Figura 8. Representación del proceso de producción de Acero.

Fuentes	Unidades	Factor de emisión
Peletizadora	Kg/ton producto sinterizado	
Sin control		5.56
Alto horno	Kg/ton metal caliente	
Derrame		39.5
Sala de colada sin control		0.3
Horno con evacuación local		0.65
Piqueras		0.15
Desulfuración de arrabio	Kg/ton metal caliente	
Sin control		0.55
Horno de arco eléctrico		
Fusión y refinación	Kg/ton acero	19
Carga	Kg/ton acero	0.7
Fundición	Kg/ton acero	25
Planta coquizadora	Kg/10 ⁹ J	0.0052

Tabla 9. Factores de emisiones particuladas para molinos de Acero.^b

Tabla 10. Emisiones anuales de Arcelor-Mittal.

Proceso	Capacidad (ton/año)	Etapa	Emisión (Kg/año)
Planta peletizadora	400000		22,240,000
Horno de arco eléctrico de	910000	Fusión y refinación	172,900,000
		Carga	6,370,000
		Fundición	227,500,000
Alto horno	110000	Sala de colada sin control	330,000
		Derrame	43,450,000
		Horno con evacuación local	715,000
		Piqueras	165,000
Planta coquizadora	530		2.8
Planta desulfuradora de arrabio	1519000		835,450
**Horno de cal	25550	Combustóleo*	124,684
Planta de fuerza	94720		462,233
		Total	474,967,686

*El factor de emisión se calcula con la formula que se encuentra en la tabla 10 el porcentaje de azufre del combustóleo usado es de 3.6%. ** Las emisiones del horno de cal no se consideran dentro del total, ya que no son emitidas directamente a la atmósfera sino pasan en su totalidad al siguiente proceso el dato es meramente informativo.



Figura 9. Grafico donde se muestran las concentraciones elementales en emisiones de partículas en diversas etapas de producción de acero (nótese que la escala es logarítmica).^[7]

2.2.3 Central Termoeléctrica (CT) Plutarco Elías Calles

Ubicada en el municipio La Unión, Guerrero, en la localidad de Petacalco, en la costa del Océano Pacífico, a 15 Km. al oriente de Lázaro Cárdenas, Michoacán. La CT tiene como fundamento la tecnología de termoeléctrica tipo vapor, que emplea un combustible, para hacer girar los generadores eléctricos. La tecnología denominada carboeléctrica, para generar energía eléctrica, utiliza como combustible primario carbón para producir vapor de alta presión (entre 120 y 170 Kg/cm²) y alta temperatura (del orden de 520°C), el cual se conduce hasta las aspas de una turbina de vapor, haciéndola girar y al mismo tiempo hace girar el generador eléctrico que esta acoplado al rotor de la turbina de vapor.

En las instalaciones de esta CT se cuenta con seis unidades generadoras carboeléctricas, en operación con una capacidad nominal de 350 MW cada una, y una adicional de 700 MW haciendo una capacidad instalada total de 2,800 MW. Las fechas de entrada en operación comercial de sus unidades generadoras U-1 a U-4 fue en 1993, mientras que la más reciente, la U-7 la más reciente en enero de 2010.

Cabe señalar que esta planta es dual, es decir, puede operar con carbón o combustóleo. La CT se localiza a aproximadamente 7 Km. del puerto de descarga y a 5 Km. de los patios de almacenamiento de carbón, la capacidad de estos patios es de 1'920,000 toneladas de carbón. La planta cuenta con sistemas de control de emisiones de partículas (precipitadores electrostáticos) de alta eficiencia. No obstante, y por condiciones de diseño, en el caso de uso de combustóleo las emisiones de partículas son emitidas directamente a la atmósfera sin pasar a los precipitadores electrostáticos. La Figura 10 ilustra el proceso y la Tabla 11 muestra factores de emisión para termoeléctricas utilizando tanto carbón como combustóleo. El contenido de metales emitidos en las partículas depende de las características químicas de los combustóleo en instalaciones de este tipo. En general, los metales traza: Mg, Mo, Se, Mn, Pb y As son los de mayor emisión, en el caso de carbón, mientras que Ni, V, Zn, Co, Mn y Ba son los más importantes en la combustóleo.


Figura 10. Representación del funcionamiento de la termoeléctrica CTPEC.

Tabla 11. Factores de emisión usados para la generación de electricidad.

Tipo de combustible	Factores de emisión		
Carbón bituminoso y subituminoso ^a	7.0A [Kg partículas/ton C] ^b		
Combustóleo ^a	1.25S + 0.38 [Kg partículas/103 L]c		

^a. External Combustion Sources. Compilation of Air Pollutant Emission Factors. U.S. EPA. 1982.

^b. Se considera que se cuenta con precipitadores electrostáticos con una eficiencia del 99.9%. La letra A indica el por ciento en peso de cenizas en el carbón. ^c. Se aplica cuando se utiliza combustóleo pesado (No. 6) como el utilizado en México. La letra S representa el % en peso

de azufre en el combustóleo. No considera el uso de sistemas de control de partículas.

Tabla 12. Emisiones anuales	de la termoeléctrica.
-----------------------------	-----------------------

Consumo	Porcentaje	Factor de emisión (Kg	Emisión		
(ton/año)	de cenizas	partículas/ton C)	(Kg/año)		
6,089,175	37	0.392	2,386,957		



Figura 11. Emisión típica de metales por combustión de cada tonelada de carbón quemado en calderas con controles y de cada 1000L de combustóleo en calderas de con control de emisiones. (Fuente: Compilation of Air Pollutant Emission Factors U.S. EPA, 1998)

3 Diseño Experimental

3.1 Muestreo de partículas suspendidas totales

En el muestreo de partículas suspendidas se utilizaron equipos semiautomáticos de colección de partículas del tipo Hi. Vol. (Figura 12). Las partículas que este equipo es capaz de capturar son corpúsculos cuyos diámetros aerodinámicos van desde un submicrón hasta ~ 75 µm; por lo tanto su captura abarca los 3 tipos de fracciones de PST (partículas finas, acumulación y grueso).



Figura 12. Partes del equipo Hi. Vol. Fuente: http://www.unalmed.edu.co

El funcionamiento de este equipo consiste en hacer pasar en forma continua un volumen alto de aire a través de un filtro que previamente ya fue pre-acondicionado y pre-pesado. El filtro utilizado durante la campaña de muestreo fue fibra de vidrio de 20.3 x 25.4 cm. Algunas de las características fisicoquímicas de este tipo de filtros incluyen:

- Alta eficiencia de colección de partículas
- Baja resistencia al flujo
- Adsorbe HNO₃, NO₂, SO₂ y vapores orgánicos
- Baja higroscopicidad

El flujo de aire que se hace pasar es del orden de 1.5 m³/min. La masa de las partículas recolectadas en el filtro se determina por diferencia de pesos, mientras que la concentración se obtiene integrando el volumen de aire que se filtra durante el tiempo de recolección que es de 24 horas por norma para obtener μ g/m³.

Las estaciones de muestreo se localizaron en cuatro lugares alrededor de la zona industrial de Lázaro Cárdenas, Michoacán y la termoeléctrica en Petacalco, Guerrero con el objetivo de obtener representatividad espacial de los resultados de muestreo de partículas (Figura 13).



Figura 13. Mapa con la localización de los sitios de muestreo. Fuente: Google Earth.

Las características de estos sitios fueron:

- Villita Referencia y evaluación de impacto en la calidad del aire causado por la zona urbana y otras actividades de minería cercanas.
- Cayacal Evaluación del impacto en la calidad del aire causado por la industria de Lázaro Cárdenas y la termoeléctrica.
- Huaricho Evaluación del impacto en la calidad del aire causado por la termoeléctrica y la zona urbana e industrial de Lázaro Cárdenas
- Coyuquilla Evaluación del impacto en la calidad del aire causado por la termoeléctrica.

El muestreo de partículas suspendidas totales (PST) inició en la primera semana de octubre de 2008 en las estaciones Cayacal, Huaricho y Villita, y en la última semana de enero de 2009 en Coyuquilla, y finalizó en la segunda semana de mayo de 2010 en las estaciones Cayacal, Huaricho y Coyuquilla, mientras que en Villita el muestreo se suspendió en la segunda semana de enero de ese mismo año. El programa de muestreo consistió en colectar una muestra de 24 horas entre las 00:00 hrs y las 24:00 hrs cada sexto día iniciando en la misma fecha en todos los sitios. Asimismo, a lo largo del estudio se realizaron tres campañas de calibración y mantenimiento correctivo y preventivo de los muestreadores. Para garantizar la certidumbre de la calibración, se utilizó un calibrador secundario Tisch TE-5025A que previamente fue verificado contra un calibrador primario (Rootsmeter) ubicado en los laboratorios del CENICA. El protocolo para el muestreo de PST se basó en la norma nacional NOM-035-SEMARNAT-1993 y en recomendaciones de la US EPA (1983).

3.2 Análisis de muestras

El análisis gravimétrico se llevó a cabo en las instalaciones del laboratorio de Radiación Solar del Instituto de Geofísica de la UNAM, y el análisis de metales se realizó en el Laboratorio de Fisicoquímica del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, también de la UNAM.

La técnica analítica usada para la determinación de los metales Li, Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Sr, Y, Mo, Ag, In, Ba, Tl, Pb, Bi, y Th fue por ICP-MS (Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo). Este tipo de espectrometría de masas es muy sensible y capaz de detectar concentraciones de

metales en rangos de nanogramos. Para Na y Ca se utilizó espectroscopía de absorción atómica por flama, y para Cd y Hg por absorción atómica acoplada a generación de hidruros. La concentración de cada elemento en las PST se determinó dividiendo la masa total del elemento en las partículas colectadas entre el volumen de aire filtrado.

3.3 *Métodos estadísticos*

Para caracterizar el comportamiento de las concentraciones de partículas y de los elementos trazas necesario validarlos, ordenarlos, y evaluarlos mediante procedimientos estadísticos. Las técnicas estadísticas utilizadas para este objeto en este estudio se describen a continuación.

Representaciones gráficas

<u>Series de tiempo</u>. En este tipo de gráficas se presentan las concentraciones individuales obtenidas con respecto al tiempo calendarizado. Además de ayudar en la identificación de valores "atípicos", permite observar las variaciones de las concentraciones en las diferentes temporadas del año, y permite distinguir la ocurrencia de valores por arriba de las normas aplicables, e incluso eventos de alta contaminación. También facilita la comparación entre los diferentes sitios de muestreo. La comparación entre series de tiempo entre diferentes sitios permite además visualizar ciclos y tendencias. Cuando se comparan concentraciones con otros parámetros, por ejemplo variables meteorológicas, o un elemento o gas traza, es factible identificar posibles asociaciones del tipo fuente-receptor, como por ejemplo, si una fuente en particular está influenciando en los valores medidos.

Log-frecuencia acumulada. La mayoría de los datos de contaminación del aire se ajustan a histogramas con distribuciones sesgadas por lo que en muchas ocasiones parámetros estadísticos como la media aritmética y la desviación estándar, no representan adecuadamente la tendencia del comportamiento promedio de los datos. Las distribuciones de frecuencia y de frecuencia acumulada describen adecuadamente la situación real de una población de datos que se distribuyan normalmente y sin sesgo. Para resolver esta dificultad, los datos son transformados o aproximados a una distribución log-normal con gráficas del tipo log-probabilidad, en donde se grafican rangos de la frecuencia acumulada contra el logaritmo de la concentración. De esta forma, un histograma de frecuencia de datos con sesgo positivo se aproxima a una distribución normalmente distribuida donde la media, la mediana y la moda coinciden. Una propiedad muy importante de la distribución log-normal es que la distribución de la frecuencia acumulada resulta en una línea recta cuando se grafica en escala logprobabilidad. Esta propiedad es un método conveniente para verificar la log-normalidad de un conjunto de datos. El valor medio de la distribución log-normal (50%) representa la media geométrica de los datos (m_g), y la pendiente de la recta es entonces la desviación estándar geométrica (σ_g). En una distribución log-normal, una desviación estándar (σ_g) arriba de la media geométrica (m_g) corresponde al punto del percentil 84avo. Entonces, se recomienda obtener la pendiente a partir de este percentil.

$$S_g = \frac{X_{84}}{m_g}$$

<u>Gráficas de "caja-y-bigotes"</u>. Para facilitar la comparación entre los sitios y para tener un perfil de los rangos y la dispersión y distribución de los datos en forma resumida, se utilizan gráficas del tipo "caja y bigote". Estas gráficas presentan información de un resumen estadístico de "*cinco-números*". Éste resumen es básicamente un análisis descriptivo preliminar de una base de datos y se llama de "*cinco-números*" porque el resumen consiste de cinco valores: los valores extremos de la base de datos (que pueden ser los valores máximo y mínimo), el cuartil inferior Q₁ (percentil 25), la mediana Q₂ (percentil 50), y el cuartil superior Q₃ (percentil 75). En general, las gráficas de "caja y bigotes" presentan de un conjunto de datos en forma de caja rectangular, mientras que el máximo y el mínimo son representados por brazos o bigotes a partir de los extremos de esta caja. La gráfica puede estar orientada en la horizontal o en la vertical. Este tipo de gráfica también ayuda a identificar el patrón de la distribución (si es normal o sesgada), su valor central y su variabilidad.



En ocasiones los percentiles 5 y 95 son los extremos de los bigotes, y los valores máximo y mínimo por puntos fuera de los extremos de estos bigotes, si es que se consideran como valores "atípicos". Este tipo de gráfica permite comparar grupos de datos de diferentes poblaciones o sitios toda vez que, al ser una representación de la distribución

de los valores individuales, ofrece una manera de evaluación de tendencia de los valores individuales.

3.4 Medidas de tendencia central

El procedimiento típico para resumir la información de un conjunto de datos es mediante el uso de medidas de tendencia central tales como el *promedio* y la *mediana*.^[12]

Promedio o media aritmética. Es el valor de tendencia central más comúnmente usado, es la suma de valores de un grupo de números finitos, divididos entre el número de los datos considerados. Aunque es un cálculo muy utilizado que reporta tendencias centrales, no se le puede considerar una medida robusta de tendencia central en estudios de contaminación del aire, ya que es influenciado por valores dispersos extremos. La media aritmética es muy sensible a los valores extremos de la variable: ya que todas las observaciones intervienen en el cálculo de la media. La aparición de una observación extrema, hará que la media se desplace en esa dirección. En consecuencia, no es recomendable usar la media como medida central en las distribuciones muy asimétricas.

<u>Mediana</u>. Es una alternativa para el cálculo de tendencia central y a diferencia de el promedio este cálculo no es afectado por valores dispersos ya que es simplemente el valor medio de la distribución y esta propiedad de ser un valor de posición es lo que la convierte en una medida robusta de tendencia central; por encima y por debajo de este valor se encuentra el 50% de los datos. Este valor es muy útil para distribuciones sesgadas no normales ya que tiende más al valor medio.

<u>Media geométrica</u>. Es la media de los logaritmos de los valores de la variable o bien, es la raíz n-ésima del producto de todos los números.

$$\mathbf{m}_{g} = \sqrt[n]{\mathbf{x}_{1} \cdot \mathbf{x}_{2} \cdots \mathbf{x}_{n}}$$

El logaritmo de la media geométrica es igual a la media aritmética de los logaritmos de los valores de la variable. Está basada en todas las observaciones, por lo que está afectada por todos los valores de la variable. Sin embargo, da menos pesos a los valores extremadamente grandes que el que les da la media aritmética. La media geométrica sólo aplica a valores positivos mayores a cero. Es igual a cero si alguno de los valores es cero, y se puede volver imaginaria si ocurren valores negativos. Con la excepción de estos dos

casos, su valor siempre es definitivo y está rígidamente definido. La media geométrica es la que se debe utilizar cuando lo que se va a promediar son proporciones o porcentajes.

3.5 *Medidas de dispersión*

<u>Desviación estándar</u>. Es la forma más común de medir la dispersión con respecto al valor medio. Una desviación estándar pequeña indica que los datos están cerca de la media mientras que una desviación grande indica una mayor distancia entre los datos y la media. La desviación estándar es mejor aplicada cuando la distribución es normal.

<u>Desviación estándar geométrica</u>. Es el resultado de dividir el valor correspondiente a una probabilidad del 84% por el valor de probabilidad 50%. La desviación estándar geométrica describe cómo se extiende un conjunto de números cuyo promedio preferido es la media geométrica.

3.6 Interpolación espacial

En estudios de calidad del aire, no solo es importante conocer la concentración de los contaminantes, sino también conocer la distribución espacial de estas concentraciones. Mapas de este tipo son útiles para obtener una perspectiva de las zonas hacia donde hay una tendencia ya sea incremento de niveles o de decremento, y en consecuencia ayudan a identificar patrones de exposición potencial a la población. En combinación con otros tipos de análisis asociados al comportamiento en particular de uno o más contaminantes como indicadores, o de parámetros meteorológicos, es factible incluso identificar zonas con fuentes potenciales de emisión.^[12]

Usualmente, el primer paso para una representación geográfica es la localización óptima de los sitios de muestreo y la asociación de estos puntos con valores estadísticos de los datos. Si se cuentan con suficientes puntos espaciales equidistantes, se pueden aproximar y trazar isolíneas de igual concentración en mapas aplicando procedimientos de interpolación sencillos. No obstante, cuando se obtienen datos experimentales de un parámetro de interés que tiene una dependencia espacial, no es posible en principio, saber nada de dicha cantidad en posiciones donde no se ha medido. Para ello es necesario realizar suposiciones sobre la correlación espacial de la cantidad medida. Dicha incertidumbre es mayor cuanto más separadas están la posiciones donde están ubicados los dispositivos de medida. El "Kriging" es una técnica óptima de estimación de cantidades

con dependencia espacial óptima en el sentido de los mínimos cuadrados.^[5] El método "Kriging" cuantifica la estructura espacial de los datos -mediante el uso de variogramas llamados algunas veces semivariogramas debido a su similitud en el cálculo- y los predice mediante la interpolación, usando estadística y presenta las siguientes características:

- No es necesario ajustar las medidas a ningún modelo previo
- Utiliza la correlación espacial para filtrar el ruido
- Las medidas no tienen por qué estar regularmente distribuidas

Se asume que los datos más cercanos a un punto conocido tienen mayor peso o influencia sobre la interpolación, influencia que va disminuyendo conforme se aleja del punto de interés. El "Kriging" ordinario, así como otros métodos de interpolación como el inverso ponderado de la distancia, asumen que las predicciones de las cantidades son una combinación lineal de los datos, como lo muestra la ecuación (10):

$$Z(S_0) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(S_i)$$
 ----- (10)

Donde, $Z(S_0)$ es el valor estimado en el punto interpolado S_0 ; n es el número de observaciones vecinas usadas para la estimación y λ_i es el peso de ponderación dado al valor observado $Z(S_i)$ en las cercanías del valor S_0 . Por ejemplo, si se tuvieran 4 puntos de medición como el mostrado en la figura 14: $\lambda_2 > \lambda_4 > \lambda_3 > \lambda_1$.



Figura 14. Esquema ilustrando la influencia que ejercen los pesos de ponderación sobre el punto de interés.

El método ordinario de "Kriging" obtiene los pesos de ponderación (o influencia) de los valores, resolviendo la ecuación (11):

$$\sum_{i=1}^{n} \lambda_{i} \gamma \left[d(S_{i}, S_{j}) \right] + m = \gamma \left[d(S_{i}, S_{0}) \right], \text{ donde: } \sum_{i=1}^{n} \lambda_{i} = 1 \quad \dots \quad \text{(11)}$$

Donde: n, es el número de observaciones; m, es el multiplicador LaGrange usado para la minimización de las restricciones; λ , es el peso dado a cada una de las observaciones y la suma de todos los λ es igual a uno. Los subíndices, i y j, denotan los puntos muestreados; el subíndice "0" es el punto en estimación; S, simboliza la medición efectuada (variable medida) y d (S_i, S₀) es la distancia entre S_i y S₀ a partir del semivariograma:

$$\gamma[d(S_i, S_0)] = \operatorname{var}[Z(S_i) - (S_0)]$$
 ----- (12)

Donde γ es la semivarianza de la distancia entre el punto S_i y el S₀ y Z (S_i) es el valor estimado en el punto S_i. Esta semivarianza calculada es una medida para determinar la similitud entre observaciones, en donde a mayor similitud, menor semivarianza. Los pesos (λ) son determinados con el fin de asegurar que el error promedio para el modelo sea cero y además la varianza del error es minimizada.^[16]

3.7 Análisis de correlación

El análisis de correlación permite determinar si existe alguna correlación funcional entre 2 conjuntos de datos, y si existe, entrega el grado de esta correlación. El coeficiente de correlación entre un par de variables es:

$$r = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}} \quad \dots \quad (13)$$

Si el coeficiente de correlación, tiende a 1 significa una correlación lineal fuerte, lo que significa que si una de las variables aumenta, la otra va a aumentar de forma proporcional, si en cambio el coeficiente tiende a -1, esto es indicativo de una fuerte correlación inversamente proporcional, mientras que un valor que tiende al 0 señala que no existe una correlación lineal entre las variables.

Por otro lado, el coeficiente de determinación: R² es una medida de bondad de ajuste de modelos de regresión lineal a los datos. Es deseable que los valores de Y ajustados al modelo, sean lo más parecidos posible a los valores observados. R² es una medida de lo parecidos que son. Se define el coeficiente de determinación, como el cuadrado del coeficiente de correlación entre los valores de Y observados y los valores de Y ajustados.

El rango de R² es entre 0, cero ajuste, hasta 1, ajuste perfecto (cuando los puntos aparecen en una línea recta).

3.8 Análisis de conglomerados de datos (cluster)

El análisis "cluster" es un conjunto de técnicas utilizadas para clasificar los objetos o casos en grupos homogéneos llamados conglomerados (clusters) con respecto a algún criterio de selección predeterminado. Con este análisis, se intenta detectar grupos internamente homogéneos (y heterogéneos entre sí). El análisis consiste en agrupar un conjunto de datos multidimensionales en un conjunto de grupos homogéneos. Para ello se utilizan funciones de similitud o similaridad entre ellos. Los objetos dentro de cada grupo (conglomerado), son similares entre sí (alta homogeneidad interna) y diferentes a los objetos de los otros conglomerados o clusters (alta heterogeneidad externa). Es decir, que si la clasificación hecha es óptima, los objetos dentro de cada cluster estarán cercanos unos de otros y los cluster diferentes estarán muy apartados. Como se intenta que el conglomerado agrupe objetos similares, se necesita una medida para evaluar las diferencias y similitudes entre objetos. La similitud es una medida de correspondencia o semejanza entre los objetos que van a ser agrupados. Lo más común es medir la equivalencia en términos de la distancia entre los pares de objetos. Así, los objetos con distancias reducidas entre ellos son más parecidos entre sí que aquellos con distancias mayores y se agruparán por lo tanto, dentro del mismo cluster.

Existen dos métodos de análisis de conglomerados: métodos jerárquicos que no asumen ningún modelo estadístico para los datos, y métodos que asumen un modelo definido para los datos. En el caso de los métodos jerárquicos los datos se ordenan en niveles de manera que los niveles superiores contienen a los inferiores. La jerarquía construida permite obtener también una partición de los datos en grupos. En este caso se utiliza la matriz de distancias o similitudes entre elementos de la matriz de datos. La jerarquización se basa en el cálculo de una matriz de distancias y se aplican con n<200, ya que los cálculos y resultados se complican al aumentar el tamaño de la muestra. La representación gráfica del resultado dela agrupación jerárquica es el dendrograma, útil si efectivamente los puntos tienen una estructura jerárquica.

Para la construcción de dendogramas se eligió como medida de distancia el coeficiente de 1-r; y como clasificación jerárquica el método de Ward y la distancia Euclidiana.^[8] El método de Ward parte de una medida global de hetereogeneidad de una agrupación, "**W**" ecuación 14:

$$W = \sum_{g=1}^{G} \sum_{i=1}^{n_g} \left(x_{ig} - \overline{x_g} \right)' \left(x_{ig} - \overline{x_g} \right) \quad \dots \quad (14)$$

Donde, $\overline{x_g}$ es la media del grupo g; y $(x_{ig} - \overline{x_g})'(x_{ig} - \overline{x_g})$ es la distancia euclidiana. El criterio comienza suponiendo que cada dato forma un grupo, g = n y por tanto W es cero. A continuación se unen los elementos que produzcan el incremento mínimo de W. Obviamente esto implica tomar los más próximos con la distancia euclidiana. En la siguiente etapa se tienen n - 1 grupos, n - 2 de un elemento y uno de dos elementos. Se dice de nuevo que dos grupos se deben unir para que W crezca lo menos posible, con lo que se pasa a n - 2 grupos y así sucesivamente hasta tener un único grupo. Los valores de W van indicando el crecimiento del criterio al formar los grupos y pueden utilizarse para decidir cuántos grupos naturales contienen los datos. El método equivale a unir, en cada etapa, los grupos tales que:

$$W(a,b) = \min \frac{n_a n_b}{n_a + n_b} d^2(i,j) \quad ---- \quad (15)$$

Donde: n, es el número de individuos en cada grupo; d la distancia entre los 2 individuos i, j. En el caso del presente trabajo, se utilizó el coeficiente 1-r para establecer la distancia. Bajo este criterio, la distancia queda en función a la correlación que pueda existir entre las variables. De esta forma:

- Si r_{ij} = 1, la distancia es cero, indicando que las dos variables son idénticas
- Si r_{ij} = 0, las dos variables no están correlacionadas y la distancia es $d_{ij} = \sqrt{2n}$
- Si r_{ij} < 0, las dos variables tienen correlación negativa y la distancia tomará su valor máximo, $d_{ij} = \sqrt{4n}$, cuando las dos variables tengan correlación -1.

Para estandarizar el cálculo de estas distancia y que los valores queden entre 0 y 1, la expresión anterior se transforma en: $d_{ii} = \sqrt{1 - r/2}$

La figura 15 muestra un dendograma en donde se pueden apreciar diversas características de este tipo de gráfico.



Figura 15. Representación típica de un dendograma

En un dendrograma los objetos se representan como nodos y las ramas del árbol indican los sujetos que se han fusionado en un cluster, la longitud de las ramas indican la distancia de la fusión.

• Un dendrograma que diferencie grupos de objetos claramente tendrá pequeñas distancias en las ramas lejanas del árbol y grandes diferencias en las ramas cercanas.

• Cuando las distancias de las ramas lejanas son relativamente grandes con respecto a las cercanas el agrupamiento no será efectivo.

• La interpretación implica examinar cada cluster para asignar una etiqueta precisa que describa la naturaleza de cada cluster, para ello se analizan los centroides delos grupos.

• La interpretación del conglomerado consigue algo más que una descripción ya que proporciona un medio de evaluar los conglomerados obtenidos con aquellos propuestos por una teoría a priori o por la experiencia práctica.

Cabe mencionar que para su interpretación, el dendograma, se lee de izquierda a derecha. Las líneas verticales representan los grupos unidos. La posición de la línea en la escala indica las distancias en las que se unen los grupos. Debido a que, en las primeras etapas, muchas distancias tienen magnitudes similares, es difícil determinar la secuencia en la que se forman algunos de los primeros conglomerados. Sin embargo, es evidente que en las últimas dos etapas, las distancias en las que se combinan los conglomerados son grandes. Esta información es útil para decidir el número de conglomerados.

3.9 Modelos de receptores

Los modelos de receptores están enfocados en el comportamiento del ambiente en el punto de impacto o de recepción, son contrarios a los modelos de dispersión o modelos orientados a fuentes que se enfocan en el transporte, dilución y transformaciones que comienzan en la fuente, siguiendo luego el recorrido de los contaminantes hasta el sitio de muestreo o receptor. En este tipo de modelos, se parte de la medición de un parámetro de interés, la identificación de algún patrón morfológico o de algún descriptor químico, para después, aplicando alguna técnica de asignación sea posible identificar la fuente contribuyente. Los modelos de receptor pueden ser químicos o físicos. La tabla siguiente muestra los métodos químicos más importantes aplicados al caso de partículas suspendidas así como sus ventajas y desventajas.

Método	Ventajas	Desventajas		
Factores de enriquecimiento	Sencillo. Da evidencia del impacto de fuentes por cambios en la composición de la partícula.	Semicuantitativo, no específico		
Correlaciones univariadas de series temporales de datos	Simple. Da idea de las fuentes	No da información sobre el impacto de las fuentes		
Balance químico de masa	Da información cuantitativa basada en datos reales	Requiere conocer la composición de las emisiones de las fuentes		
Análisis multivariado	No necesita conocer a priori las fuentes	Necesita una gran cantidad de datos		

Tabla 13. Métodos de modelos de receptores aplicados al análisis de la composición de partículasy sus ventajas y desventajas (Schroeder et al., 1987).

3.10 Factores de enriquecimiento

El factor de enriquecimiento (F. E.) es una herramienta que permite estimar el grado de contribución de fuentes adicionales para un elemento dado con respecto a la contribución que se tendría para este mismo elemento por una fuente de emisión más importante. Para esta estimación, se hace uso de un elemento de referencia que no es emitido por esa fuente de emisión importante. En el caso de partículas suspendidas, se considera que el suelo es un contribuyente natural y que un elemento trazador de éste puede utilizarse como referencia. La ecuación base para el factor de enriquecimiento es:

$$F.E. = \frac{\left(X_{i}/X_{referencia}\right)_{aire}}{\left(X_{i}/X_{ref erencia}\right)_{corteza terrestre}} \quad ---- \quad (16)$$

donde: X_i es el elemento de interés, $X_{referencia}$, es el elemento trazador.

Si el valor del factor de enriquecimiento es cercano ala unidad, el elemento presenta predominantemente a la corteza como origen. Si el factor de enriquecimiento es entre 1-10 se asume está menos enriquecido de emisiones antropogénicas. Entre 10 y 100, está medianamente enriquecido, y arriba de 100 está altamente enriquecido debido a la actividad humana en el área de interés. Elementos como el Al, Si, Ti, Fe se usan comúnmente como elemento de referencia para el cálculo de los factores, debido a que son muy abundantes en el material crustal y no son significativamente afectados por la contaminación. En el presente estudio se tomó como referencia al Fe de la matriz de referencia corteza terrestre de Wedepohl, K.H.^[9]

3.11 Rosas de vientos

El viento es un elemento climatológico definido como "el aire en movimiento" y se describe por dos características: 1) la velocidad y 2) la dirección. Debido a esto es que se considera un vector con magnitud (dada por la velocidad) y dirección. Los meteorólogos crearon una gráfica llamada Rosa de los vientos (ver figura 16) la cual permite representar simultáneamente la relación que existe entre las características que componen el viento.



Figura 16. Rosa de vientos de 16 sectores.

La información de cada rosa de viento muestra la: frecuencia de ocurrencia de los vientos en 16 sectores de dirección (E, ENE, NE, NNE, W, WNW, NW, NNW, ESE, SE, SSE, S, SSW, N, WSW, SW) y en clases de velocidad del viento para una localidad y un periodo de tiempo dado; identificación de la estación, mes y periodo de registro; y esquema de colores usados para categorizar las velocidades del viento.

Las rosas de viento en ocasiones son usadas para representar gráficamente la dirección de transporte dominante de los vientos de un área. Debido a las influencias locales de terreno, posibles efectos de costa, exposición de los instrumentos y variabilidad temporal del viento, la estadística de la rosa de vientos puede no ser siempre representativa de los vientos de un área. Otras condiciones meteorológicas pueden ser también importantes para determinar la formación y transporte de ciertos contaminantes atmosféricos, particularmente contaminantes reactivos.

Al construir una rosa de vientos se siguen los mismos pasos que al hacer una tabla de frecuencias, pero ahora manejando dos o más rasgos de interés. Aquí una categoría es la dirección y sus subcategorías son los 16 rumbos, la otra categoría es la velocidad y generalmente se utilizan los diferentes tipos de viento considerados por la escala Beaufort como las subcategorías. Esta tabla permite crear la rosa de los vientos como un método gráfico de presentación conjunta de las distribuciones de frecuencia de la intensidad (velocidad) y dirección del viento.^[17]

4 Resultados y discusión de resultados.

4.1 Estadística general

La Tabla14 presenta el condensado del análisis estadístico de las concentraciones de PST y los metales seleccionados para este análisis. El promedio de los datos de PST indica que el orden de abundancia fue Cayacal>Coyuquilla>Huaricho>Villita (77.4 ± 24.7; 68.3 ± 34.4 ; 56.8 ± 16.1 ; $54 \pm 14.1 \ \mu g/m^3$ respectivamente), en tanto que las medianas fueron muy similares en el orden Cayacal>Coyuquilla>Villita>Huaricho, aunque en los primeros sitios fueron menores que el promedio y en las últimas dos fueron mayores que el promedio respectivo. En Coyuquilla se observó la desviación estándar más alta, y en Villita la más baja. En principio se podría decir que el sitio más "contaminado" por partículas fue Cayacal que se ubica cercana a la zona industrial de Lázaro Cárdenas. En cuanto a las medias geométricas, también presentan el mismo orden que la media, y las desviaciones estándar geométricas siguen el orden: Coyuguilla>Cayacal>Huaricho>Villita (73.3; 59.8; 50.2 v 52.0 µg/m³ respectivamente). La media geométrica de las PST fue menor en todos los casos que el promedio y la mediana, lo que indica que su distribución de frecuencia fue sesgada hacia los valores bajos como era esperado. La desviación estándar geométrica, que es el cociente entre la concentración en el valor 84 de la distribución de probabilidad acumulada y la media geométrica y que indica que mientras más alejado sea este cociente de la unidad, más dispersos los valores con respecto a esta media, resultó en el orden: Coyuquilla>Cayacal>Huaricho>Villita (1.7; 1.41; 1.39>1.34, respectivamente).

Con respecto a los metales, el hierro fue el más abundante siendo Cayacal el sitio donde se registró el promedio de concentraciones mayor y en Huaricho el menor (5.7 ± 3.23; y 2.38 ± 1.06 μ g/m³ respectivamente). Ese mismo orden se mantuvo con las medias geométricas (4.89 y 2.22 μ g/m³, respectivamente). El metal menos abundante fue el níquel siendo también más abundante en Cayacal (promedio: 0.00898 ± 0.0035 μ g/m³) y el menos en Villita (promedio: 0.00536 ± 0.00281 μ g/m³). Las medias geométricas sostuvieron el mismo orden (0.0082 y 0.0045 μ g/m³ respectivamente), aunque la dispersión respecto a esta media fue mayor en Coyuquilla (D. E. _{geom} = 2.2) y menor en Cayacal (D. E. _{geom} = 1.5).

Tabla 14. Resultados estadísticos del muestreo de PST y metales (concentracion, µg/m [°]).									
Estadístico	PST	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Со	Ni	Pb
		r	r	Caya	acal	1		r	
Promedio	77.46	1.70E-01	2.99E-02	1.00E-01	5.77	6.80E-02	1.00E-03	8.98E-03	1.90E-02
Mediana	76.64	1.61E-01	2.93E-02	9.02E-02	5.10	6.68E-02	1.05E-03	8.64E-03	1.48E-02
D.E.	24.74	7.67E-02	1.28E-02	5.23E-02	3.23	1.98E-02	3.56E-04	3.56E-03	1.42E-02
Mínimo	26.32	5.11E-02	6.11E-03	1.45E-02	0.75	3.35E-02	3.56E-04	1.97E-03	4.76E-03
Máximo	140.18	3.57E-01	6.15E-02	2.45E-01	16.01	1.09E-01	1.96E-03	2.16E-02	7.25E-02
P25	60.50	1.13E-01	2.19E-02	6.31E-02	3.55	5.28E-02	7.12E-04	6.74E-03	9.87E-03
P75	92.47	2.03E-01	3.80E-02	1.24E-01	7.77	8.37E-02	1.20E-03	1.11E-02	2.26E-02
P95	115.11	3.07E-01	4.72E-02	1.95E-01	11.04	9.70E-02	1.67E-03	1.41E-02	4.60E-02
IVIEdia _{geom.}	73.34	1.53E-01	2.68E-02	8.62E-02	4.89	6.50E-02	9.38E-04	8.23E-03	1.56E-02
D. E. geom	1.41	1.01	1.05	1.80	1.84	1.30	1.45	1.55	1.82
Dromodio	69.27	2 11 5 01	2 07E 02		2 00	2 265 02	1 065 02	5 00E 02	1 025 02
Mediana	65 50	2.11E-01	2.07E-02	4.74E-02	2.90	3.30E-02	8.45E-04	1.00E-03	8 20E-02
SD	3/ 3/	1.00E-01	1.02E-02	2.85E-02	1 78	1.02E-02	6.65E-04	4.99E-03	5.20E-03
S.D. Mínimo	21.88	5.00E-02	5.20E-02	2.05E-02	0.90	1.02E-02	2.53E-04	4.40E-03	2.62E-03
Máximo	145.87	5.60E-01	6.66E-02	1.41E 02	6.77	5.01E-02	2.00E 04	1.20E 00	2.02E 00
P25	37.47	8.73E-02	8.62E-03	2.25E-02	1.58	2.85E-02	3.86E-04	1.80E-03	6.29E-03
P75	96.82	3.22E-01	2.69E-02	6.73E-02	4.24	4.03E-02	1.58E-03	9.44E-03	1.35E-02
P95	119.62	3.48E-01	5.15E-02	9.74E-02	6.30	4.85E-02	2.06E-03	1.51E-02	2.04E-02
Media _{geom.}	59.87	1.73E-01	1.60E-02	3.98E-02	2.50	3.19E-02	8.41E-04	4.39E-03	8.62E-03
D. E. geom.	1.70	1.94	2.04	1.81	1.82	1.42	2.03	2.29	1.81
		-		Huari	cho	-		-	
Promedio	52.83	1.16E-01	2.08E-02	4.47E-02	2.38	6.78E-02	6.86E-04	6.30E-03	1.09E-02
Mediana	54.89	1.04E-01	1.92E-02	3.60E-02	1.99	6.13E-02	7.12E-04	5.01E-03	8.28E-03
S.D.	16.12	6.69E-02	9.27E-03	2.12E-02	1.06	3.00E-02	3.00E-04	3.66E-03	7.25E-03
Mínimo	21.40	1.58E-02	6.18E-03	1.32E-02	0.68	2.66E-02	2.49E-04	1.85E-03	2.29E-03
Máximo	90.40	2.95E-01	4.50E-02	9.78E-02	5.56	1.36E-01	1.59E-03	1.75E-02	3.16E-02
P25	40.00	6.62E-02	1.49E-02	2.90E-02	1.74	4.16E-02	4.61E-04	3.74E-03	5.66E-03
P75	62.88	1.57E-01	2.72E-02	5.85E-02	2.76	8.47E-02	8.40E-04	8.06E-03	1.40E-02
P95	76.68	2.26E-01	3.81E-02	8.37E-02	4.28	1.28E-01	1.16E-03	1.42E-02	2.86E-02
Media _{geom.}	50.25	9.66E-02	1.89E-02	4.04E-02	2.18	6.17E-02	6.26E-04	5.41E-03	9.02E-03
D. E. geom.	1.39	1.91	1.56	1.56	1.52	1.55	1.54	1.73	1.85
Villita									
Promedio	54.17	1.31E-01	2.15E-02	4.68E-02	2.50	1.38E-01	6.99E-04	5.36E-03	9.02E-03
Mediana	56.57	1.23E-01	2.03E-02	4.51E-02	2.38	1.40E-01	7.08E-04	4.85E-03	7.72E-03
S.D.	14.53	5.42E-02	9.43E-03	2.03E-02	1.30	3.36E-02	2.23E-04	2.81E-03	5.68E-03
Mínimo	26.50	3.48E-02	7.24E-03	1.33E-02	0.54	6.95E-02	3.39E-04	4.31E-04	2.54E-03
Máximo	90.01	2.80E-01	5.16E-02	1.09E-01	7.07	1.90E-01	1.17E-03	1.38E-02	3.15E-02
P25	44.62	9.91E-02	1.57E-02	3.17E-02	1.73	1.17E-01	5.63E-04	3.44E-03	5.43E-03
P75	64.40	1.66E-01	2.50E-02	5.56E-02	2.88	1.63E-01	8.15E-04	6.83E-03	9.73E-03
P95	72.23	2.18E-01	3.70E-02	8.52E-02	5.36	1.86E-01	1.11E-03	9.75E-03	1.88E-02
Media nor	52,04	1.19E-01	1.96E-02	4.26E-02	2.22	1.34E-01	6.64E-04	4.56E-03	7.69E-03
D.E. geom	1.34	1.56	1.55	1.56	1.63	1.30	1.39	1.88	1.75
goom	-								

ontropiór $u \alpha / m^{3}$. . . طزمانه . . . ato lo ~ (~ . .

Las concentraciones máximas de PST de la Tabla 14 siguen el orden: Coyuquilla (145.8 μ g/m³) > Cayacal (140.1 μ g/m³) >Huaricho (90.4 μ g/m³) \approx Villita (90.1 μ g/m³). Estos valores se ubican por del valor limite recomendado como máximo para un muestreo de 24 horas así como lo indica la respectiva norma mexicana de calidad del aire de 210 μ g/m³ en 24 horas para el percentil 98 de las concentraciones de PST medidas en un año. En México no se cuenta con norma anual para PST. Lo anterior sugiere que durante el periodo de estudio se mantuvo una calidad del aire aceptable para este contaminante en la zona de estudio.

Las Figuras 17 a 20 presentan las gráficas de la frecuencia acumulada contra el logaritmo del rango de concentración para PST, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Co, Ni y Pb para cada uno de los sitios. En Cayacal la tendencia para prácticamente todos los elementos, incluyendo las PST, se aproximó a una línea recta en concordancia con lo esperado para una distribución log-normal. El orden de magnitud de las concentraciones considerando las medias geométricas fue: PST>Fe>Ti>Mn>Cu>V>Pb>Ni>Co. Para Coyuquilla se aprecia que la tendencia de las concentraciones de PST, Ti, Pb y Co parecen alejarse un tanto de la distribución log-normal ya que la recta esperada de las respectivas gráficas no lo es tanto. La magnitud de las concentraciones en este sitio con las respectivas medias geométrica siguió el orden: PST>Fe>Ti>Mn>Cu>V>Pb>Ni>Co. En Huaricho las graficas resultaron en general en líneas rectas, implicando distribuciones log-normales. La magnitud de las concentraciones en este sitio fue: PST>Fe>Ti>Cu>Mn>V>Pb>Ni>Co. Para Villita las gráficas resultaron también en prácticamente líneas rectas. La abundancia de concentraciones con respecto a la media geométrica obtenida fue:

PST>Fe>Cu>Ti>Mn>V>Pb>Ni>Pb.

Los resultados anteriores indican que el comportamiento con respecto a la magnitud en las concentraciones fue similar en general similar, excepto que en Huaricho el cobre fue más abundante que el manganeso y que en Villita el cobre fue más abundante tanto del titanio como del manganeso.



Figura 17. Gráfica del logaritmo de los límites superiores de rangos de concentración contra la probabilidad del porciento acumulativo para las concentraciones de PST, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Co, Ni y Pb en Cayacal entre Octubre del 2008 y Enero del 2010.



Figura 18. Gráfica del logaritmo de los límites superiores de rangos de concentración contra la probabilidad del porciento acumulativo para las concentraciones de PST, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Co, Ni y Pb en Coyuquilla entre Enero del 2008 y Enero del 2010.



Figura 19. Gráfica del logaritmo de los límites superiores de rangos de concentración contra la probabilidad del porciento acumulativo para las concentraciones de PST, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Co, Ni y Pb en Huaricho entre Octubre del 2008 y Enero del 2010.



Figura 20. Gráfica del logaritmo de los límites superiores de rangos de concentración contra la probabilidad del porciento acumulativo para las concentraciones de PST, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Co, Ni y Pb en Huaricho entre Octubre del 2008 y Diciembre del 2009.

La comparación entre las concentraciones y los diversos sitios por especie en forma de gráficas de caja y bigotes se muestran en las Figuras 21 a 24. Para PST, aunque la mediana de las concentraciones fue mayor en Cayacal, la amplitud de los percentiles 75 y 25 fue mayor en Coyuquilla, así como los extremos dados por lo percentiles 10 y 90, e incluso el valor mayor se registró en este sitio como ya se mencionó. Villita presentó el rango de percentiles 75 y 25 más reducido.

En lo referente a los metales contenidos en las PST, los valores más altos de la mediana de las concentraciones de Ti se presentaron en Coyuquilla, incluyendo el rango de percentiles 75 y 10, los percentiles 90 y 10, y el máximo. El orden de magnitud fue: Coyuquilla>Cayacal>Villita>Huaricho. Para vanadio la magnitud de las medianas de la concentraciones fue en el orden: Cayacal>Villita>Huaricho>Coyuquilla, aunque los extremos fueron más notables en este último sitio. La mediana de las concentraciones para Mn se presentó de la forma: Cayacal>Villita>Coyuquilla~Huaricho. Los valores de extremos para el máximo, percentil 90 y percentil 75 de manganeso se registraron en Cayacal. Un comportamiento similar al Mn fue observado para Fe, tanto en orden como en valores extremos en este sitio donde se midieron concentraciones de Fe en las PST mayores incluso a 15 µg/m³. El cobre presentó un comportamiento diferente a todos los casos y el orden de magnitud de las medianas de las concentraciones fue: Villita>Cayacal>Huaricho>Coyuqilla. La mediana de Villita fue 4 veces más grande que la de Coyuquilla. En tanto, la magnitud de las medianas de Co fue: Cayacal>Coyuquilla>Huaricho ~ Villita, aunque el rango de los percentiles 75 y 25 resultó más amplio para Coyuquilla incluyendo los valores extremos. La mediana de las concentraciones de níquel registró un comportamiento similar en varios sitios siguiendo el orden: Cayacal>Coyuquilla ~ Huaricho ~ Villita. La diferencia entre las estaciones Coyuquilla, Huaricho y Villita fue la amplitud del rango en los percentiles 75 y 25. Una situación similar se presentó para el caso del Pb que en general tuvo una distribución en la mediana de sus concentraciones muy similar en todos los sitios, dominando ligeramente Cayacal. Los extremos fueron más marcados en Cayacal.



Figura 21. Gráficas de caja y bigotes para PST, y Ti y V en las PST muestreadas en las estaciones Cayacal, Coyuquilla, Hiaricho y Villita.



Figura 22. Gráficas de caja y bigotes para Mn, Fe y Cu en las PST muestreadas en las estaciones Cayacal, Coyuquilla, Hiaricho y Villita.



Figura 23. Gráficas de caja y bigotes para Co, Ni y Pb en las PST muestreadas en las estaciones Cayacal, Coyuquilla, Hiaricho y Villita.

4.2 Estacionalidad de las partículas suspendidas totales y elementos traza

Las series de tiempo de las concentraciones de PST y los elementos traza con respecto a cada uno de los sitios se muestran en forma gráfica de la figura 24 a la 59. La serie para PST muestra que las concentraciones mayores se presentaron entre abril y mayo, y las menores en la época de lluvias que va de junio a septiembre. En noviembre y febrero se presentan algunos valores elevados principalmente en Cayacal.

Para los metales en general aparecen en las series de tiempo espacios sin datos para algunas fechas, básicamente porque el resultado del análisis respectivo estuvo por abajo del límite de detección, por lo que se decidió no incorporar estos resultados en la evaluación. El titanio se aproximó al patrón de concentraciones de PST, sin embargo, sus mayores concentraciones se centraron entre junio y julio en plena época de lluvias, con un segundo periodo de valores relativamente elevados en noviembre. El vanadio en las PST tuvo un comportamiento diferente al titanio. Tuvo mayores valores en octubre-noviembre en los sitios Cayacal y Villita, en tanto que estos máximos fueron mayo en Coyuquilla y Huaricho. El manganeso y el hierro presentaron un comportamiento similar con los valores mayores entre octubre y noviembre, para un segundo periodo en febrero-marzo, y otro en mayo, con una aparente disminución en la temporada de lluvias. Con respecto al cobre, los patrones mostraron mayores valores en noviembre-diciembre, y en febreromarzo en Cayacal, en mayo en Huaricho y a lo largo del periodo diciembre-abril en Villita. En Coyuquilla gran parte de las concentraciones estuvieron por abajo del límite de detección. Asimismo, en todos los casos, la época de lluvia llevo a una ocurrencia de valores mínimos en este elemento. El cobalto tuvo los valores mayores en mayo en prácticamente todos los sitios. Se registraron abundantes concentraciones por abajo del límite de detección en todos los sitios. El níquel tuvo un comportamiento irregular en todos los sitios con una aparente mayor ocurrencia de niveles altos en noviembre. Para el plomo se observaron dos periodos claramente marcados: febrero y abril-mayo. En este caso la influencia de las lluvias fue ligeramente detectable.

El análisis de las series de tiempo tiende en general a que los periodos octubrenoviembre, febrero-marzo, y mayo fueran los de concentraciones mayores. El efecto de la lluvia pudo observarse en casi todos los casos.



Figura 24. Serie de tiempo de las concentraciones de PST medidas en el sitio Cayacal.



Figura 25. Serie de tiempo de las concentraciones de PST medidas en el sitio Coyuquilla.



Figura 26. Serie de tiempo de las concentraciones de PST medidas en el sitio Huaricho.



Figura 27. Serie de tiempo de las concentraciones de PST medidas en el sitio Villita.



Figura 28. Serie de tiempo de las concentraciones de Ti en PST medidas en el sitio Cayacal.



Figura 29. Serie de tiempo de las concentraciones de Ti en PST medidas en el sitio Coyuquilla.



Figura 30. Serie de tiempo de las concentraciones de Ti en PST medidas en el sitio Huaricho.


Figura 31. Serie de tiempo de las concentraciones de Ti en PST medidas en el sitio Villita.



Figura 32. Serie de tiempo de las concentraciones de V en PST medidas en el sitio Cayacal.



Figura 33. Serie de tiempo de las concentraciones de V en PST medidas en el sitio Coyuquilla.



Figura 34. Serie de tiempo de las concentraciones de V en PST medidas en el sitio Huaricho.



Figura 35. Serie de tiempo de las concentraciones de V en PST medidas en el sitio Villita.



Figura 36. Serie de tiempo de las concentraciones de Mn en PST medidas en el sitio Cayacal.



Figura 37. Serie de tiempo de las concentraciones de Mn en PST medidas en el sitio Coyuquilla.



Figura 38. Serie de tiempo de las concentraciones de Mn en PST medidas en el sitio Huaricho.



Figura 39. Serie de tiempo de las concentraciones de Mn en PST medidas en el sitio Villita.



Figura 40. Serie de tiempo de las concentraciones de Fe en PST medidas en el sitio Cayacal.



Figura 41. Serie de tiempo de las concentraciones de Fe en PST medidas en el sitio Coyuquilla.



Figura 42. Serie de tiempo de las concentraciones de Fe en PST medidas en el sitio Huaricho.



Figura 43. Serie de tiempo de las concentraciones de Fe en PST medidas en el sitio Villita.



Figura 44. Serie de tiempo de las concentraciones de Cu en PST medidas en el sitio Cayacal.



Figura 45. Serie de tiempo de las concentraciones de Cu en PST medidas en el sitio Coyuquilla.



Figura 46. Serie de tiempo de las concentraciones de Cu en PST medidas en el sitio Huaricho.



Figura 47. Serie de tiempo de las concentraciones de Cu en PST medidas en el sitio Villita.



Figura 48. Serie de tiempo de las concentraciones de Co en PST medidas en el sitio Cayacal.



Figura 49. Serie de tiempo de las concentraciones de Co en PST medidas en el sitio Coyuquilla.



Figura 50. Serie de tiempo de las concentraciones de Co en PST medidas en el sitio Huaricho.



Figura 51. Serie de tiempo de las concentraciones de Co en PST medidas en el sitio Villita.



Figura 52. Serie de tiempo de las concentraciones de Ni en PST medidas en el sitio Cayacal.



Figura 53. Serie de tiempo de las concentraciones de Ni en PST medidas en el sitio Coyuquilla.

Página | 88



Figura 54. Serie de tiempo de las concentraciones de Ni en PST medidas en el sitio Huaricho.



Figura 55. Serie de tiempo de las concentraciones de Ni en PST medidas en el sitio Villita.



Figura 56. Serie de tiempo de las concentraciones de Pb en PST medidas en el sitio Cayacal.



Figura 57. Serie de tiempo de las concentraciones de Pb en PST medidas en el sitio Coyuquilla.



Figura 58. Serie de tiempo de las concentraciones de Pb en PST medidas en el sitio Huaricho.



Figura 59. Serie de tiempo de las concentraciones de Pb en PST medidas en los sitios Villita.

4.3 Coeficientes de correlación

Los resultados del análisis de correlación de Pearson entre las PST y los diferentes elementos por estación se muestran en las Tabla 8 a 11. En estas tablas, las correlaciones mayores a r = 0.85 se consideraron como buenas mientras que a las correlaciones entre 0.85 y 0.71 como aceptables, estos rangos fueron marcados en color amarillo, y al rango entre 0.55 y 0.7 en color naranja. Para Cayacal, las correlaciones más altas por arriba de 0.7 en este sitio se observaron para Mn-Fe, Pb-Fe, Mn-Pb, Ti-Co, PST-Fe, y V-Ni, en ese orden, en tanto que hay correlación positiva de baja a moderada entre Fe-V, PST-Pb, PST-Mn, PST-Ti, y Mn-Ti.

Tabla 15. Coeficientes de correlación entre las concentraciones de PST y los elementos Ti, V, Mn, Fe, Cu, Co, Ni y Pb para la estación Cayacal.

Parámetro	PST	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Со	Ni	Pb
PST	1	0.5707	0.5067	0.5867	0.7478	0.0007	0.4748	0.2897	0.6266
Ti	0.5707	1	0.1230	0.5619	0.5266	0.0006	<mark>0.7862</mark>	0.0358	0.4824
V	0.5067	0.1230	1	0.4592	0.6345	0.0415	0.1703	0.7208	0.5119
Mn	0.5867	0.5619	0.4592	1	0.8823	0.1189	0.5091	0.2144	<mark>0.8079</mark>
Fe	0.7478	0.5266	0.6345	0.8823	1	0.0767	0.5192	0.3498	<mark>0.8376</mark>
Cu	0.0007	0.0006	0.0415	0.1189	0.0767	1	0.0257	0.0194	0.0433
Со	0.4748	0.7862	0.1703	0.5091	0.5192	0.0257	1	0.0769	0.4353
Ni	0.2897	0.0358	0.7208	0.2144	0.3498	0.0194	0.0769	1	0.3255
Pb	0.6266	0.4824	0.5119	0.8079	0.8376	0.2081	0.4353	0.3255	1

Tabla 16. Coeficientes de correlación entre las concentraciones de PST y los elementos Ti, V, Mn, Fe, Cu, Co, Ni y Pb para la estación Coyuquilla.

Parámetro	PST	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Со	Ni	Pb
PST	1	0.8535	0.6005	0.8292	0.8629	0.6786	0.8482	0.6379	0.5114
Ti	0.8535	1	0.5733	0.8059	0.8353	0.5524	0.9265	0.5157	0.4186
V	0.6005	0.5733	1	0.8476	0.8076	0.4917	0.6356	0.9078	0.8706
Mn	0.8292	0.8059	0.8476	1	0.9701	0.7248	0.8454	0.7993	0.7321
Fe	0.8629	0.8353	0.8076	0.9701	1	0.6842	0.8424	0.7731	0.6719
Cu	0.6786	0.5524	0.4917	0.7248	0.6842	1	0.4580	0.5944	0.4020
Со	0.8482	0.9265	0.6356	0.8454	0.8424	0.4580	1	0.5550	0.4776
Ni	0.6379	0.5157	0.9078	0.7993	0.7731	0.5944	0.5550	1	0.8823
Pb	0.5114	0.4186	0.8706	0.7321	0.6719	0.6340	0.4776	0.8823	1

Parámetro	PST	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Со	Ni	Pb
PST	1	0.6214	0.4959	0.7143	0.6478	0.1801	0.4571	0.1686	0.4676
Ti	0.6214	1	0.3905	0.5767	0.4476	0.2276	0.5511	0.1761	0.1966
V	0.4959	0.3905	1	0.5662	0.5723	0.1841	0.3314	0.4915	0.5112
Mn	0.7143	0.5767	0.5662	1	0.8521	0.2331	0.5632	0.1916	0.5529
Fe	0.6478	0.4476	0.5723	0.8521	1	0.1164	0.5344	0.2128	0.6222
Cu	0.1801	0.2276	0.1841	0.2331	0.1164	1	0.3471	0.0592	0.0735
Со	0.4571	0.5511	0.3314	0.5632	0.5344	0.3471	1	0.1422	0.4364
Ni	0.1686	0.1761	0.4915	0.1916	0.2128	0.0592	0.1422	1	0.2300
Pb	0.4676	0.1966	0.5112	0.5529	0.6222	0.2711	0.4364	0.2300	1

Tabla 17.Coeficientes de correlación entre las concentraciones de PST y los elementos traza parala estación Huaricho.

 Tabla 18.
 Coeficientes de correlación entre las concentraciones de PST y los elementos traza para la estación Villita.

Parámetro	PST	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Co	Ni	Pb
PST	1	0.2560	0.3124	0.1522	0.1611	0.1317	0.0720	0.1104	0.0928
Ti	0.2560	1	0.3249	0.3510	0.1562	0.0307	0.5822	0.0283	0.1140
V	0.3124	0.3249	1	0.4505	0.5284	0.0631	0.3728	0.5815	0.3631
Mn	0.1522	0.3510	0.4505	1	0.8565	0.0442	0.5084	0.1186	0.7523
Fe	0.1611	0.1562	0.5284	0.8565	1	0.0723	0.3529	0.2672	0.7610
Cu	0.1317	0.0307	0.0631	0.0442	0.0723	1	0.0318	0.0224	0.0822
Со	0.0720	0.5822	0.3728	0.5084	0.3529	0.0318	1	0.2159	0.3719
Ni	0.1104	0.0283	0.5815	0.1186	0.2672	0.0224	0.2159	1	0.2306
Pb	0.0928	0.1140	0.3631	0.7523	0.7610	-0.2867	0.3719	0.2306	1

Prácticamente todas las especies en Cayacal que correlacionan están asociadas a los procesos de producción de acero, aunque también se encuentran en suelo, incluyendo al titanio que no es característico de procesos de fundición. El titanio está asociado más a procesos de combustión y de incineración, además de que es un elemento presente también en el mineral ilmenita (TiFeO₃) que también abunda en arena de playas ^[6].El cobalto también parece estar asociado al titanio (r = 0.78). Es posible que también exista una asociación entre el Co con el Ti y Ni que se encuentran naturalmente en la arena y minerales de esa

costa ^[14]. No obstante, el Ni no correlaciona con el Ti, sino con el V. El vanadio, aunque puede ser emitido en la producción de acero, generalmente puede estar más asociado con el Ni en procesos de la combustión.

En Coyuquilla prácticamente todas las especies correlacionaron unas con otras. Las PST tuvieran una buena correlación positiva con Fe y Ti. La correlación más alta fue entre Fe-Mn (r = 0.97). El Ti correlacionó casi con Mn, Fe y Co, y en menor grado con V y Cu, pero no con Ni y Pb. Esto podría sugerir que dominó la contribución por suelo y aerosoles marinos. El Co tuvo correlación aceptable con Fe y Mn y baja correlación con V y Ni, lo que indicaría que la combustión no sería su posible origen. El V y Ni resultaron fuertemente correlacionados (r = 0.9) igual que el Pb con estos dos elementos (r = 0.87 con V, y r = 0.88 con Ni). Lo anterior indica una asociación con procesos de combustión. El Cu sólo tuvo buena correlación con Mn (r = 0.72) y en orden descendente con Fe, Ti y Ni.

En Huaricho las PST tuvieron correlación apenas aceptable con Mn (r = 0.71), siendo bajas con respecto a Fe (r = 0.64) y Ti (r = 0.62). No se observa correlación entre PST y los otros metales en este sitio. La mejor correlación entre los metales fue entre Fe y Mn (r = 0.85). El Ti tuvo correlación baja únicamente con Mn (r 00.57), V (r = 0.56) y Co (r = 0.55). Entre el V y Ni no se observó correlación, ni entre el Pb y estos dos metales. La correlación entre el cobalto y Ti, Mn y Fe resultó muy pobre.

Las PST en Villita no correlacionaron con ninguno de los metales analizados. La correlación más alta resultó para Mn-Fe con una r = 0.85. Otras dos correlaciones aceptables fueron entre Mn-Pb (r = 0.75) y Fe-Pb (r = 0.76). Entre V-Ni la correlación fue baja (r = 0.58) en tanto que entre Pb y estos metales no se obtuvo ninguna correlación. El Co y Ti resultaron con correlación baja (r = 0.58). El Cu, que fue el metal más abundante de todos los sitios que no correlacionó con ninguno de los otros metales.

En cambio, la mediana de las concentraciones de Cu contenidas en las PST siguieron el orden: Villita>Cayacal>Huaricho>Coyuquilla, dominando en Villita en todos los parámetros resultantes de la gráfica de caja y bigote. El Cu en Coyuquilla se mantuvo en rangos reducidos. En el caso del Co, la mediana de las concentraciones se ordenó de la forma: Cayacal>Coyuquilla>Huaricho~Villita, aunque la amplitud del rango de los percentiles 75 y 25 fue por mucho más amplia en Coyuquilla, incluyendo los valores máximos. La mediana de las concentraciones para níquel siguió el orden de magnitud: Cayacal>Huaricho ~

Coyuquilla ~ Villita con un rango más amplio en los precentiles 75 y 25 en Coyuquilla, el máximo en Cayacal, y con extremos sobresalientes en Huaricho. Finalmente, la mediana de las concentraciones de Pb en las PST presentó un orden de magnitud reducido de acuerdo a: Cayacal>Huaricho ~ Villita ~ Coyuquilla, siendo los valores extremos más extremos y mayores observados en Cayacal.

El análisis de correlación entre las PST de los diferentes sitios se muestra en la Figura 60. Las gráficas muestran que las mejores correlaciones se encontraron entre Cayacal con Huaricho y Villita, y entre Huaricho y Villita. Si bien las correlaciones no son mayores a una r² mayor a 0.5, muestran una asociación positiva. No hay una correlación al menos clara entre Coyuquilla y Cayacal, así como con Huaricho y Villita, mientras que entre Cayacal-Huaricho y Villita si parece haber evidencia de que están bajo una misma influencia. Coyuquilla se ubica varios kilómetros al oriente de la zona de Lázaro Cárdenas, lo que implicaría que podría estar recibiendo influencia más de la termoeléctrica, del suelo local y de la brisa marina, por estar más cerca de este tipo de fuentes.



Figura 60. Análisis de correlación de las concentraciones de PST en los sitios Cayacal, Coyuquilla, Huaricho y Villita.

4.4 Análisis de conglomerados.

El análisis de conglomerados ayuda a identificar el posible origen de los metales en las PST. Las Figuras 61 a 64 muestran los dendogramas resultantes por sitio de muestreo. Para todos los sitios en general se observan tres grupos dominantes, uno definido sólo por el Fe, un segundo grupo dominado por el Ti en Cayacal, Coyuquilla y Huaricho, aunque el titanio comparte con cobre un solo grupo en Villita, y un tercer grupo donde el Mn domina sobre una combinación entre los demás elementos. El Fe y el Ti tienen un origen natural de tipo mineral aunque parecen ser independientes. Es posible que parte del Ti esté más asociado a aerosoles marinos costeros.



Figura 61. Dendograma para el sitio Cayacal (nótese que la escala es logarítmica).

Para Cayacal, existen otras asociaciones sobresalientes como el Ni con Co, y estos a su vez con el Pb. Los tres elementos conforman un grupo con el V. Este grupo se asocia con Cu para hacer un conglomerado que finalmente se asocia con Mn. En el caso de Coyuquilla las asociaciones particulares más importantes son entre Pb-Ni, que a la vez establecen un

grupo con Co. Estos tres hacen un conjunto con el V y todos estos se asocian con Cu, para finalmente todo este conglomerado asociarse con Mn.



Figura 62. Dendograma para el sitio Coyuquilla (nótese que la escala es logarítmica).



Figura 63. Dendograma para el sitio Huaricho (nótese que la escala es logarítmica).

Página | 100



Figura 64. Dendograma para el sitio Villita (nótese que la escala es logarítmica).

En Huaricho resulta una asociación particular entre Cu y Mn y entre Ni y Co. Estos dos últimos se asocian con el V y el Pb, que a su vez se agrupan con el Cu y Mn. En Villita destaca la asociación entre Cu y Mn a pesar de que no tuvieron una correlación clara en el respectivo análisis, lo que sugiere que probablemente tienen un mismo origen. El níquel y el cobalto resultan en el mismo grupo, y estos dos con Pb, para los tres finalmente hacer un conglomerado con el V.

En prácticamente todos los casos se establece un pequeño conglomerado entre Ni, Co y Pb, y todos en conjunto con el V. El vanadio es un trazador típico de emisiones por combustión. Como ya se mencionó, el Ni y el Pb también están asociados con combustión, en tanto el Ni y el Co podrían tener contribuciones de fundición y suelos.

4.5 Análisis de factores de enriquecimiento

Los factores enriquecimiento ayudan a diferenciar el origen de elementos traza de antropogénico y natural. El elemento utilizado como referencia fue el hierro, según se explicó anteriormente. Los resultados del denominador en la ecuación:
F.E. =
$$\frac{\left(X_{i}/X_{referencia}\right)_{aire}}{\left(X_{i}/X_{ref erencia}\right)_{corteza terrestre}}$$

, tomando en cuenta el Fe crustal se muestran en la tabla 19.

Elemento	Concentración (ppb)	X _i /Fe _{ref}		
Fe ^[9]	35400	1		
Ti	4700	0.1328		
V	95	0.0027		
Mn	690	0.0195		
Cu	30	8.5E ⁻⁴		
Со	12	3.4E ⁻⁴		
Ni	44	0.0012		
Pb	15	4.2E ⁻⁴		

Tabla 19. Concentraciones de elementos traza en el suelo y su relación con respecto al Fe_{crustal} tomado como referencia.

El cálculo de los factores de enriquecimiento para los elementos considerados por sitio de muestreo se presenta en la Tabla 20. El enriquecimiento sobresaliente fue Cu en todos los sitios que fue siempre F. E. >10, destacando Villita con un F. E. = 78. En general el orden de enriquecimiento fue: Cu>Pb>V>Ni>Mn>Co>Ti. Los elementos plomo, vanadio y níquel tuvieron un factor de enriquecimiento de entre 1 y 10, y el resto por abajo de 1. Este análisis sugiere que el fuerte enriquecimiento de cobre se debe a una fuente antropogénica. Para el Pb, V y Ni, la contribución antropogénica no es tan fuerte aunque si se detecta su influencia, especialmente en el plomo. El Mn, Co y Ti parecen ser más de origen natural mineral.

El cobre puede ser emitido en tanto en procesos de combustión de carbón y/o quema de residuos municipales, como en procesos de fundición. Sin embargo, las mayores concentraciones de Cu fueron encontradas en un sitio relativamente alejado de estas fuentes o bien, viento arriba. Otras fuentes de cobre en áreas urbanas es el desgaste mecánico y emisiones vehiculares.^[13] Petaloti y colaboradores (2006) señalan que los factores de enriquecimiento son muy dependientes del tamaño de partícula. De acuerdo a estos autores, los elementos que se distribuyen con mayor abundancia en la fracción "fina"

de las partículas y que tienen factores de enriquecimiento "altos" son el resultado de que han tenido un tiempo de residencia largo en la atmósfera, mientras que los elementos asociados con partículas "gruesas" tienen un factor de enriquecimiento bajo. Es posible que el registro del factor de enriquecimiento alto para Cu en Villita se deba a que recibe emisiones de quemas de basura del poblado de Guacamayas y/o agrícolas del lado poniente de ese sitio.

Barámatra	Elementos							
Farametro	Fe	Ti	v	Mn	Cu	Со	Ni	Pb
	Cayacal							
Promedio	1.00	0.265	2.316	0.914	21.116	0.487	1.678	9.928
Mediana	1.00	0.209	1.892	0.886	17.065	0.445	1.301	7.322
D.E.	0.00	0.152	1.343	0.136	18.071	0.194	1.542	10.372
Mínimo	1.00	0.091	0.553	0.607	6.151	0.195	0.482	2.797
Máximo	1.00	0.704	8.308	1.251	112.44	1.084	9.753	58.739
P25	1.00	0.164	1.533	0.815	11.277	0.354	0.904	4.642
P75	1.00	0.272	2.798	1.028	21.475	0.583	1.788	9.067
P95	1.00	0.602	4.753	1.131	53.474	0.825	3.902	33.071
Media geom.	1.00	0.232	2.040	0.904	17.005	0.453	1.354	7.505
	Coyuquilla							
Promedio	1.00	0.529	2.643	0.828	15.944	0.965	1.798	9.821
Mediana	1.00	0.487	2.126	0.802	13.917	0.850	1.192	7.337
S.D.	0.00	0.178	1.314	0.133	7.368	0.309	1.578	7.033
Mínimo	1.00	0.293	1.133	0.632	7.305	0.526	0.670	3.265
Máximo	1.00	1.130	6.561	1.136	32.868	1.823	6.933	30.991
P25	1.00	0.395	1.852	0.737	10.240	0.776	0.885	4.952
P75	1.00	0.618	3.092	0.883	20.363	1.089	1.638	9.723
P95	1.00	0.810	5.419	1.102	28.006	1.611	5.271	25.028
Media geom.	1.00	0.505	2.395	0.818	14.461	0.925	1.414	8.144
				Hua	richo			
Promedio	1.00	0.371	3.481	0.966	39.563	0.811	2.450	11.856
Mediana	1.00	0.351	3.227	0.951	34.582	0.751	1.807	9.763
S.D.	0.00	0.148	1.302	0.210	24.625	0.255	1.775	7.859
Mínimo	1.00	0.054	1.160	0.679	8.770	0.454	0.762	3.094
Máximo	1.00	0.695	7.401	1.726	138.577	1.357	8.480	42.461
P25	1.00	0.282	2.572	0.823	23.687	0.626	1.432	7.184
P75	1.00	0.456	4.293	1.049	48.738	0.944	2.542	12.097
P95	1.00	0.660	5.345	1.401	78.180	1.335	6.633	27.011
Media geom.	1.00	0.336	3.252	0.947	33.440	0.773	2.017	10.074
	Villita							
Promedio	1.00	0.441	3.248	1.002	85.101	0.905	1.910	10.271
Mediana	1.00	0.382	2.988	0.978	78.962	0.930	1.581	7.965
S.D.	0.00	0.232	1.557	0.200	44.947	0.338	1.249	8.972
Mínimo	1.00	0.144	1.695	0.586	17.386	0.272	0.637	1.640
Máximo	1.00	1.245	10.790	1.490	256.292	1.851	6.254	57.295
P25	1.00	0.282	2.310	0.884	58.397	0.688	1.141	6.034
P75	1.00	0.558	3.774	1.104	105.465	1.051	2.065	10.972
P95	1.00	0.907	5.506	1.415	148.492	1.391	5.031	21.102
Media geom.	1.00	0.427	3.039	0.973	78.100	0.862	1.678	9.026

 Tabla 20.
 Resultado del cálculo de los factores de enriquecimiento por sitio de muestreo.

4.6 *Procesos atmosféricos de transporte.*

Para esta tesis se analizaron las condiciones de viento tomando como referencia los datos generados por la estación Petacalco de la CNA en el periodo mayo 2009-mayo 2010. Esta estación cuenta con registros de cada 10 minutos para intensidad y dirección de viento, además de otros parámetros típicos como temperatura ambiente, humedad relativa, presión atmosférica, precipitación, y radicación solar. La Figura 65 muestra las rosas de viento estacionales resultantes en Petacalco.

En general se observa una alternancia en la dominancia de los principales vientos de la región, entre los que provienen del sector NNW-N-NE y del sector S-SW-WWN. La intensidad de viento dominante es de 0 a 2 m/s (0 a 7.8 km/h), dentro del rango de calmas y los vientos ligeros provenientes del sector NNW-N-NE, en tanto que se registran vientos con intensidades entre 3.05 y 5 m/s (11 y 18 km/h) del sector S-SW-WWN. Las rosas de vientos indican que las corrientes se ajustan a los patrones meteorológicos de brisa marina-brisa de tierra y viceversa. Las zonas potencialmente receptoras de emisiones de la termoeléctrica son aquella localizadas viento abajo como los son la Bahía de Petacalco y la zona portuaria de Lázaro Cárdenas en el caso de los vientos del NW-N-NE, y de emisiones tanto de la central como de la zona industrial de Lázaro Cárdenas hacia la zona tierradentro que se extiende hacia Cayacal, Huaricho y Coyuquilla en el caso de vientos que provienen del sector W-SW-S. Aunque dominan los vientos del sector norte-noreste, estos son muy ligeros en casi calmas lo que haría poco probable que emisiones de la termoeléctrica pudieran llegar a la zona de Lázaro Cárdenas. Sin embargo, los vientos más fuertes que provienen del oeste-suroeste-sur hacen más factible el transporte de emisiones generadas en Lázaro Cárdenas.



Figura 65. Rosas de vientos estacionales para la estación meteorológica Petacalco de la CNA para el periodo Junio 2009- Mayo 2010, construida a partir de datos de esta estación.

Página | 106

4.7 Distribución espacial de las concentraciones.

La Figura 66 muestra la distribución espacial del promedio de las partículas suspendidas totales, donde se puede notar que la distribución se concentra en el área del sitio de Cayacal, el cual está próximo a Fertimex y a Arcelor-Mittal, indicando que posiblemente estas dos fuentes, junto con las del área urbana de Lázaro Cárdenas son las que más emiten PST a la atmósfera en la zona. Se aprecia un ligero incremento hacia el noreste de Lázaro Cárdenas posiblemente de contribuciones de la termoeléctrica. En la Figura 67 se muestra la distribución espacial para el titanio considerando los promedios de los muestreos. Los valores de factores de enriquecimiento de Ti no fueron en general mayores e incluso cercanos a 1; salvo en los sitios de Coyuquilla y Villita aunque fue en ocasiones especiales (Tabla 20). Las posibles fuentes de de titanio son variadas, siendo, como se muestra en la Figura 67 la brisa marina y costera la posible principal fuente de este elemento.

De la Figura 69 a la 74 se muestran las distribuciones espaciales de Fe, Mn, V, Ni, Pb y Co, las cuales muestran como principal fuente de emisiones de partículas el área de Arcelor-Mittal y Fertimex. En cuanto al V, el Ni y el Co, son metales que pueden también ser emitidos por quema de combustibles fósiles. En el caso del cobalto, la figura de su distribución espacial indica un incremento hacia Coyuquilla.

En el caso del cobre su distribución es radicalmente diferente al del resto de los elementos. Mientras que para los otros elementos sus fuentes se encuentran en el sur, la fuente potencial de emisión del cobre se encontraría en la región noroeste del mapa (Figura 68), el cobre tiene especial importancia ya que tuvo los valores más altos de factores de enriquecimiento, y además las concentraciones más altas se encontraron en el sitio de Villita el cual se encuentra en el extremo noroeste de la población de Guacamayas.

Como ya se mencionó, la posible fuente de donde podría ser la quema de basuras y/o agrícolas en esta zona. Existe actividad de explotación minera en esa zona, sin embargo, no se pudo comprobar el tipo de emisión que podría generarse.^[10]



Figura 66. Distribución espacial de la concentración promedio de PST. Las concentraciones de la escala están $en\mu g/m^3$.



Figura 67. Distribución espacial de la concentración promedio de Ti en PST. Las concentraciones de la escala están en μ g/m³.



Figura 68. Distribución espacial de la concentración promedio de Cu en PST. Las concentraciones de la escala están en μ g/m³.



Figura 69. Distribución espacial de la concentración promedio de Feen PST. Las concentraciones de la escala están en μ g/m³.



Figura 70. Distribución espacial de la concentración promedio de Mnen PST. Las concentraciones de la escala están en μ g/m³.



Figura 71. Distribución espacial de la concentración promedio de V en PST. Las concentraciones de la escala están en μ g/m³.



Figura 72. Distribución espacial de la concentración promedio de Ni en PST. Las concentraciones de la escala están en μ g/m³.



Figura 73. Distribución espacial de la concentración promedio de Pb en PST. Las concentraciones de la escala están en μ g/m³.



Figura 74. Distribución espacial de la concentración promedio de Co en PST. Las concentraciones de la escala están en μ g/m³.

4.8 Distribución espacial de los factores de enriquecimiento.

De la Figuras 75 a la 81 muestra la distribución espacial para Ti, V, Ni, Pb, Mn, Cu y Co, respectivamente, de acuerdo a los factores de enriquecimiento resultantes. Debido a que el hierro se uso como referencia se elimina su mapa de distribución espacial además del correspondiente al de PST ya que no es posible calcular su factor de enriquecimiento.



Figura 75. Distribución espacial del factor de enriquecimiento del Ti.

La Figura 75 muestra la distribución para el factor de enriquecimiento del Ti donde se aprecia que la zona de Coyuquilla fue la más enriquecida confirmando el origen natural marino de este elemento con una posible contribución de la termoeléctrica. El enriquecimiento del V (Figura 76) es más intenso hacia la zona de Huaricho y se corresponde muy bien con el enriquecimiento de Ni (Figura 77), posiblemente por transporte de emisiones de combustión tanto de Lázaro Cárdenas y la termoeléctrica. El plomo (Figura 78) parece también asociarse al Ni y V, tal y como se observó en el análisis de conglomerados. El manganeso y el cobre (Figuras 79 y 80, respectivamente) muestran una distribución espacial de sus factores de enriquecimiento muy parecida, con un mayor enriquecimiento en la zona de Villita. El Mn puede estar contenido en polvos suspendidos. En tanto, el enriquecimiento de cobalto se extiende hacia Coyuquilla (Figura 81), en

aparente confirmación a que emisiones de la termoeléctrica pudieran ser las responsables de esto. Notar que no necesariamente el enriquecimiento en un sitio estás asociado a las concentraciones medidas, sino que se refiere al nivel esperado en ese sitio.



Figura 76. Distribución espacial del factor de enriquecimiento del V.



Figura 77. Distribución espacial del factor de enriquecimiento del Ni.



Figura 78. Distribución espacial del factor de enriquecimiento del Pb.



Figura 79. Distribución espacial del factor de enriquecimiento del Mn.



Figura 80. Distribución espacial del factor de enriquecimiento del Cu.



Figura 81. Distribución espacial del factor de enriquecimiento del Co.

4.9 **Comparación con otros sitios**

La Tabla 16 presenta un comparativo de los resultados del análisis de las PST y de su contenido en metales traza en Lázaro Cárdenas de este estudio, y con otros sitios de referencia en los que se utilizó este tipo de muestreo. En este caso, los datos corresponden al promedio aritmético de las concentraciones con el fin de poder comparar con otros estudios que utilizan este parámetro estadístico.

01100		lereneiai						
0.4	Concentración (µg/m ³)							
Sitio	PST	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	v	Ti
Lázaro Cárdenas	•	•	•	•	•		•	•
(este estudio)								
Cayacal	77	0.068	5.77	0.100	0.008	0.019	0.029	0.170
Coyuquilla	68	0.033	2.90	0.044	0.005	0.010	0.020	0.211
Huaricho	52	0.067	2.38	0.047	0.006	0.010	0.020	0.116
Villita	54	0.138	2.50	0.046	0.005	0.009	0.021	0.131
León, Gto. ^[12]								
(1997-1998)								
Pío XII	152	0.097	3.54	0.083	0.021	0.070	0.102	N. D.
C. Salud	171	0.302	3.88	0.091	0.024	0.169	0.077	N. D.
Edif. PAN	300	0.070	7.97	0.192	0.025	0.067	0.078	N. D.
Canal 10	313	0.117	8.05	0.221	0.026	0.096	0.101	N. D.
Cd. México ^[13]	•	•	•	•	•	•	•	•
(marzo-abril, 2006)								
IMP	193	0.103	4.20	0.083	0.009	0.035	0.027	0.440
Lázaro Cárdenas.								
(2000-2001) ^[2]								
Cayacal	100	-	-	-	-	-	-	-
Coyuquilla	89	-	-	-	-	-	-	-
Huaricho	60	-	-	-	-	-	-	-
Feliciano	50	-	-	-	-	-	-	-
San Luís Potosí ^[15]								
(marzo-abril, 2004)								
Zona industrial	483	1.70	6.79	0.26	0.08	0.26	N. D.	N. D.
P. Tangamanga	164	1.30	1.51	0.05	0.04	0.23	N. D.	N. D.

 Tabla 21.
 Comparación de concentraciones de PST y elementos traza en Lázaro Cárdenas y otros sitios de referencia.

De acuerdo a la información de la Tabla 16, los niveles de PST registrados durante el estudio en la zona de influencia de Lázaro Cárdenas, son menores para Cayacal, Coyuquilla, y Huaricho en comparación a información de un estudio de niveles de PST realizado en la zona en 2000-2001. En general, los niveles promedio de PST fueron

menores que a cualquiera de los otros sitios para los que también se tienen concentraciones de elementos traza. En particular, la comparación con la información para San Luis Potosí, que corresponde en uno de los casos al promedio de las concentraciones registradas a las refinerías de cobre y zinc de la ciudad, muestra que Lázaro Cárdenas no alcanza ni por mucho esas concentraciones.

En cuanto a la concentración de los elementos, el Cu en Villita se ubica en el rango de las concentraciones medidas en un sitio de León, Guanajuato y en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), en la Ciudad de México, siendo un orden de magnitud más bajo que los registrados en San Luis Potosí. En lo referente al Fe, la concentración promedio en Cayacal fue menor que en dos sitios de León y apenas menor que el promedio de la zona industrial de San Luis Potosí, pero es mayor que el resto de los demás casos, incluyendo el IMP en la ciudad de México y el Parque Tangamanga de San Luis Potosí. Una situación similar ocurre para el Mn en Cayacal que es menor que el promedio del Parque Industrial de San Luis Potosí y dos sitios de León, pero mayor que el IMP, dos más en León, y el parque Tangamanga.

El Ni en general fue menor que prácticamente todos los otro sitios, y es apenas ligeramente menor al promedio registrado en el IMP. Las concentraciones de Ni en Lázaro Cárdenas son un orden de magnitud menor a las del parque industrial de San Luis Potosí. Las concentraciones de Pb también resultan mucho menores que para cualquier otro de los sitios.

Para el vanadio sólo hay datos para comparar con León y el IMP. Si bien la concentración promedio registrada en Cayacal es ligeramente mayor que la correspondiente al IMP durante la campaña MILAGRO, es menor que cualquiera de los casos de la ciudad de León. Resulta interesante observar que la relación V/Ni en todos los casos, incluyendo Lázaro Cárdenas, oscila en el rango 3 a 4.8. Una relación de ~ 3.5 - 4.5 se reporta como la correspondiente al cociente de V/Ni en el combustóleo mexicano^[2], lo que sugiere que en todos los casos esta podría ser la principal fuente de estos elementos.

Finalmente, la comparación entre el Ti medido en el IMP con los sitios de Lázaro Cárdenas indica que la contaminación urbana de la Ciudad de México contribuye en gran medida a la ocurrencia de concentraciones mayores, razón por la cual las contribuciones naturales en la zona de estudio son menores, dando por resultado los niveles aquí reportados.

5 Conclusiones

La campaña de monitoreo de PST llevada a cabo en la región de influencia de Lázaro Cárdenas, Michoacán entre Octubre del 2008 y Diciembre del 2009 permitió evaluar el cumplimiento de la norma oficial mexicana para este tipo de contaminante que recomienda como límite máximo para un muestreo de 24 horas la concentración de 210 µg/m³. Este máximo no se excedió en ninguna de los cuatros sitios de muestreo. El sitio donde se registraron las concentraciones más altas fueron las del sitio de Cayacal, entre los meses de mayo y junio. Cayacal se ubica viento abajo de la zona industrial de Lázaro Cárdenas. El plomo, el único metal regulado por una norma se mantuvo muy por debajo de lo recomendado por la respectiva recomendación.

El estudio se centró en las posibles fuentes principales de PST del área. La siguiente es una grafica que se hizo calculando los factores de emisión con la información disponible y como se muestra, la siderúrgica de Arcelor-Mittal es la fuente más importante de partículas a la atmosfera.





De los metales estudiados, el hierro, manganeso, vanadio, níquel, plomo y cobalto parecen tener como fuente de emisión principal la siderúrgica y SADCOM de Occidente, mientras que la emisión del cobre, de la cual no se pudo concluir la fuente, se encontró al noroeste de la región. Por otra parte, el titanio tiene como fuente potencial, tal como se muestra en el mapa de distribución espacial, el océano Pacifico.

Los metales que son emitidos por la siderúrgica, SADCOM de Occidente y la termoeléctrica, son luego transportados tierra adentro. El análisis de los factores de enriquecimiento muestran una estrecha correlación con fuentes naturales, lo cual podría atribuirse a que los minerales utilizados en la fundición son extraídos de la misma región. La distribución espacial del factor de enriquecimiento para todos los metales muestran un patrón diferente. El cobre es el único metal que tiene en la misma zona su fuente de emisión y de enriquecimiento.

Los elementos que por su factor de emisión pueden ser inferidos en su origen por una fuente antropogénica son:



- Pb
- Ni
- v

A excepción del Cobre, el resto de los elementos son emitidos en su mayoría, por la quema de combustibles para la producción de energía eléctrica. SADCOM de Occidente y Arcelor-Mittal queman combustóleo en sus plantas de energía y la central termoeléctrica usa carbón. Estas emisiones se suman a las de la planta de energía de la siderúrgica, puesto que estos metales son expelidos en diversas etapas de producción del acero, además de que sus respectivos mapas de distribución espacial son casi idénticos. Las correlaciones de Pearson, permiten señalar que entre estos metales hay buenas correlaciones, además junto con la información obtenida a partir del análisis de conglomerados, se puede concluir que el vanadio, níquel y plomo junto con el cobalto tienen una estrecha relación.

En general en la ciudad de Lázaro Cárdenas se cuenta con una calidad de aire aceptable por PST, aunque sólo se puede inferir esto desde el punto de vista de las PST, debido a que no se cuenta con una NOM que regule el límite máximo permitido para un muestreo de 24 horas para algún otro metal en el ambiente.

6 Referencias

[1] Proyecto de Norma Oficial PROY-NOM-000-SEMARNAT-2007. Establecimiento y operación de sistemas de monitoreo de la calidad del aire. México D.F.

[2] PUMA (2000) Diagnóstico ambiental en la zona de influencia de la central termoeléctrica Plutarco Elías Calles. Programa Universitario del Medio Ambiente, UNAM.

[3] Schroeder, W.H., Dobson, M., Kane, D.M., Johnson, N.D. (1987). Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: A review. JAPCA. Volúmen 37 No. 11. (Pág. 1267-1285).

[4] Chow, Judith C.(1995) Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. Air & Waste Manage. Assoc. 45: (Pag. 320-382).

[5] Villatorio, Mario, Henríquez, Carlos, Sancho, Freddy (2008). Comparación de los interpoladores IDW y kriging en la variación espacial de pH, CA, CICE y P del suelo. Agronomía Costarricense 32(1): Pág. 95-105.

[6] INCHEM (2011) Environmental Health Criteria 24. Titanium. International Programme on Chemical Safety (IPCS).

[7] Tsai Jiun-Horng, Lin Kuo-Hsiung, Chen Chih-Yu, Ding Jian-Yuan, Choa Ching-Guan, Chiang Hung-Lung (2007) Chemical constituents in particulate emissions from an integrated iron and steel facility. Journal of hazardous materials 147 (Pág. 111-119).

[8] J. Miranda, V. A. Barrera, A. A. Espinosa, O. S. Galindo and J. Meinguer (2005). PIXE analysis of atmospheric aerosols in Mexico City. X-ray Spectrometry. 34: 315-319.

[9] Wedepohl, K.W. (1968) Origin and distribution of the elements.L.H. Ahren Ed., Pergamon Press, London England.

[10] Panorama minero del estado de Michoacán. Secretaría de Economía; Septiembre 2010.

[11] U.S. EPA (2004) Air Quality Criteria for Particulate Matter (Final Report, Oct 2004). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA 600/P-99/002aF-bF.

[12] Castillo-Rodríguez, M. (2004) Análisis del comportamiento espacial y temporal de elementos traza contenidos en partículas suspendidas de la Ciudad de León, Guanajuato. Tesis Maestría en Ingeniería Ambiental. Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura. IPN.México D. F. Mayo.

[13] Querol, X., Pey, J., Minguillón, M. C., Pérez, N., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T., Bernabé, R. M., Blanco, S., Cárdenas, B., Vega, E., Sosa, G., Escalona, S., Ruiz, H., Artíñano, B. (2008) PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign. Atmospheric Chemistry and Physics. 8:111-128.

[14] Carranza-Edwards, A.,Centeno-García, E., Rosales-Hoz, L., Lozano-Santa Cruz, R. (2001) Prevalence of Beach gray sands from western Mexico. Journal of South American Earth Sciences. 14: 291-305.

[15] Aragón-Piña, A., Campos-Ramos, A. A., Leyva-Ramos, R., Hernández-Orta, M., Miranda-Ortíz, N., Luszczewski-Kudra, A. (2006) Influencia de emisiones industrials en el polvo atmosférico de la Ciudad de San Luis Potosí, México. Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 22(1):5-19.

[16] Bohorquez Castañeda, Maria Patricia Clase Junio 12 kriging <u>http://www.docentes.unal.edu.co/mpbohorquezc/docs/clase%20junio%2012%20kriging.pd</u> <u>f</u>

[17] Turner, D. B., Truppi, L. E. (1967) Meteorological roses. Meteorologists, Air Resorces Field Research. Office. ESSA NCPAC, Cincinnati, Ohio. 2-17 a 2-28.