

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO PM₁₀ Y PM_{2.5} EN LA CIUDAD DE MANIZALES.

DANIEL ALBERTO FRANCO PINEDA

Ingeniero Químico

Especialista en Ingeniería Ambiental en el Área Sanitaria

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia
2020

ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO PM₁₀ Y PM_{2.5} EN LA CIUDAD DE MANIZALES.

DANIEL ALBERTO FRANCO PINEDA

Ingeniero Químico

Especialista en Ingeniería Ambiental en el Área Sanitaria

Trabajo final presentado como requisito para optar al título de:
Magister en Ingeniería - Ingeniería Ambiental

Director (a):

Ph.D. Beatriz Helena Aristizábal Zuluaga

Línea de Investigación:

Calidad del aire

Grupo de Investigación:

Grupo de Trabajo Académico en Ingeniería Hidráulica y Ambiental – GTAIHA

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

2020

A mis padres, esposa e hija.

Agradecimientos

Quiero expresar mis sinceros agradecimientos a todas las personas que fueron partícipes de este proceso, ya sea de manera directa o indirecta, fueron ustedes los responsables con su aporte de que el día de hoy culmine mi paso por la universidad.

Mi familia por ser los principales promotores de mis sueños, gracias por confiar y creer en mis expectativas.

Mi amada esposa, Camila, por su comprensión y apoyo incondicional en mi vida; por ser la representación de mi felicidad.

Mi hija por ser la fuente inagotable de energías requeridas en este esfuerzo, gracias por ser el motor que impulsa mi vida, por entender a su corta edad el sacrificio de todos los momentos que dejamos de disfrutar en nuestra vida familiar.

La docente Beatriz Aristizábal por cada detalle y momento dedicado a aclarar cualquier tipo de duda e inquietud que me surgiera. Gracias por haber elegido ser mi tutora, por permitirme desarrollar este trabajo de grado bajo su supervisión.

La ingeniera Erika Trejos por su apoyo y conocimiento en partes importantes de este trabajo.

A mis amigos, por su apoyo durante todo este proceso.

RESUMEN

Análisis y caracterización del material particulado PM₁₀ y PM_{2.5} en la ciudad de Manizales.

Este trabajo presenta un estudio sobre la concentración, composición química y morfológica del material particulado (PM₁₀ y PM_{2.5}) en la ciudad de Manizales. Para tal propósito se analizaron los datos de concentración de filtros recolectados entre octubre de 2018 a febrero 2019 en las 5 estaciones de monitoreo. En cuanto a la composición se determinó el contenido de los iones sulfatos y nitratos para 46 muestras de PM₁₀ recolectados en las estaciones Nubia (ubicada cerca de la zona industrial en el suroriente de la ciudad) y Palogrande (ubicada en el sector del estadio sobre la Avenida Paralela en el centro geográfico de la ciudad); y se realizó una caracterización elemental mediante la técnica SEM/EDS para 18 filtros de PM₁₀ y PM_{2.5} de las estaciones Gobernación (ubicada en el centro histórico de la ciudad en el noroccidente de la ciudad) y Nubia. Finalmente se estudió la morfología (forma y tamaño de partícula) de las partículas presentes en algunos de los filtros recolectados. Adicionalmente se analizaron los datos de concentración de PM₁₀ para los años 2016 y 2017 en las 5 estaciones de monitoreo.

Los resultados de concentración de PM₁₀ mostraron que los mayores niveles se dieron en la estación Liceo, con valores de 35.93 µg/m³ para el año 2016, 34.39 µg/m³ para el año 2017 y 29.69 µg/m³ para el periodo de octubre 2018 a febrero de 2019, estos valores fueron asociados principalmente al alto flujo vehicular que presenta la zona; seguida por la estación Milán (32.02 µg/m³, 30.49 µg/m³ y 27.96 µg/m³), Gobernación PM₁₀ (24.34 µg/m³, 26.53 µg/m³ y 20.55 µg/m³), Nubia (23.63 µg/m³, 21.92 µg/m³ y 19.44 µg/m³) y Palogrande (23.21 µg/m³, 21.03 µg/m³ y 18.22 µg/m³). Para el periodo entre octubre de 2018 y febrero de 2019 los valores promedio de concentración de PM_{2.5} fueron de 13 µg/m³.

Por otra parte, los resultados de composición mostraron la presencia de elementos tales como Pb, S, Cu, Na, Al, Cl y Fe que se asociaron a fuentes vehiculares, el Pb y Na a procesos de combustión; Pb, S, K y Cu se vincularon al desgaste de llantas y frenos; Fe, Cu y Pb al desgaste de piezas móviles, y Pb Cr, Ge, Cu y Al se asociaron al polvo de vías. Elementos como Fe, Al, S, Na, Ca y Mg se relacionaron con industrias del acero como fundición y soldadura. Mientras que elementos como P, S, Zn, F, As, Mn, Mg, Ga y Ti son atribuidos a fuentes volcánicas. El análisis morfológico, primero de este tipo en la ciudad de Manizales, arrojó formas variadas que van desde partículas esféricas asociadas a la combustión de carbón, a partículas amorfas con bordes filosos asociadas a emisiones volcánicas. También se encontraron aglomeraciones de hollín, relacionadas con emisiones vehiculares especialmente a la combustión de motores diésel. Otras formas identificadas fueron partículas geométricas irregulares vinculadas a fuentes naturales tales como material mineral.

Palabras clave: PM₁₀, PM_{2.5}, análisis elemental, SEM/EDS, morfología.

Abstract

Analysis and characterization of the particulate material PM₁₀ and PM_{2.5} in the city of Manizales

This work shows a study on the concentration, chemical and morphological composition of the particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) in the city of Manizales. For this purpose, concentration data measured between October 2018 to February 2019 in the 5 monitoring stations was analyzed. The chemical composition was determined by analyzing the presence of sulfate and nitrate ions in 46 PM₁₀ samples collected at the Nubia (located near industrial zone in the southeast of the city) and Palogrande (located in the stadium sector on Paralela Avenue in the geographic center of the city) stations; and an elemental composition analysis was carried out using the SEM/EDS technique for 18 filters of PM₁₀ and PM_{2.5} from the Gobernación (located in the historic center of the city in the northwest of the city) and Nubia stations. Finally, the morphology (shape and particle size) of the particles present in the air of the city of Manizales was studied. Additionally, the PM₁₀ concentration data for the years 2016 and 2017 in the 5 monitoring stations were analyzed.

The PM₁₀ concentration results show that the highest levels were obtained at the Liceo station, with values of 35.93 µg/m³ for 2016, 34.39 µg/m³ for 2017 and 29.69 µg/m³ for the period between October 2018 and February 2019, these values were mainly associated with the high vehicular flow that the zone presents; followed by Milan station (32.02 µg/m³, 30.49 µg/m³ and 27.96 µg/m³), Gobernación PM₁₀ (24.34 µg/m³, 26.53 µg/m³ and 20.55 µg/m³), Nubia (23.63 µg/m³, µg/m³ and 19.44 µg/m³) and Palogrande (23.21 µg/m³, 21.03 µg/m³, and 18.22 µg/m³). For the period between October 2018 and February 2019, the average PM_{2.5} concentration values were 13 µg/m³.

On the other hand, the elemental composition results showed the presence of elements such as Pb, S, Cu, Na, Al, Cl and Fe was associated with vehicular sources, Pb and Na due to combustion processes in their engines, Pb, S, K, and Cu due to reduce wear of tires and brakes, Fe, Cu and Pb due to wear of moving parts, Pb, Cr, Ge, Cu and Al were associated with track dust. Elements such as Fe, Al, S, Na, Ca and Mg were related to steel industries such as melting and welding. While elements such as P, S, Zn, F, As, Mn, Mg, Ga and Ti are attributed to volcanic sources. The morphological analysis, the first of its kind in the city of Manizales, showed different shapes, these range from spherical particles associated with the combustion of coal, to amorphous particles with sharp edges associated with volcanic emissions. Agglomerations of soot, related to vehicular emissions, especially the combustion of diesel engines. Another type of particle identified was irregular geometric particles linked to natural sources such as mineral material.

Keywords: PM₁₀, PM_{2.5}, elemental analysis, SEM/EDS, morphology.

Tabla de Contenido

RESUMEN	IX
LISTA DE FIGURAS	XV
LISTA DE TABLAS	XVII
ESTRUCTURA GENERAL DE LA TESIS	XXI
1. CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.1. INTRODUCCIÓN	1
1.2. ANTECEDENTES	7
1.2.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL PM	8
1.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	15
1.2.3. CARACTERIZACIÓN DE CENIZAS VOLCÁNICAS	18
1.3. JUSTIFICACIÓN	19
1.4. OBJETIVOS	23
1.4.1. OBJETIVO GENERAL	23
1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
2. CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	25
2.1. CONTAMINACIÓN DEL AIRE	25
2.2. FUENTES DE CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA	26
2.3. MATERIAL PARTICULADO	27
2.3.1. QUÍMICA DE LA PARTÍCULA	29
2.3.2. PARTÍCULAS DE ORIGEN VOLCÁNICO	30
2.4. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN ELEMENTAL Y MORFOLOGÍA DEL MATERIAL PARTICULADO	31
2.4.1. ESPECTROMETRÍA DE DISPERSIÓN DE RAYOS X	32
2.4.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	33
2.4.3. APLICACIÓN DEL SEM/EDS AL ANÁLISIS DE PARTÍCULAS	35
3. CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA	39
3.1. MONITOREO MATERIAL PARTICULADO	41
3.1.1. UBICACIÓN DE LAS ESTACIONES DE MONITOREO DE PM ₁₀ Y PM _{2.5} EN MANIZALES	42
3.1.2. EQUIPOS Y METODOLOGÍA DE MONITOREO	43

3.2. ANÁLISIS QUÍMICO Y MORFOLÓGICO DE MATERIAL PARTICULADO	46
3.2.1. ANÁLISIS IÓNICO	46
3.2.2. ANÁLISIS SEM/EDS.....	49
4. CAPÍTULO 4. RESULTADOS	53
4.1. CONCENTRACIÓN MATERIAL PARTICULADO.....	53
4.2. CONCENTRACIÓN DE SULFATOS Y NITRATOS.....	68
4.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA ELEMENTAL Y MORFOLOGÍA DEL MATERIAL PARTICULADO	74
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	91
CONCLUSIONES.....	91
RECOMENDACIONES	93
REFERENCIAS	95
ANEXOS.....	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Componentes principales de PM_{10} y $PM_{2.5}$	10
Figura 1-2. Composición de $PM_{2.5}$ en tres puntos del Valle de Aburrá.	12
Figura 1-3. Composición media de PM_{10} en la ciudad de Bogotá. (A) Promedio de todo el año de estudio. (B) Temporada de lluvias. (C) Temporada Seca.....	13
Figura 2-1. Fuentes, transporte, transformación y destino de los contaminantes atmosféricos.	27
Figura 2-2. Fuentes de material particulado.	28
Figura 2-3. Categorías por tamaño del material particulado.	28
Figura 2-4. Principales Componentes químicos de las partículas asociadas a su fuente de origen.	30
Figura 2-5. Sección transversal y representación esquemática del SEM VEGA3.	34
Figura 3-1. Ubicación de las estaciones de monitoreo.	42
Figura 3-2. Diagrama de flujo monitoreo de PM_{10} y $PM_{2.5}$	45
Figura 3-3. Diagrama de flujo monitoreo y análisis iones PM_{10}	46
Figura 3-4. Diagrama de flujo análisis de caracterización química y morfología en PM_{10} y $PM_{2.5}$	50
Figura 3-5. Microscopio electrónico de barrido (SEM).	51
Figura 4-1. Gráfica de cajas y bigotes para la concentración de PM_{10} en el año 2016.	54
Figura 4-2. Concentración promedio mensual de PM_{10} para los meses de enero a diciembre del año 2016.	55
Figura 4-3. Histogramas y polígonos de frecuencia de PM_{10} para el año 2016.	56
Figura 4-4. Diagrama de cajas y bigotes para la concentración de PM_{10} en el año 2017.	58
Figura 4-5. Concentración promedio mensual de PM_{10} para los meses de enero a diciembre del año 2017.	59
Figura 4-6. Histogramas y polígonos de frecuencia de PM_{10} para el año 2017.	59
Figura 4-7. Diagrama de cajas y bigotes para la concentración de PM_{10} para el periodo de muestreo.	62
Figura 4-8. Diagrama de cajas y bigotes para la concentración de $PM_{2.5}$ para el periodo de muestreo.	62
Figura 4-9. Concentración mensual promedio de PM_{10} para el periodo de muestreo (octubre de 2018 a febrero de 2019).	63
Figura 4-10. Concentración mensual promedio de $PM_{2.5}$ para la estación Gobernación durante el periodo de muestreo.	64

Figura 4-11. Histogramas y polígonos de frecuencia de PM_{10} para los meses de octubre de 2018 a febrero de 2019.	65
Figura 4-12. Histograma y polígono de frecuencia de $PM_{2.5}$ para los meses de octubre de 2018 a febrero de 2019.	65
Figura 4-13. Concentraciones promedio anuales de Partículas Menores a 10 micras (PM_{10}) en 2016 para las estaciones de los SVCA de Colombia que presentaron una representatividad.	67
Figura 4-14. Concentraciones promedio anuales de Partículas Menores a 10 micras (PM_{10}) en 2017 para las estaciones de los SVCA de Colombia que presentaron una representatividad.	68
Figura 4-15. Diagrama de cajas y bigotes para los sulfatos.	70
Figura 4-16. Diagrama de cajas y bigotes para los nitratos.	70
Figura 4-17. Histogramas y polígonos de frecuencia para sulfatos.	71
Figura 4-18. Histogramas y polígonos de frecuencia para nitratos.	72
Figura 4-19. Espectro EDS de una partícula semiesférica.	79
Figura 4-20. Espectro EDS de una partícula alargada.	80
Figura 4-21. Espectro EDS de una partícula esférica.	80
Figura 4-22. Espectro EDS de una ceniza volante.	81
Figura 4-23. Espectro EDS de una partícula volcánica.	82
Figura 4-24. Composición porcentual promedio en las partículas de PM_{10} en la estación Gobernación. Los diagramas de la derecha representan los elementos que componen cada fracción. De arriba abajo: elementos minerales, metales y elementos trazas.	83
Figura 4-25. Composición porcentual promedio en las partículas de $PM_{2.5}$ en la estación Gobernación. Los diagramas de la derecha representan los elementos que componen cada fracción. De arriba abajo Elementos minerales, metales y elementos trazas.	84
Figura 4-26. Composición porcentual promedio en las partículas PM_{10} en la estación Nubia. Los diagramas de la derecha representan los elementos que componen cada fracción. De arriba abajo Elementos minerales, metales y elementos trazas.	85
Figura 4-27. Micrografía de diferentes partículas en un filtro de PM_{10} en la estación Nubia. (A) Partícula semi esférica lisa, (B) Ceniza Volante, (C) Agregados de hollín y partícula irregular, (D) Partícula esférica porosa, (E) Partícula esférica rugosa, (F) Partículas alargadas, (G) Partícula irregular, (H) Partículas esféricas y partículas irregulares lisas.	86
Figura 4-28. Micrografía de diferentes partículas en un filtro de PM_{10} en la estación Gobernación. (A) Agregados derivados de procesos de combustión, (B) Agregados de hollín racimo y partículas irregulares, (C) Partículas semiesféricas, (D) Partícula esférica, (E) Partícula amorfas, (F) Partículas alargadas, (G) Partícula alargada, (H) Partículas irregulares.	87
Figura 4-29. Micrografía de diferentes partículas en un filtro de $PM_{2.5}$ en la estación Gobernación. (A) Partícula esférica con borde difuso, (B) Ceniza Volante, (C) Partícula semi esférica lisa y aglomerado de partículas, (D) Partícula de hollín, (E) Partícula semiesférica rugosa, (F) Partícula nanométrica, (G) Partícula depositadas en el filtro, (H) Partículas esféricas con aglomeraciones.	88
Figura A-1. Curva de calibración sulfatos.	105
Figura A-2. Curva de calibración nitratos.	107

LISTA DE TABLAS

Tabla 1-1. Valores máximos para PM (Baxter et al. 2008; Ministerio de Ambiente y Desarrollo sostenible, 2017; OMS, 2005).	3
Tabla 2-1. Contaminantes atmosféricos (Jiménez, 2011).	25
Tabla 3-1. Número de datos por estación para análisis de concentración.	39
Tabla 3-2. Número de muestras analizadas de iones.	40
Tabla 3-3. Muestras analizadas SEM/EDS.	41
Tabla 3-4. Características de las estaciones de muestreo para el periodo 2016-2017. ...	43
Tabla 3-5. Características de las estaciones de muestreo para el periodo de octubre de 2018 a febrero de 2019.	43
Tabla 3-6. Estaciones de monitoreo de calidad del aire de Manizales.	44
Tabla 4-1. Estadísticos descriptivos de PM ₁₀ en µg/m ³ para las estaciones en el año 2016.	53
Tabla 4-2. Estadísticos descriptivos de PM ₁₀ en µg/m ³ para las estaciones en el año 2017.	57
Tabla 4-3. Estadísticos descriptivos de PM ₁₀ en µg/m ³ para las estaciones en el periodo de muestreo (octubre 2018 a febrero de 2019).	60
Tabla 4-4. Estadísticos descriptivos de PM _{2.5} en µg/m ³ para la estación Gobernación en el periodo de muestreo.	61
Tabla 4-5. Resumen estadístico de la concentración iónica en PM ₁₀	69
Tabla 4-6. Concentración promedio de sulfatos y nitratos en Manizales (este trabajo) y comparación con otros estudios µg/m ³	73
Tabla 4-7. Elementos característicos en las partículas analizadas PM ₁₀ y PM _{2.5} Gobernación y PM ₁₀ Nubia.	75
Tabla 4-8. Elementos identificados en las partículas de PM ₁₀ , PM _{2.5}	77
Tabla 4-9. Tamaño de partícula, elementos, morfologías y fuentes de emisión de las estaciones Nubia y Gobernación.	89
Tabla A-1. Calendario de toma de muestras.	103
Tabla A-2. Datos de absorbancia de los patrones para curva estándar sulfatos.	105
Tabla A-3. Datos de absorbancia de los patrones para curva estándar nitratos.	106
Tabla A-4. Resultados por filtro de la concentración de sulfatos para la estación Nubia.	109
Tabla A-5. Resultados por filtro de la concentración de sulfatos para la estación Palogrande.	110

Tabla A-6. Resultados por filtro de la concentración de nitratos para la estación Nubia.	111
Tabla A-7. Resultados por filtro de la concentración de nitratos para la estación Palogrande.	112
Tabla A-8. Estadística descriptiva mensual para PM ₁₀ en µg/m ³ durante el año 2016... 113	113
Tabla A-9. Estadística descriptiva mensual para PM ₁₀ en µg/m ³ durante el año 2017... 114	114
Tabla A-10. Estadística descriptiva mensual para para PM ₁₀ y PM _{2.5} (Estación Gobernación) en µg/m ³ durante el periodo de muestreo.	116
Tabla A-11. Eventos volcánicos.	118

ANEXOS

Anexo 1. Calendario de toma de muestras.....	103
Anexo 2. Curva de calibración sulfatos.....	105
Anexo 3. Curva de calibración Nitratos.....	106
Anexo 4. Cálculos para sulfatos y nitratos.	108
Anexo 5. Resultados por filtro para sulfatos estación Nubia.	109
Anexo 6. Resultados por filtro para sulfatos estación Palogrande.	110
Anexo 7. Resultados por filtro para nitratos estación Nubia.....	111
Anexo 8. Resultado por filtro para nitratos estación Palogrande.....	112
Anexo 9. Estadística descriptiva mensual para el año 2016.	113
Anexo 10. Estadística descriptiva mensual para el año 2017.	114
Anexo 11. Estadística descriptiva mensual para el periodo de muestreo.....	116
Anexo 12. Calendario de eventos volcánicos durante el periodo de muestreo.	118

ESTRUCTURA GENERAL DE LA TESIS

Este trabajo se estructura en cinco capítulos. En el capítulo 1 se muestra la introducción y planteamiento del problema, describiendo de manera general los aspectos más importantes del trabajo, los antecedentes y justificación de la investigación conteniendo investigaciones y trabajos realizados previamente. El segundo capítulo muestra el marco teórico, el capítulo 3 expone la metodología empleada, el capítulo 4 comprende los resultados y un análisis de los mismos. El quinto capítulo incluye las conclusiones y recomendaciones que se generan a partir de lo expuesto en el análisis de los resultados. Finalmente, se presentan los anexos que complementan la metodología.

La introducción presenta aspectos importantes tales como información general de los antecedentes, motivación y finalidad del trabajo. Se hace una mención general de los objetivos y metodología empleada para su desarrollo. En los antecedentes y justificación se muestran aquellas investigaciones y trabajos en el área de estudio donde se ubica el trabajo permitiendo establecer contenidos importantes y relevantes; y buscando demostrar la importancia de su elaboración.

El capítulo 2 que corresponde al marco teórico incluye una revisión de la definición de contaminación atmosférica, cuáles son los compuestos contaminantes, las fuentes de emisión, además de que es el material particulado, porque es importante su monitoreo y caracterización, la química de la partícula y una revisión de las técnicas de caracterización que se emplearon en el trabajo.

El capítulo 3 se centra en la metodología empleada para la caracterización fisicoquímica y morfológica del PM_{10} y $PM_{2.5}$, se describe brevemente el procedimiento para la recolección de muestras y cálculo de concentraciones, las condiciones empleadas de los análisis, lo cual incluye el tratamiento de los filtros posterior a su análisis gravimétrico y los parámetros

establecidos en el microscopio SEM para la obtención de imágenes de calidad que permitieran estudiar la morfología de las partículas, y llevar a cabo satisfactoriamente el análisis EDS para la detección de los elementos en la muestra.

En el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos para las concentraciones de material particulado tanto para el análisis histórico periodo entre enero de 2016 a diciembre de 2017, como para los meses de octubre de 2018 y febrero de 2019 (periodo de muestreo para el análisis químico y morfológico) para la determinación de la concentración de iones (sulfatos y nitratos) en PM_{10} , y los resultados del análisis químico elemental y morfológico de las partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ de las estaciones Gobernación y Nubia.

Finalmente se exponen las conclusiones y recomendaciones basadas en el análisis de los resultados y las dificultades halladas durante el desarrollo del trabajo, así como las referencias y anexos.

1. CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años la contaminación del aire se ha convertido en una preocupación creciente. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) en la actualidad la contaminación atmosférica es el riesgo más grande para la salud (WHO, 2016). La contaminación del aire se da debido a la presencia de varios compuestos, que por sus características y concentraciones llegan a ser tóxicos y/o perjudiciales para las personas o la naturaleza, los cuales tienen su origen en actividades tanto naturales como antropogénicas (Billet et al. 2018).

Los investigadores alrededor del mundo prestan atención al problema de la contaminación atmosférica, entendiendo que esta tiene efectos no solo a nivel local e individual, sino que también es una problemática a nivel global (Skromulis et al. 2017). Muchos de los estudios se desarrollan en grandes ciudades, por lo cual la información relacionada con este tema en pequeñas ciudades es limitada, pese a que estas con sus procesos de urbanización están expuestas a problemas de contaminación atmosférica (González, 2017).

La OMS reporta un listado de los contaminantes más comunes en el aire, y de mayor interés por su afectación a la salud, material particulado (PM), ozono (O_3), dióxido de nitrógeno (NO_2) y dióxido de azufre (SO_2) (OMS, 2005). Por su parte, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) también reporta un listado de contaminantes criterio, que junto a los contaminantes anteriormente mencionados por la OMS adiciona el plomo (Pb) y el monóxido de carbono (CO), convirtiendo a estos en los más monitoreados a nivel mundial.

En el 2016 la OMS estimaba que cerca del 91% de la población mundial no respiraba aire limpio y la mitad de la población residente en áreas urbanas se exponía a índices de contaminación del aire 2.5 veces superiores a los estándares fijados por esta organización, atribuyéndole cerca de 3.8 millones de muertes debido a enfermedades del sistema respiratorio (WHO, 2018).

En la actualidad diferentes estudios atribuyen cerca de 7 millones de muertes prematuras alrededor del mundo a una pobre calidad del aire. Estas muertes se dan principalmente debido a enfermedades pulmonares, cardiovasculares y cancerígenas asociadas a concentraciones elevadas de material particulado (PM) (Billet et al. 2018; Cifuentes y Aplicada, 2005; Dockery et al. 1993; García y Rojas, 2016; Jiang et al. 2018; Linares y Díaz, 2008; Oyarzún, 2010; WHO, 2018).

Los procesos de industrialización y urbanización de grandes, medianas y pequeñas ciudades aportan una gran cantidad de material particulado a la atmósfera, por lo que en los últimos años este se ha convertido en unos de los contaminantes atmosféricos de mayor importancia (Jiang et al. 2018). El PM ha sido asociado con el impacto al cambio climático a nivel regional y global, con reducción de la visibilidad y efectos nocivos para la salud humana (Kang et al. 2004; Moosmüller et al. 2009; Cheng et al. 2011).

El PM se define como un grupo de partículas de un amplio rango de tamaños, que pueden tener origen primario, emitidas directamente al ambiente; u origen secundario, las cuales se forman en la atmósfera debido a transformaciones de diferentes especies gaseosas. El PM respirable se clasifica generalmente en partículas gruesas, finas y ultrafinas, siendo las fracciones de mayor estudio el PM_{10} (fracción gruesa) y el $PM_{2.5}$ (fracción fina), estos se refieren a partículas con diámetros aerodinámicos menores a $10\ \mu m$ y $2.5\ \mu m$ respectivamente. Las partículas más pequeñas, fracción fina ($PM_{2.5}$) y ultrafina (con diámetros aerodinámicos menores a $0.1\ \mu m$), debido a sus tamaños pueden penetrar el sistema respiratorio y se depositan en la tráquea, bronquios y bronquiolos, pudiendo llegar incluso hasta los alvéolos (Camargo, 2012; Megido et al. 2016; Perusquia et al. 2016; Suárez y Pérez, 2006).

Las normas sobre material particulado se basan en la concentración máxima permitida en aire ambiente, la OMS en sus guías de calidad del aire recomienda niveles para promedios

anuales y diarios, aparte propone valores intermedios en búsqueda de que los países se evalúen y analicen sus limitaciones tecnológicas y sus sectores industriales y así realicen sus normativas (OMS, 2005). La US-EPA y la Unión Europea hacen lo mismo fijando niveles de concentración máxima permitidas. En Colombia la norma que actualmente determina los niveles permitidos para los contaminantes criterio en el aire ambiente y otra serie de contaminantes atmosféricos es la Resolución 2254 de 2017. En la Tabla 1-1 se puede observar los diferentes valores máximos recomendados tanto para PM_{10} como para $PM_{2.5}$ según la OMS, y los valores máximos permitidos por la US-EPA, la Comisión Europea y la legislación en Colombia (Resolución 2254 de 2017 del Min. Ambiente y Desarrollo Sostenible). Se logra apreciar, que los estándares colombianos distan mucho de los aconsejados por la OMS, en especial en los promedios anuales, donde los límites en Colombia llegan a ser más del doble, pero comparados con los niveles de la Comisión Europea son similares, e incluso para el promedio anual de $PM_{2.5}$ se establece el mismo valor.

Tabla 1-1. Valores máximos para PM (Baxter et al. 2008; Ministerio de Ambiente y Desarrollo sostenible, 2017; OMS, 2005).

Material Particulado	Promedios	OMS	US-EPA	Comisión Europea	Colombia
PM ₁₀	Anual	20 µg/m ³		40 µg/m ³	50 µg/m ³
	24 horas	50 µg/m ³	150 µg/m ³	50 µg/m ³	75 µg/m ³
PM _{2.5}	Anual	10 µg/m ³	15 µg/m ³	25 µg/m ³	25 µg/m ³
	24 horas	25 µg/m ³	35 µg/m ³		37 µg/m ³

En Colombia el tema de la contaminación atmosférica ha tomado importancia y se ha posicionado como uno de los principales temas ambientales, pues con el crecimiento industrial y el aumento del parque automotor se ha comenzado a evidenciar un deterioro de la calidad del aire en las grandes ciudades, lo que repercute negativamente en la salud de las personas y el medio ambiente (Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial, 2010).

La legislación actual a nivel mundial prioriza la concentración del material particulado y no pone su foco en la composición química, que es la que determina fuentes y riesgos para la salud humana. Recientemente estudios a nivel mundial se han desarrollado sobre las características del PM_{10} y $PM_{2.5}$ (Fang et al. 2003; Jiang et al. 2018; Ordóñez y Sánchez, 2017; Satsangi y Yadav, 2014); buscando caracterizar químicamente el PM y así poder

entender de una mejor manera la dinámica de los procesos de formación y transporte, así como poder asociar mejor las fuentes de emisión. Estos estudios son complementados con análisis morfológicos mediante técnicas ópticas como la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés).

La importancia de la caracterización química del PM se relaciona con la posibilidad de realizar un perfil de las fuentes e identificar las cantidades de contaminantes atmosféricos específicos (elementos e iones) emitidos por fuentes individuales (Johnson et al. 2011). La composición química del material particulado incluye múltiples elementos tales como el calcio, cloro, silicio, aluminio, carbono, plomo, titanio, azufre, fósforo, entre otros compuestos con diferente toxicidad. También se compone de diferentes iones como sulfatos (SO_4^{2-}), nitratos (NO_3^-) y cloruros (Cl^-), además de materia carbonácea (Martineau y Novello, 2004).

Algunos estudios sobre la composición química de material particulado se han realizado en diferentes ciudades de Colombia, por ejemplo, en la ciudad de Bogotá caracterizaron el PM_{10} en tres zonas (industrial, residencial y de alto tráfico vehicular) y encontraron que el ion más abundante era el SO_4^{2-} , seguido del NO_2^- y el Cl^- (Vargas y Rojas, 2010). También analizaron el PM_{10} en dos zonas residenciales, una de las cuales se encontraba en un área de influencia industrial, los investigadores encontraron que la fracción carbonácea, carbono elemental (CE) y materia orgánica (MO), era el componente principal del PM_{10} y representaba entre un 45 y un 55% de este (Vargas et al. 2012). En un estudio más reciente analizaron la composición química en el PM_{10} de una zona de fondo en la ciudad de Bogotá determinando la presencia de carbón orgánico, carbono elemental, compuestos solubles en agua (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- y NH_4^+), elementos mayoritarios (Al, Fe, Mg, Ca, Na, K y F) y trazas de metales (V, Cd, Pb, Sr, Ba, entre otros), de acuerdo a los análisis encontraron que la concentración de metales representa menos del 1% de la composición del PM_{10} (Ramírez et al. 2018).

Gómez et al. (2011) llevaron a cabo un estudio de composición química de $\text{PM}_{2.5}$ en tres puntos del Valle de Aburrá zona norte (Bello), zona central (Centro de la ciudad de Medellín) y zona sur (Itagüí). Tomaron 34 muestras en cada punto de muestreo entre los meses de noviembre de 2009 a mayo de 2010 y encontraron que la especie de mayor abundancia fue la materia orgánica, cuya composición es compleja y variada. El porcentaje

de carbón elemental fue superior en la zona central representando un 33% del material particulado fino, reflejando la influencia de tráfico vehicular especialmente transporte público. La zona sur se caracterizó por tener una influencia de emisiones industriales y fue la zona donde mayor concentración de sulfatos se registró (cercano al 18%). Los altos niveles de azufre encontrados en las muestras sumado a la poca variabilidad que presentó este elemento muestra un aporte desde fuentes constantes, otros elementos que fueron hallados en menor proporción fueron el K, Na, Fe, Si, Al, Ca y Pb (Gómez et al. 2011).

El análisis de la composición química de las partículas en aire ambiente ha estado limitado a estudios a gran escala; los cuales consisten en tomar un filtro o parte de este donde se ubican diferentes tipos de partículas para analizarlas como un todo mediante diferentes métodos (análisis por cromatografía, espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), espectrometría de masas con plasma acoplada inductivamente (ICP-MS), entre otras. Este tipo de análisis brinda información promedio de todas estas partículas analizadas. El análisis individual de partículas puede entregar información adicional sobre los métodos convencionales. Esto debido a que algunos elementos presentes en un reducido número de partículas pueden ser detectados mediante el análisis individual, pero no así por los métodos a granel, debido a que no logran alcanzar los límites de detección (Yue et al. 2006).

Son limitados los trabajos publicados relacionados a la caracterización morfológica de material particulado en Colombia. En ciudades como Medellín, Bogotá o Barranquilla han empleado la técnica SEM para observar la morfología de las partículas en el aire ambiente. Silva et al. (2019) realizaron un estudio donde emplearon técnicas de análisis de microscopía electrónica para describir el alcance de partículas ultrafinas y nanopartículas en la intemperie de una ciudad costera, los investigadores no solo usaron la combinación SEM/EDS (espectrometría de dispersión de energía de rayos X), sino también microscopía TEM (Microscopía electrónica de transmitancia) en combinación con FFT (Transformada rápida de Fourier) para analizar las fases cristalinas del material particulado. Encontraron que las fases más abundantes fueron la halita y el cuarzo, en menor proporción identificaron calcita, epsomita, yeso, hematita y sulfatos. En cuanto a la composición elemental de las partículas concluyeron que el 85% de las partículas analizadas reportaban la presencia de Al, C, Ca, De O, K, S, Mn, Mg, S, Zn, As, Ba, Br, Ca, Cd, Cl, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb y V.

En Manizales se hace un seguimiento continuo de la calidad de aire por parte de la autoridad ambiental (CORPOCALDAS), mediante la red de monitoreo donde se registra la concentración en el aire ambiente de material particulado. En la ciudad solo se ha realizado un estudio de composición química de material particulado en el año 2013 el cual solo incluyó la fracción PM_{10} (Velasco, 2015). Velasco (2015) en su estudio determinó la presencia de CE (Carbono Elemental), CO (Carbono Orgánico), iones solubles, trazas de 15 elementos y HAPs, siendo la materia carbonácea la de mayor aporte al PM_{10} constituyendo el 42% de la masa. Aún no se realiza una caracterización química del $PM_{2.5}$ y ningún trabajo ha involucrado técnicas de microscopía electrónica para analizar ya sea la composición elemental o morfología en el PM de la ciudad. Considerando la importancia que tiene la composición química del PM sobre la identificación de fuentes de emisión, es necesario estudiar las características de este, abarcando su parte gruesa y fina, para comprender mejor su origen y su impacto en la salud humana.

En Manizales las fuentes móviles son la principal fuente de emisiones antropogénicas, el parque automotor ha incrementado de manera constante durante los últimos años (22%). Principalmente en el apartado de vehículos particulares y motos, pasando de tener 371 vehículos por cada 1000 habitantes en 2015 (Manizales cómo Vamos, 2016) a tener 455 vehículos por cada 1000 habitantes en 2018 (Manizales cómo Vamos, 2019). Adicionalmente cuenta con presencia de industria del sector de alimentos, siderurgia, metalurgia e incineración de residuos (González et al. 2017). También cuenta con una fuente natural de emisiones como lo es el volcán activo Nevado del Ruíz, ubicado a 28 km de la ciudad con una pluma de emisión constante de ceniza y gases azufrados desde el año 2012 (González et al. 2018).

Teniendo en cuenta lo anterior es importante caracterizar químicamente el PM de la ciudad y complementar estudios anteriores. Por eso este estudio evaluó la composición elemental en PM_{10} y $PM_{2.5}$ mediante la técnica SEM/EDS, técnica empleada por primera vez en un estudio de este tipo en la ciudad de Manizales. Se analizaron 10 muestras de PM_{10} y 8 muestras de $PM_{2.5}$ de las estaciones Nubia (ubicada en el suroriente de la ciudad) y Gobernación (ubicada en el centro histórico de la ciudad). Estas estaciones tienen característica de una estación de background (Nubia) y una estación con influencia de tráfico vehicular tanto de transporte público (motores diésel) como de particulares (motores

de gasolina), además de estar cerca de una planta de tostión de granos y el sector de talleres de mecánica (Gobernación).

Además de caracterizar por primera vez la morfología (forma y tamaño) de las partículas de PM_{10} y $PM_{2.5}$ recolectado en las estaciones Nubia y Gobernación. También se realizó una caracterización iónica del PM_{10} recolectado en 46 muestras en las estaciones Nubia y Palogrande (estación ubicada en el centro geográfico de la ciudad) cerca de una de las principales avenidas de la ciudad como lo es la Avenida Paralela, influenciada por el transporte público. Las muestras para este estudio fueron tomadas durante los meses de octubre de 2018 y febrero de 2019. Adicionalmente se analizaron los datos históricos de concentración de PM_{10} de 5 estaciones de la ciudad de Manizales para los meses de enero a diciembre en los años 2016 y 2017, y un estudio complementario de concentraciones de PM_{10} en 5 estaciones y $PM_{2.5}$ en la estación Gobernación durante los meses de octubre de 2018 a febrero de 2019 (coincidiendo con el periodo de muestreo para el análisis de composición química).

1.2. ANTECEDENTES

Diferentes investigaciones relacionan la contaminación por material particulado con efectos negativos para la salud; entre estos se resaltan efectos como el aumento en la mortalidad por enfermedades del sistema respiratorio y cardiovascular; el incremento en el número de consultas hospitalarias por asma en niños en zonas donde los niveles de concentración de PM supera los límites establecidos. La Agencia Internacional en la Investigación en Cáncer (IARC) en un trabajo de 2013 encontró que más allá de la relación entre el material particulado con enfermedades cardiopulmonares, debido a su composición química también tiene efectos carcinogénicos en los seres humanos (Billet et al. 2018; Dockery et al. 1993; Guarneri y Balmes, 2014; WHO, 2013).

El crecimiento poblacional ha impulsado una expansión en las ciudades del mundo aumentando los procesos de urbanización e industrialización, así como un incremento en el uso de combustibles fósiles y las emisiones generadas por estos. Lo que contribuye a la degradación de la calidad del aire por el aumento en la concentración de material particulado. Es por esto que el estudio de este contaminante atmosférico analizando no solo la concentración en sus diferentes fracciones, PM_{10} y $PM_{2.5}$, sino también su

composición química brinda valiosa información sobre las fuentes de emisión y efectos sobre la salud (Zwozdziaket al. 2017).

1.2.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL PM

Las características químicas de las partículas dependen mucho del lugar (condiciones meteorológicas) y fuentes de emisión, por tal motivo no es posible determinar una composición universal del PM_{10} y $PM_{2.5}$ que aplique para diferentes lugares y diferentes tiempos (Johnson et al. 2011). Varios autores (Ramírez et al. 2018, Sanchís y Aguilera, 2016, Gómez et al. 2011, Vargas et al. 2012, Shahid et al. 2016, Johnson et al. 2011) en sus trabajos de caracterización química de PM agrupan los componentes en diferentes grupos. Esto de acuerdo al enfoque y el interés al momento de analizar el material particulado, entre las múltiples agrupaciones sobresalen cinco tipos: Materia carbonácea, iones solubles en agua, material geológico/mineral, elementos trazas y otros.

Materia carbonácea: En esta fracción se ubican el carbono orgánico (CO), carbono elemental (CE) y materia orgánica (MO); y otros compuestos de carbono. Representa entre el 10% y el 60% del PM, dependiendo de la fracción y la mezcla de combustibles. En algunos estudios reportaron hasta el 51% de la composición como materia carbonácea (CE + OM) en PM_{10} (Ramírez et al. 2018) y un 60% en $PM_{2.5}$ (Johnson et al. 2011). En un estudio en la ciudad de Barcelona reportaron 22% de materia carbonácea para PM_{10} y 34% para $PM_{2.5}$. Esta diferencia puede deberse a que el CE se asocia principalmente al hollín, y las fuentes de emisión vehiculares tiene un mayor aporte en el $PM_{2.5}$ (Sanchís y Aguilera, 2016).

Iones solubles en agua: Son principalmente sulfatos, nitratos, amonio, Na^+ , K^+ , Cl^- , entre otros. Representan desde el 5% al 19% del material particulado. La composición porcentual de los iones sulfatos y nitratos en un estudio en el Valle de Aburrá varió desde un 14% a 19% en $PM_{2.5}$ (Gómez et al. 2011). En la ciudad de Bogotá el porcentaje de iones (sulfatos y nitratos) reportado fue del 11% de la concentración promedio obtenida para PM_{10} (Ramírez et al. 2018). En otro estudio en la misma ciudad los valores para sulfatos y nitratos variaron entre un 5 y 8% en zonas residenciales (Vargas et al. 2012). En la ciudad de Karachi la concentración de iones alcanzó un valor cercano al 20% en $PM_{2.5}$ y de 9%

en PM_{10} , aquí se analizaron no solo nitratos y sulfatos, sino también NH_4^+ , Mg^{2+} , Cl^- , entre otros (Shahid et al. 2016).

Material geológico/mineral: Compuesto por los óxidos de Al, Si, Ca, Ti, Fe y elementos presentes en la corteza terrestre tales como Zn, Al, Fe, entre otros. Representa más del 10% en PM_{10} , pero comúnmente no exceden este valor en $PM_{2.5}$, este cambio está ligado a los procesos de formación de las partículas, generalmente el PM_{10} se asocia con actividades de molienda y por esto tiene una mayor presencia de material geológico, mientras que el $PM_{2.5}$ está vinculado a procesos de combustión de diésel y gasolina (Johnson et al. 2011). En la ciudad de Bogotá se reportó una concentración para polvo mineral de 23% en PM_{10} (Ramírez et al. 2018), porcentaje inferior al reportado por Vargas et al. (2012) en un estudio en la misma ciudad en dos zonas residenciales, en el cual se registra el material geológico entre el 37-42%.

Elementos trazas: Son elementos de interés que no son caracterizados en el material mineral o geológico, aquí también se incluyen metales tales como Cr, Co, Cu, Ga, Pb, Ba, Ni, entre otros que provienen del desgaste de piezas metálicas expuestas a la intemperie o piezas móviles de automóviles. y otros elementos como As, P, K, Na, S, F, entre otros. Generalmente estos constituyen entre el 0.5 y el 1.6% de la masa total de PM (Jiang et al. 2018). En un estudio en la ciudad de Bogotá los elementos trazas representaron cerca del 1% de la concentración de PM_{10} (Chow et al. 2015; Ramírez et al. 2018; Shahid et al. 2016).

Otros: La categoría de otros se deja para esa fracción de masa que no pudo ser caracterizada, estos porcentajes varían de acuerdo a la profundidad con la que se realiza el estudio de composición química del material particulado.

En la Figura 1-1 se observa como es la distribución típica de las fracciones anteriormente mencionadas en una partícula.

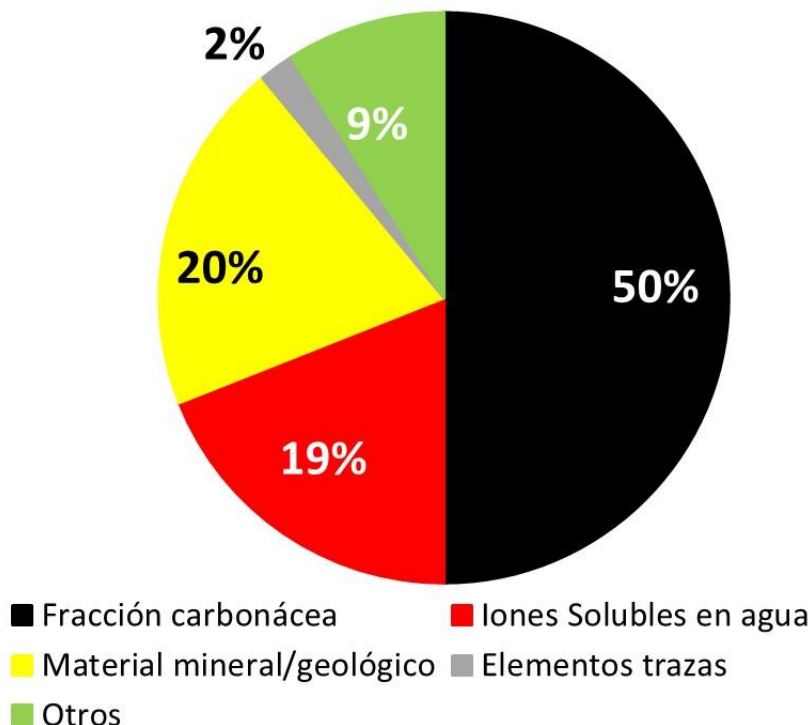


Figura 1-1. Componentes principales de PM_{10} y $PM_{2.5}$.

Fuente: Adaptada de Ramírez et al. (2018), Sanchís y Aguilera (2016), Gómez et al. (2011), Vargas et al. (2012), Shahid et al. (2016) y Johnson et al. (2011).

Los estudios sobre material particulado se enfocan en las caracterizaciones físicas, químicas y distribución de la fuente. El conocimiento de composición química permite identificar potenciales efectos nocivos del PM, así como sus posibles fuentes. Este estudio se realiza mediante diferentes técnicas que permiten identificar los compuestos presentes en el PM.

En China Wang et al. (2013) realizaron un estudio en Shanghai entre julio de 2009 y septiembre de 2010, donde caracterizaron filtros de PM_{10} y $PM_{2.5}$ encontrando 15 elementos (Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr y Zn). Con esta caracterización determinaron que las actividades industriales de la zona, emisiones del tráfico y el polvo del suelo eran los mayores aportantes de PM_{10} , mientras que la combustión de carbón, actividades industriales y emisiones del tráfico eran las fuentes de $PM_{2.5}$. En el 2018 en la ciudad de Zhengzhou (China) se analizaron 228 filtros de material particulado encontrando elementos de la corteza como Si, Al, Mg, Ca y Ti asociados a polvo fugitivo, metales como Pb emitido en proceso de soldadura y quema de carbón,

elementos como Cd, Mo, Cu y Ba generados en emisiones vehiculares. Adicionalmente encontraron que los elementos de la corteza eran 2.7 veces más altos en los filtros de PM_{10} que en los filtros de $PM_{2.5}$. Sin embargo, elementos como Zn, Pb, Cu, As, Cd y Mo, asociados a fuentes antropogénicas eran más abundantes en los filtros $PM_{2.5}$ (Jiang et al. 2018).

En la ciudad de Karachi en Pakistán, Shahid et al. (2016), llevaron a cabo una caracterización química de PM_{10} y $PM_{2.5}$. Estudiaron la composición de especies carbonáceas, iones solubles y sacáridos con la finalidad de correlacionar los resultados con posibles fuentes de emisión. El PM fue influenciado por la cercanía con zonas desérticas, así como por las actividades de construcción y emisiones industriales. El análisis de las especies carbonáceas (carbono elemental y carbono orgánico) denotaron una influencia de quemas al aire abierto, así como quema de desperdicios de jardín y combustibles fósiles esto basado en la relación de concentración de carbón elemental en el $PM_{2.5}$ y el PM_{10} que arrojó un valor de 0.41, valores de 0.4 o inferiores indican una fuerte influencia de material geológico o mineral. Las concentraciones de los iones la asociaron principalmente a polvo mineral y de construcción, cenizas volátiles de carbón, materiales cerámicos, polvo del desierto y sal marina. Compararon la relación $PM_{2.5}/PM_{10}$ para nitratos y sulfatos y encontraron que el 64% de SO_4^{2-} y 73% de NO_3^- se encuentran en la parte gruesa del PM, lo que se debe a la alta carga de partículas calcáreas. Los sacáridos fueron usados como trazadores de la contribución de bioaerosoles.

En la ciudad de Cardiff, en Gales, Mohammed et al. (2017) realizaron una campaña de muestreo durante un año entero, a los filtros recolectados le hicieron una caracterización elemental. Encontraron Ca, K, Mg, Na, Al, Pb, Cr, Ni, Zn, Cu, Cd y Fe, parte de su estudio comprendió el comparar los niveles de concentración de estos elementos en las diferentes estaciones. Determinaron que estos elementos fueron más abundantes durante el invierno.

Colombia no es ajeno a estos estudios, y el material particulado ha sido tema de múltiples artículos y trabajos de grado, que buscan dar mayor entendimiento a la dinámica atmosférica y a como las diferentes fuentes de emisión impactan sobre la concentración y las características químicas del PM.

En el año 2006, la Universidad de los Andes realizó una caracterización del material particulado en aire ambiente en estaciones sobre las principales vías de transporte público colectivo y masivo del centro de Bogotá, con la finalidad de detectar la presencia de metales y evaluar un diseño experimental de recolección de PM. Hallaron que los metales de mayor concentración eran Mn, Cu, Cd y Cr; se encontraban en la porción más fina de las muestras recolectadas y lo asociaron a los vehículos de transporte público masivo (Ruiz, 2006).

Gómez et al. (2011) llevaron a cabo un estudio de composición química de $PM_{2.5}$ en tres puntos del Valle de Aburrá zona norte (Bello), zona central (Centro de la ciudad de Medellín) y zona sur (Itagüí). Tomaron 34 muestras en cada punto de muestreo entre los meses de noviembre de 2009 a mayo de 2010 y encontraron que la especie de mayor abundancia fue la materia orgánica, cuya composición es compleja y variada (Figura 1-2). El porcentaje de carbón elemental fue superior en la zona central representando un 34%, reflejando la influencia de tráfico vehicular especialmente transporte público. La zona sur se caracterizó por tener una influencia de emisiones industriales y fue la zona donde mayor concentración de sulfatos se registró (cercano al 18%). Los altos niveles de azufre encontrados en las muestras sumado a la poca variabilidad que presentó este elemento muestra un aporte desde fuentes constantes, otros elementos que fueron hallados en menor proporción fueron el K, Na, Fe, Si, Al, Ca y Pb (Gómez et al. 2011).

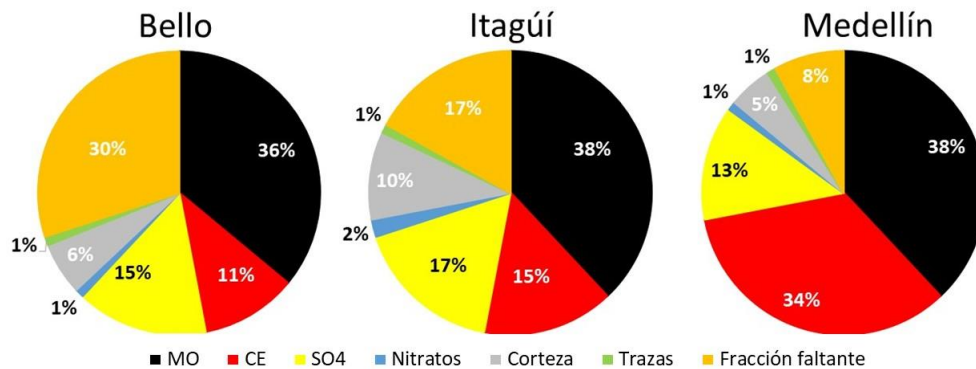


Figura 1-2. Composición de $PM_{2.5}$ en tres puntos del Valle de Aburrá.

Fuente: Adaptada de Gómez et al. (2011).

Ramírez et al. (2018) en la ciudad de Bogotá analizaron la composición química de PM, que consiste en una caracterización elemental iónica y orgánica del material en una zona

de fondo urbano durante los periodos de junio de 2015 a mayo de 2016. En la Figura 1-3, se observa la composición química media en seis fracciones que incluían sulfatos, nitratos, sales marinas, compuestos de suelo y materia orgánica. Los datos mostraron que la fracción carbonácea (MO y CE) representa aproximadamente el 51% y los compuestos del suelo el 23%. La relación $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ (0.41 en la temporada seca y 0.53 para la temporada de precipitaciones) indicó la predominancia de precursores secundarios de PM desde fuentes estacionarias. El análisis elemental indicó que los elementos analizados representan <1% del PM_{10} , sin embargo, se encontró altas concentraciones de compuestos tóxicos como Pb, Sb y Cu. Mediante un modelo de fuente receptor se identificó las emisiones asociadas con tráfico vehicular como el principal aportante de PM_{10} como las de mayor aporte de PM_{10} .

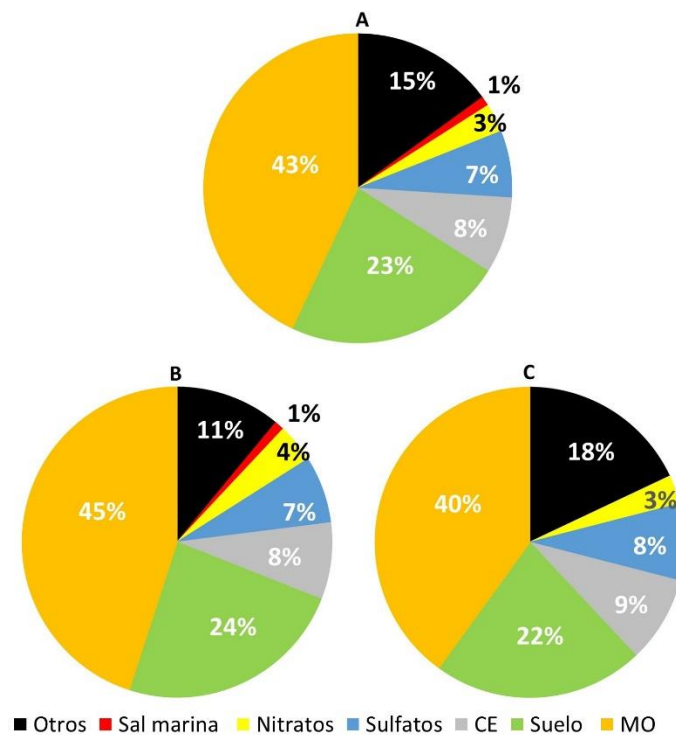


Figura 1-3. Composición media de PM_{10} en la ciudad de Bogotá. (A) Promedio de todo el año de estudio. (B) Temporada de lluvias. (C) Temporada Seca.

Fuente: Adaptado de Ramírez et al. (2018).

En la ciudad de Manizales González (2012) en su trabajo analizó la presencia de iones en material particulado y de dioxinas, furanos y DL-PCBs (dioxinas como bifenilos policlorados) en tres estaciones (Liceo, Palogrande y Nubia). Las mayores

concentraciones de PCDD/Fs (dioxinas y furanos) fueron reportadas en la estación Liceo seguidas por Palogrande y Nubia lo cual muestra un ambiente influenciado por actividades antropogénicas, y observó la misma tendencia para los contenidos de DL-PCBs. En este estudio, el ion de mayor aporte fue los sulfatos, lo cual sugiere influencia de emisiones móviles que usan combustibles fósiles con alto contenido de azufre, así como emisiones de gases azufrados del volcán Nevado del Ruiz.

En su trabajo, Velasco (2015) en la ciudad de Manizales analizó mediante difracción de rayos X las concentraciones de metales e Hidrocarburo Aromáticos Policíclicos, cromatografía iónica para iones y cationes y transmitancia térmica óptica para carbono orgánico y carbono elemental. El estudio realizado entre 2010 y 2013 encontró que las especies en mayor proporción en el PM_{10} fueron el carbono elemental (28%) y el carbono orgánico (14%), seguido de iones como SO_4^{2-} (6%), NO_3^- (2%) y NH_4^+ (1.8%). Elementos como Zn, Pb, Mn y Fe fueron asociados a una mezcla de emisiones móviles y actividades industriales. Los iones SO_4^{2-} y NH_4^+ fueron relacionados con aerosoles secundarios; mientras que compuestos como NO_3^- , CE y Ca mostraron una fuente más específica como las emisiones de vehículos que empleaban ACPM y polvo de construcción o de calles, y el Ti fue asociado a material mineral.

González et al. (2015) realizaron un estudio sobre los niveles de PM_{10} y su relación con la meteorología, para esto tomaron los datos de 5 estaciones de la ciudad Liceo, Gobernación, Palogrande, La Nubia y Agustinos, esta última contaba con un analizador de partículas para determinar la concentración de PM_{10} de manera continua, el equipo posee tecnología de dispersión de luz. Los circuitos de detección convierten la luz en un voltaje que es proporcional, en parte, a la concentración en masa del aire muestreado. Encontraron que las concentraciones de PM_{10} están asociadas al tráfico urbano, por tal razón la estación Liceo presenta las mayores concentraciones, así como una relación positiva con la temperatura y negativa con la humedad relativa y la precipitación.

Los estudios de PM realizados en Manizales han estado enfocados mayormente en la determinación y análisis de la concentración, pocos se han enfocado en caracterizar y entender la partícula. Este trabajo pretende realizar una caracterización elemental de PM_{10} y $PM_{2.5}$ y adicionalmente estudiar, por primera vez, la morfología de las partículas.

El análisis de la composición química de las partículas en aire ambiente ha estado limitado a estudios a gran escala; los cuales consisten en tomar un filtro o parte de este donde se ubican diferentes tipos de partículas para analizarlas como un todo mediante diferentes métodos (análisis por cromatografía, espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), espectrometría de masas con plasma acoplada inductivamente (ICP-MS), entre otras), lo que permite determinar la concentración de los elementos como el promedio de todas las partículas (Yue et al. 2006).

El análisis individual de partículas puede entregar información adicional sobre los métodos convencionales debido a que algunos elementos presentes en un reducido número de partículas pueden ser detectados mediante el análisis individual, pero no por los métodos a granel, ya que a que no logran alcanzar los límites de detección (Yue et al. 2006). Uno de los métodos de análisis individual es la microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a la espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS), técnica de microanálisis con el que se puede determinar la morfología, tamaño y forma, y la composición elemental del material particulado. Este método ha sido empleado en diversos estudios de caracterización química y física de PM (Aragón, 2009; Burgos, 2017; Cano et al. 2016; Labrada et al. 2012; Mantovani et al. 2018; Onat et al. 2013; Ramírez et al. 2014).

1.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a la espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), se ha convertido en una herramienta útil en los últimos años en el análisis no solo de especies químicas del material particulado, sino también en el estudio de la morfología (tamaño y forma). Esta combinación en el análisis individual de partículas aporta información valiosa, tal como identificación de elementos presentes en las partículas además de información morfológica (forma y tamaño de partícula) que permite identificar y caracterizar fuentes de emisión (Aragón, 2009; Burgos, 2017; Cano et al. 2016; Labrada et al. 2012; Mantovani et al. 2018; Onat et al. 2013; Ordóñez y Sánchez, 2017; Ramírez et al. 2014).

Yue et al. (2006) en la ciudad de Shanghai, China, realizaron un análisis individual de partículas en filtros de PM_{2.5} mediante la técnica SEM/EDS, estudiando la morfología (forma y tamaño de partículas) y realizando una caracterización elemental. Las partículas,

de acuerdo a sus características morfológicas y químicas fueron categorizadas en 4 grupos. El primer consistió en las cenizas volantes, partículas con forma casi esférica ricas en Fe, Mn, Si, Al e incluían la presencia de elementos como S, K y Ca, las cenizas volantes fueron asociadas a la industria metalúrgica y combustión de carbón. En el segundo se encontraron los agregados de hollín, que presentaron dos subgrupos, agregados de esferas en forma de cadena y grupos grandes amorfos, asociados a los gases de escape de motores de gasolina y diésel. El tercer grupo presentaba partículas con forma irregular y elementos minerales (origen geológico) asociado al polvo de suelo, polvo en resuspensión y actividades de construcción. Por último, se dejaron las partículas con alto contenido de C, N y O con morfologías esféricas y cúbicas, cuyo origen fue asociado a partículas biológicas (polen o esporas) (Yue et al. 2006).

Otro estudio llevado a cabo en la parte norte de la ciudad de México analizó la morfología y la composición elemental de PM usando microscopia electrónica de barrido con EDX; dentro de las morfologías encontradas resaltaron las partículas esféricas, con presencia de diferentes elementos tales como Fe, Pb, Zn, Cu, Sn y C, aquellas ricas en Fe (ferritas) fueron asociadas a la industria de fundición, soldadura e industria del acero, mientras que las ricas en Pb se vincularon a la incineración de residuos, desgaste de frenos, amortiguadores y llantas; y emisiones de vehículos diésel y gasolina; aquellas con presencia de Zn, Cu y Sn se asociaron a las industrias metálicas y de fundición, además de la quema de llantas; el carbono es un rastreador de fuentes de combustión y se vinculó a la presencia de carbono elemental (Labrada et al. 2012).

También encontraron partículas irregulares con presencia de Fe, Al, Ba, S y O; aquellas ricas en Fe y Al provenían de la abrasión de estructuras metálicas en exteriores, mientras que las que tenían un alto contenido de Ba, S y O se asociaron a la abrasión de las pastillas de frenos. Las partículas con bordes definidos y presencia de estroncio se asociaron a emisiones industriales. Las partículas con Sb presentaron una forma de pirámide tetraédrica que asociaron a los trióxidos de antimonio cuya principal fuente vincularon a las emisiones fugitivas de los procesos de fabricación de mezclas de asfaltos, fundición y combustión de petróleo. Las partículas con Na presentaron formas cúbicas, los investigadores asociaron este elemento al NaCl empleado en la industria química básica, mientras que el W lo asociaron a la industria del acero (Labrada et al. 2012).

Satsangi y Yadav (2014), quienes analizaron 840 partículas de $PM_{2.5}$ en Pune, Arabia Saudita, realizaron una caracterización elemental mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido acoplada a EDS de las muestras encontrando los siguientes elementos Si>S>Zn>Cu>Na>Al>k>Ca>P>Fe>Mg>Ti, resultados similares a los obtenidos por Ramírez et al. (2014) en México, en la ciudad de Hermosillo, donde recolectaron material particulado PM_{10} en tres puntos de la ciudad. El análisis mediante la técnica SEM/EDS les permitió identificar Al, Ba, Ca, Cl, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, S, Si, Ti y U, la presencia de estos elementos fue atribuida a actividades antropogénicas y a fuentes naturales de la zona como material mineral y aerosoles marinos.

Megido et al. (2016) hicieron uso de la microscopía electrónica de barrido (SEM) para realizar una caracterización morfológica y de tamaño de partículas en muestras de PM_{10} de la zona norte de España. Adicionalmente llevaron a cabo una caracterización química del PM_{10} recolectado donde determinaron carbón orgánico y elemental, especies químicas solubles y metales. Encontraron que los constituyentes mayoritarios del PM_{10} fueron el carbono total (representando en promedio cerca del 33% del PM_{10}), sulfatos (entre 1% y 22%), amonio (0.1% y 22%), cloruros (0.2% y 27%) y nitratos (0.4% y 18%). Los elementos mayoritarios fueron Na, Fe, Ca, Mg, K y Al con concentraciones que variaron entre 0.1 y 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La caracterización morfológica reveló partículas ricas en C con formas esféricas y formación de agregados de partículas esféricas lo que atribuyeron a procesos de combustión. En estas partículas carbonáceas también encontraron elementos como S, Na, Fe, Ca, Mg, K, Al, Mn, Zn y Cu, la presencia de algunos de los metales fue asociada a emisiones vehiculares. Las partículas ricas en N y S presentaron formas redondeadas y alargadas, y formas laminares respectivamente. Mientras que las partículas con una forma cúbica presentaron presencia de Na y Cl, indicando origen marino.

A nivel nacional en la ciudad de Barranquilla un equipo de investigadores realizó un trabajo en el análisis de material particulado ultra fino y nanopartículas, donde mediante técnicas de microscopía avanzadas (SEM) estudiaron la morfología y composición de estas; encontrando As, Ba Br, Ca, Cd, Cl, Cu, Cr, Fe, Hg, Ni, Pb, S, Se, V y Zn en una zona donde el impacto vehicular es alto, hay zonas industriales y portuarias; además de estar cerca al océano atlántico (Silva et al. 2020).

La mayoría de estudios reportados que analizan composición química y morfología de PM tienen principalmente influencia de emisiones antropogénicas (industrias metalúrgicas, quema de carbón, emisiones vehiculares, entre otras), origen mineral de desiertos o fuentes marítimas, presentando unas morfologías y composición química asociadas a este tipo de emisiones. Sin embargo, Manizales presenta la influencia de emisiones vehiculares, industriales y una fuente natural como es el Volcán Nevado del Ruiz que se encuentra activo desde el 2012 (González et al. 2017; Servicio Geológico Colombiano, 2020). Estudios previos han mostrado el efecto de las emisiones volcánicas en el material particulado y el efecto de lluvia ácida en la ciudad con presencia de sulfatos, nitratos, cloruros y calcio (González y Aristizábal, 2012; González et al. 2015; Velasco, 2015). La ceniza volcánica debido a su composición química presenta una influencia en la calidad del aire, suelo y agua de la zona de influencia del volcán (Erazo et al. 2015; Laj y Boutron, 1990).

1.2.3. CARACTERIZACIÓN DE CENIZAS VOLCÁNICAS

Son reducidos los estudios que han analizado la influencia de volcanes activos en la composición del PM en ciudades localizadas cerca a estos. La ceniza volcánica se compone de pequeñas partículas con una composición que cambia entre volcanes e incluso entre emisiones de un mismo volcán (Narváez y Cano, 2004). Narváez y Cano 2004, analizaron ceniza de la erupción del 4 de abril de 1999 del volcán Popocatepetl en México; encontraron que la fracción $PM_{2.5}$ contenía del 65% al 68% de SiO_2 , 5 al 6% de óxidos de potasio y calcio, S, Mn, Co, Zn y Pb.

Fernández et al. (2012) analizaron las cenizas provenientes de diferentes erupciones del Cono Sur Americano, en este sentido obtuvieron muestras de las principales erupciones en los últimos 80 años con influencia en la región sur. Los volcanes seleccionados fueron Quizapú (1932), Lonquimay (1998), Hudson (1991), Copague (2000), Llaima (2008) y Chaitén (2008), estableciendo protocolos analíticos para la evaluación de estas. Encontraron elementos tales como F, Fe, B, P, Zn, As, Mn, Sr, Ba, Ti, Cu, Ni, Li, Rb, Co, Cr, Cd y Sb, además de Cl y SO_4^{2-} transfiriendo hasta 100000 Tm en cada erupción. Mientras que Sánchez et al. (2018) realizaron un análisis mineralógico y multielemental de la ceniza volcánica producto de la erupción del Cotopaxi en 2015 y encontraron que

elementos como S, Fe, Ca, Al, Ti, Na, K y Mg en concentraciones que en ocasiones alcanzan los 8 g por Kg de ceniza para elementos como el S, Al y Ca.

Lestiani et al. (2018) analizaron los oligoelementos presentes en las cenizas provenientes de la erupción del Kelud en Java Oriental, Indonesia. Determinaron la concentración de 25 elementos Al, As, Ca, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, K, La, Mg, Mn, Na, Sc, Sm, Th, Ti, V, Zn, U, Cd, Cu, Si y Pb. Las mayores concentraciones fueron reportadas para los elementos minerales presentes en la corteza terrestre como Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si y Ti. Campos et al. (2011) reportaron la presencia de Fe, Ti, Al y Si vinculado a cenizas volcánicas en su estudio sobre la composición PM₁₀ en un punto de fondo rural en ciudad de Colima la cual se encuentra influenciada por las emisiones del volcán Fuego de Colima.

Laj y Boutron 1990, analizaron la presencia de elementos a diferentes profundidades en la capa de hielo del volcán Nevado del Ruiz, encuentran elementos tales como Pb, C, Cu, Zn, Na, Mg, Al Fe y Ca, también hallaron la presencia de SO₄²⁻ y Cl⁻. Para todos los elementos y compuestos, excepto Cd y Cl⁻, los valores más altos de concentración se observaron entre la superficie y un metro de profundidad y 2.2 m y 4.5 m de profundidad. La presencia de los elementos en la primera capa la atribuyeron a la actividad volcánica entre septiembre y noviembre de 1985, identificando la influencia de las emisiones de ceniza en la composición del suelo y la nieve de las zonas cercanas al volcán.

1.3. JUSTIFICACIÓN

Manizales es una ciudad intermedia (Torres y Caicedo, 2015a), donde las emisiones que influyen en la calidad del aire son de tipo vehicular, industrial y volcánico (González et al. 2018). En los últimos años Manizales ha incrementado su sector empresarial, especialmente el sector de la construcción con un incremento del 58% en la última década (Manizales cómo Vamos, 2019). En la industria el sector metalmeccánico aglomera el 30% de las empresas, aportando 13% del PIB municipal (Cámara de Comercio, 2018). La ciudad también ha visto como su parque automotor se incrementa de manera constante año tras año, reportando 455 vehículos por cada 1000 habitantes en el año 2018 (Manizales Cómo Vamos, 2019). El Volcán Nevado del Ruiz se ubica a 28 km de la ciudad y es considerado uno de los más activos del país con una actividad constante de emisión de cenizas, y SO₂ desde el 2012 (Servicio Geológico Colombiano, 2020).

En la ciudad de Manizales se han desarrollado diferentes trabajos sobre las concentraciones y composición del PM_{10} , apoyándose en la red de monitoreo existente, todos realizan un análisis de la variación espacial y temporal de las concentraciones en términos de calidad del aire. Los estudios que realizan un análisis de composición se centran en compuestos particulares tales como los compuestos orgánicos persistentes que incluyen las dioxinas, furanos y DL-PCBS (Cortes, 2013), compuestos iónicos (sulfatos, nitratos, calcio, cloruros y amonio) (González, 2012) o compuestos orgánicos volátiles (Díaz, 2019). Solo Velasco (2015) hizo una caracterización química elemental del PM de la ciudad, sin embargo, su estudio solo abarcó el PM_{10} . En términos de $PM_{2.5}$ no hay muchos trabajos hasta el momento.

A nivel mundial las caracterizaciones morfológicas de PM han servido como punto de partida para determinar fuentes de emisiones predominantes en las ciudades, entender la dinámica ambiental y la distribución de tamaño y forma de partícula. Manizales cuenta con pocos estudios de composición química y ningún análisis morfológico, de hecho, a nivel nacional son pocos los estudios publicados de este tipo; por lo cual se genera la necesidad de realizar dicho estudio, con la finalidad de obtener información de utilidad en la toma de decisiones y de base para futuros estudios relacionados con identificación de fuentes de emisión de material particulado.

Teniendo en cuenta los antecedentes descritos anteriormente, es importante caracterizar el material particulado respirable, no solo en su parte gruesa (PM_{10}), sino también en su parte fina ($PM_{2.5}$), pues es esta última la que se asocia mayormente a fuentes antropogénicas. También es evidente que las caracterizaciones se mueven hacia el uso de nuevas técnicas, entre ellas la microscopía electrónica, que busca no solo caracterizar químicamente las partículas, sino también su morfología (forma y tamaño), con el fin de entender mejor la química de la partícula, su dinámica y sus fuentes de emisión que también se pueden relacionar con la forma de la partícula. El objetivo del presente estudio es analizar las concentraciones de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en la ciudad de Manizales. Así como identificar morfologías y elementos presentes en el material particulado mediante la técnica SEM/EDS.

El presente trabajo puede complementar los estudios mencionados anteriormente, caracterizando elemental y morfológicamente no solo filtros de PM_{10} , sino también filtros

de $PM_{2.5}$ de las estaciones Nubia y Gobernación. Comparando los elementos y morfologías de las partículas encontradas entre estaciones y tamaños de partícula se pretende identificar posibles fuentes de emisión.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. OBJETIVO GENERAL

Realizar un análisis estadístico de los datos de concentración en aire ambiente de material particulado, PM_{10} y $PM_{2.5}$, de la ciudad de Manizales, además de una caracterización morfológica y fisicoquímica de este.

1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Generar un análisis de los datos históricos en cuanto a calidad del aire sobre PM_{10} y $PM_{2.5}$ de los años 2016 y 2017.

Realizar una caracterización morfológica y fisicoquímica del material particulado, PM_{10} y $PM_{2.5}$, medido en las estaciones Gobernación, Palogrande y Nubia de la ciudad de Manizales.

Correlacionar las fuentes de origen del material particulado de acuerdo a la caracterización fisicoquímica y morfológica.

2. CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1. CONTAMINACIÓN DEL AIRE

El término contaminación del aire hace referencia a la presencia de uno o más elementos o compuestos en la atmósfera que debido a sus concentraciones y características pueden llegar a afectar la salud o calidad de vida de las personas y animales; así como afectar diferentes procesos ambientales naturales (Korc, 1999; Martins et al. 2018).

Los contaminantes atmosféricos se clasifican según diversos criterios, desde su origen (antropogénico o natural), toxicidad o por cómo interactúan con el medio receptor (primario o secundario). La clasificación más sencilla es en contaminantes primarios, todos aquellos que son propagados directamente a la atmósfera, y contaminantes secundarios, aquellos que son formados en la atmósfera mediante procesos químicos y fotoquímicos (Jiménez, 2011).

Tabla 2-1. Contaminantes atmosféricos (Jiménez, 2011).

Contaminantes Primarios	Contaminantes Secundarios
Dióxido de azufre, SO ₂ Monóxido de carbono, CO Óxidos de nitrógeno, NO _x Hidrocarburos, HC Dióxido de carbono, CO ₂ Ácido sulfhídrico, H ₂ S Fluoruro de hidrógeno, HF Amoníaco, NH ₃ Ácido clorhídrico, HCl Aerosoles Partículas, PM Metales pesados, Pb, Hg, etc.	Ozono troposférico, O ₃ Ácido sulfúrico, H ₂ SO ₄ Dióxido de nitrógeno, NO ₂ Trióxido de azufre, SO ₃ Ácido nítrico, HNO ₃

En la Tabla 2-1 se puede observar algunos compuestos contaminantes, discriminados en contaminantes primarios y contaminantes secundarios. De todos los contaminantes atmosféricos, algunos han sido más estudiados y monitoreados que otros, tales como monóxido de carbono (CO), óxidos de azufre y nitrógeno (SO_x y NO_x), ozono (O₃), Plomo (Pb) y material particulado (PM), motivo por el cual sus efectos nocivos sobre la salud y fuentes de emisión están mejor documentados (Martins et al. 2018).

2.2. FUENTES DE CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

Las fuentes de contaminación atmosférica pueden ser de origen natural o antropogénico; las primeras han aportado contaminantes desde siempre por incendios, liberación de polen, erupciones volcánicas, tormentas de arena o descomposición de materia orgánica. La contaminación humana comienza con el descubrimiento del fuego, pero es a partir de la revolución industrial y la masificación del uso de combustibles fósiles, por parte de la industria y vehículos, que las emisiones comienzan a tomar importancia (Aránguez et al. 1999).

Las fuentes antropogénicas a su vez se clasifican en fuentes fijas, móviles y multifocos. Las primeras son aquellas que presentan un lugar fijo en el espacio como las centrales térmicas, refinerías de petróleo o los hornos de las industrias; las fuentes móviles cambian constantemente de ubicación, como los automóviles; mientras que los multifocos son aquellas fuentes como las zonas industriales donde se hallan los dos tipos de fuentes anteriormente mencionadas (Carnicer, 2008).

En la Figura 2-1 se presentan los diferentes procesos de emisión, transporte, transformación y destino de diferentes contaminantes atmosféricos, así como la influencia de los factores meteorológicos en estos procesos. Se observa que estas interacciones determinan los niveles de concentración de contaminantes en el aire ambiente.

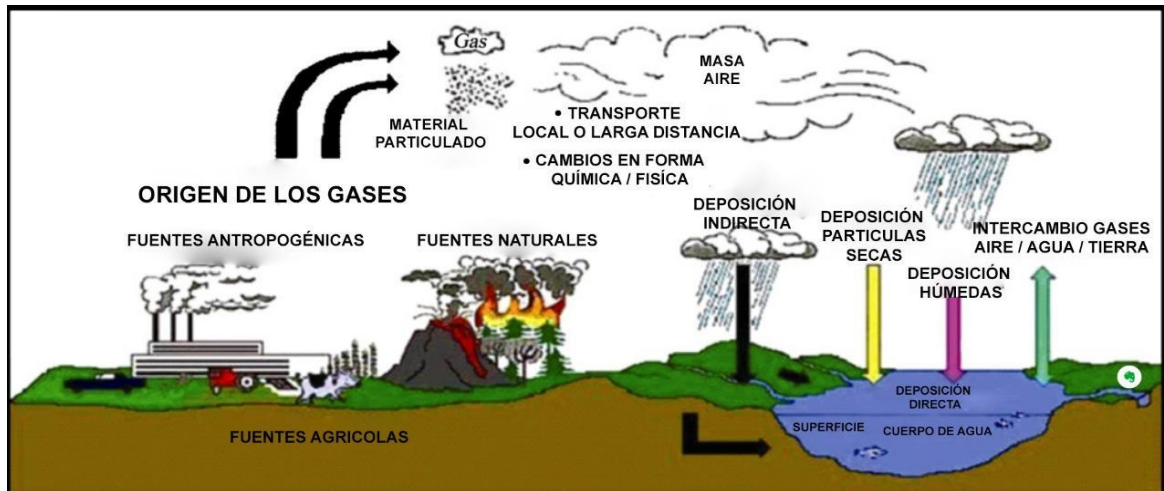


Figura 2-1. Fuentes, transporte, transformación y destino de los contaminantes atmosféricos.

Fuente: Aneja et al. (2008)

2.3. MATERIAL PARTICULADO

La contaminación del aire debido a material particulado incluye tanto las partículas sólidas y líquidas que puedan ser emitidas directamente a la atmósfera como aquellas que son el producto de una serie de reacciones fotoquímicas. Entre las fuentes de estas partículas están el hollín de diésel, polvo producido por las actividades agrícolas, emisiones de procesos productivos, el polvo de carreteras o productos de la combustión de combustibles fósiles (Arciniégas, 2012; Fang et al. 2003). Las fuentes de material particulado son tanto naturales como antropogénicas, entre las fuentes naturales destacan los procesos de erosión, los océanos, incendios forestales y erupciones volcánicas. Mientras que en las fuentes antropogénicas diversos estudios han enmarcado al tráfico urbano como la mayor fuente de material particulado en zonas urbanas, mientras que en las zonas industriales la quema de combustibles fósiles y la fundición de metales representan las principales fuentes de PM (Menéndez et al. 2003). En la Figura 2-2 se muestran los diferentes tipos de fuentes para el material particulado.

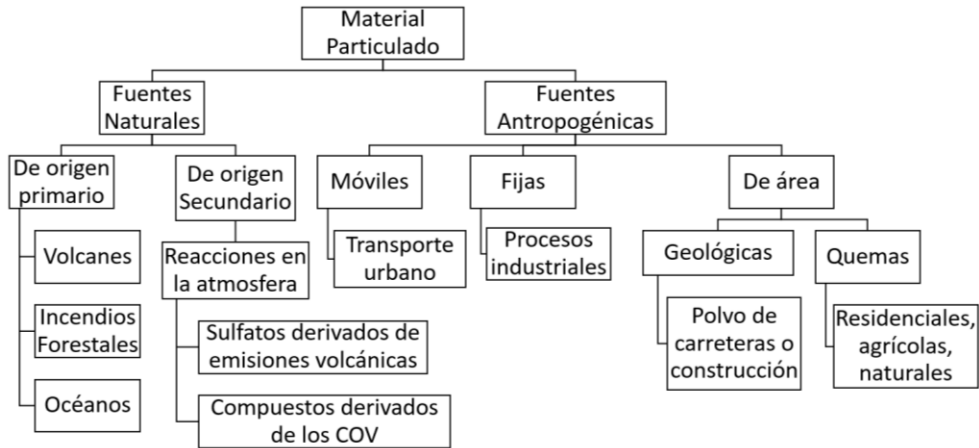


Figura 2-2. Fuentes de material particulado.

Fuente: Adaptada de González, (2012).

Para facilitar el estudio y las políticas de control sobre el material particulado; es común categorizar los niveles de contaminación de PM por la concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en aire de varios rangos de tamaño de partícula definidos por su diámetro aerodinámico como se puede observar en la Figura 2-3 (Martins et al. 2018).

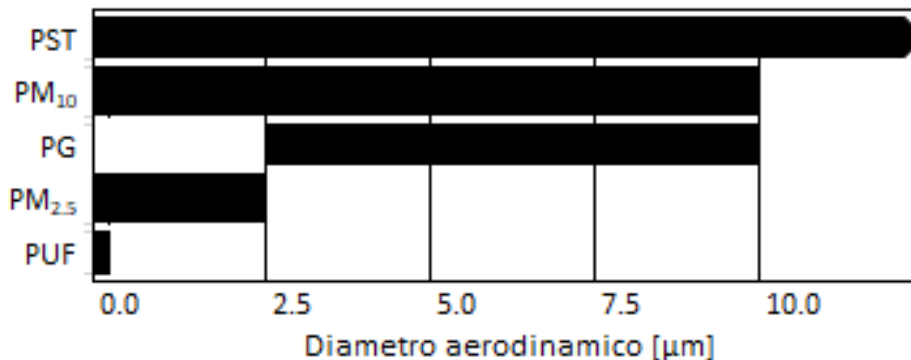


Figura 2-3. Categorías por tamaño del material particulado.

Fuente: Adaptada de Martins et al. (2018).

Las partículas suspendidas totales (PST) son el grupo más amplio e incluye todas aquellas partículas sólidas o líquidas que se encuentran en suspensión en el aire. El PM₁₀ son aquellas partículas que su diámetro es inferior a 10 μm ; el PM_{2.5} conocido como partículas finas, son aquellas cuyo diámetro está por debajo de los 2.5 μm . Las partículas gruesas (PG) son la fracción de PM₁₀ que no incluye el PM_{2.5} y las partículas ultra finas (PUF), son partículas nanométricas que presentan un diámetro inferior a 100 nm (Martins et al. 2018).

En cuanto a los efectos nocivos para la salud, el material particulado grueso se aloja principalmente en la cabeza y vías respiratorias grandes, mientras que aquellas partículas finas pueden llegar incluso hasta los alvéolos (Guarnieri y Balmes, 2014). De los muchos compuestos que están presentes en el PM se destacan minerales, compuestos inorgánicos secundarios, materia orgánica, carbón elemental y trazas de otros compuestos (Grigoratos, et al. 2014), Algunos de estos constituyentes son más dañinos que otros para la salud humana.

2.3.1. QUÍMICA DE LA PARTÍCULA

La composición química del material particulado es diversa y depende principalmente de su origen y mecanismo de formación (Johnson et al. 2011). La composición química y la distribución del tamaño de partícula mejoran la comprensión del proceso de formación y de transporte del PM, y permite especificar las fuentes de emisión (Jiang et al. 2018; Loomis et al. 2013).

La composición elemental del material particulado incluye múltiples elementos tales como el calcio, cloro, silicio, aluminio, carbono, plomo, titanio, azufre, fósforo, entre otros compuestos con diferente toxicidad, también se compone de diferentes iones como sulfatos y nitratos, además materia carbonácea (Martineau y Novello, 2004). La importancia de la caracterización elemental del PM es que permite realizar un perfil de las fuentes e identificar las cantidades de contaminantes atmosféricos específicos (elementos e iones) emitidos por fuentes individuales (Johnson et al. 2011).

La Figura 2-4 muestra la composición química elemental del material particulado, y lo relaciona con sus posibles fuentes de emisión según diversos estudios, en esta se puede observar que algunos elementos son asociados a diferentes fuentes, estos elementos pueden ir cambiando con el tiempo, pues son eliminados de los combustibles o dejados de usar en la construcción o las industrias; la mayoría de los perfiles de fuentes se han desarrollado en países industrializados donde las mezclas de combustibles empleadas y los equipos de combustión son diferentes a aquellos utilizados en los países en desarrollo (Johnson et al. 2011).

El rango de fuentes de emisión de PM es más amplio en las ciudades de países en desarrollo debido a la rápida transición entre economías rurales y urbanas, por eso es común encontrar elementos asociados a la quema de biomasa o combustibles sólidos con elementos de emisiones vehiculares o industriales (Johnson et al. 2011).

Aerosoles Primarios. Metales y Otros Elementos											
K	Na	Ca	Al	Se	Co	As	Fe	Zn	Cu	Pb	etc
Potasio	Sodio	Calcio	Aluminio	Selenio	Cobalto	Arsenico	Hierro	Zinc	Cobre	Plomo	Otros
Biomasa	Sal Marina	Cemento	Quema de Carbón			Siderúrgicas e Industrias No Ferrosas					
Aerosoles Secundarios, Gases, Aerosoles debido a conversión química											
Al	Si	Ca	V	Ni	Mn	Fe	CE	CO	K	Zn	Pb
Aluminio	Silice	Calcio	Vanadio	Niquel	Manganeso	Hierro	Carbón Elemental	Carbón Orgánico	Potasio	Zinc	Plomo
Suelo y polvo de carretera			Quema de aceite			Combustión de biomasa, diesel y			Incineración de basuras		
Aerosoles Secundarios, Gases, Aerosoles debido a conversión química											
SO ₄ Sulfatos			NO ₃ Nitratos			NH ₄ Amonio			SOA		
Emisiones de SO ₂			Emisiones de Nox			Emisiones de NH ₃			Aerosoles Orgánicos		
Combustión de diesel y carbón			Vehículos, industria			Uso de fertilizantes y productos animales			Emisiones de COV		
									Combustión de biomasa, diesel, petroleos y gas		

Figura 2-4. Principales Componentes químicos de las partículas asociadas a su fuente de origen.

Fuente: Adaptada de Johnson et al. (2011)

La composición puede variar de acuerdo a la región debido a que los combustibles fósiles, biomasa y diferentes combustibles industriales cambian de composición entre países, e incluso entre regiones. También la presencia de volcanes, la dirección y velocidad de vientos impacta en la distribución de los contaminantes. Se debe tener en cuenta que en la mayoría de países en desarrollo en Asia, África y América Latina; el carbón, aceite y la biomasa siguen siendo una fuente importante de energía lo que contribuye a la contaminación del aire e influye en la composición del PM (Johnson et al. 2011).

2.3.2. PARTÍCULAS DE ORIGEN VOLCÁNICO

Fuentes naturales como los volcanes pueden incrementar los niveles de contaminación en las ciudades que se ubican cerca a estos. Las cenizas volcánicas están compuestas de pequeñas partículas de rocas fragmentadas, la mayoría están entre los 30 – 40 µm, pese a que algunas pueden llegar a medir menos de 10 µm e incluso las más finas miden menos de 2.5 µm (WHO, 2010). Las cenizas volcánicas se componen de una gama de elementos que va ligada a la química del magma donde se origina. Los elementos mayoritarios en

esta son el Si, Al, Ti, Fe, Mg, Ca, Na, K, Cr, Mn y P, mientras que los constituyentes menores son Ni, Co, Rb, U y tierras raras (Sánchez et al. 2018).

La morfología de las cenizas es variable y cambia desde el momento de formación hasta el momento en que se sedimenta. En un principio las partículas de la ceniza pueden presentar una morfología en bloque con superficies planas (debido a la fracturación vítrea de magma) o en forma de gota de agua con superficies porosas. En menor proporción las cenizas también presentan morfologías esféricas y partículas elongadas en forma de tubos (Herrera, 2006). Los diferentes procesos dentro del magma también pueden producir fenómenos de cavitación lo que genera que las superficies de las cenizas tomen una forma filosa o dentada (Latif et al. 2016)

Las cenizas volcánicas son fuentes naturales de PM, estas aportan a los niveles de material particulado ya sea por la emisión directa de cenizas al aire ambiente o por la resuspensión de cenizas sedimentadas alrededor de la zona de influencia del volcán. Este impacto se pudo medir en Islandia durante las erupciones volcánicas del Eyjafjallajökull en los meses de abril y mayo de 2010, cuando los niveles promedio para 24 horas de PM₁₀ alcanzaron un máximo de 1231 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Thorsteinsson et al. 2012).

2.4. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN ELEMENTAL Y MORFOLOGÍA DEL MATERIAL PARTICULADO

El análisis de la composición química de las partículas en aire ambiente ha estado limitado a estudios a gran escala, donde se toma muchas partículas sobre el filtro y se analizan como un todo. Este tipo de análisis brinda información promedio de todas estas partículas analizadas. El análisis individual de partículas puede entregar información adicional sobre los métodos convencionales. Esto debido a que algunos elementos presentes en un reducido número de partículas pueden ser detectados mediante el análisis individual, pero no así por los métodos a granel, debido a que no logran alcanzar los límites de detección (Yue et al. 2006).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a la espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS), es un método de microanálisis con el que se puede

determinar la morfología, tamaño y forma, y la composición elemental del material particulado. Este método ha sido empleado en diversos estudios de caracterización química y física de PM (Aragón, 2009; Burgos, 2017; Cano et al. 2016; Labrada et al. 2012; Mantovani et al. 2018; Onat et al. 2013; Ramírez et al. 2014).

2.4.1. ESPECTROMETRÍA DE DISPERSIÓN DE RAYOS X

El análisis de composición química elemental se realiza con espectrometría de dispersión de rayos X (EDS), la cual permite identificar los elementos de los cuales está compuesta la muestra tales como hierro, azufre, calcio, aluminio, carbono, oxígeno, sodio, y cualquier otro elemento que pudiera estar presente en las partículas de PM (Suárez et al. 2016).

El método se basa en la determinación de las energías E o de las longitudes de onda λ de los fotones X característicos, emitidos cuando un electrón visitante interactúa con un electrón de los orbitales internos y lo expulsa del átomo, lanzándolo, por lo cual un electrón de una capa exterior llega a cubrir ese lugar. Este proceso de reestructuración hace que el átomo tenga un exceso de energía, que se equilibra cuando este emite un fotón de rayos X; estas magnitudes permiten caracterizar la radiación emitida por los elementos que están en la muestra (Martínez, 2010).

La radiación emitida por este salto de electrones dependerá directamente del peso atómico del elemento emisor. Los rayos X son detectados por un sistema que produce pulsos de altura proporcional a la energía de cada fotón incidente, que luego es procesada por un software para entregar una gráfica con la información sobre los elementos presentes (midiendo la energía de cada fotón) y porcentajes de estos en la muestra (número de fotones emitidos de cada energía) (Ipohorski y Bozzano, 2013; Martínez, 2010).

La técnica es de fácil acople con los microscopios electrónicos de barrido, y permite hacer un análisis cualitativo y cuantitativo de la muestra, con el fin de determinar la composición de cualquier zona analizada. Otra de sus ventajas es el poco material que se necesita para realizar el análisis, además de ser una técnica no destructiva lo cual permite que la información obtenida pueda luego ser complementada mediante otras técnicas.

Si bien la técnica ha sido ampliamente estudiada y analizada, y por ende las energías características de cada elemento están bien documentadas; en ocasiones se presenta solapamiento de picos debido a la similitud de energías en algunos elementos, lo que dificulta el análisis cuantitativo, pese a esto los softwares cuentan con una amplia biblioteca y algoritmos que ayudan a solucionar estos inconvenientes (Martínez, 2010).

En lo que respecta al análisis cuantitativo muchos más parámetros se involucran, como el voltaje, la profundidad de penetración del haz en la muestra, el medio, topografía circundante (relieve de la muestra y del medio filtrante, formas y detalles de la superficie) y homogeneidad a nivel microscópico de la muestra, la suma de todos estos factores limita la cuantificación de los elementos en la muestra, y puede alejarlo de los resultados de análisis más fiables, sin embargo puede considerarse como un complemento a otras técnicas analíticas (Martínez, 2010; Newbury y Ritchie, 2013).

2.4.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El principio que rige el SEM es de origen electrónico, donde un haz de electrones se hace chocar con la muestra haciendo que esta emita diferentes tipos de señales que consisten en electrones secundarios y electrones retro-dispersados, la interacción del haz de electrones de alta energía y la materia en la muestra arroja información sobre la topografía, estructura y composición de la muestra (Ipohorski y Bozzano, 2013; Ordóñez y Sánchez, 2017).

Las señales emitidas por las muestras son captadas por sensores, y la imagen se va formando a medida que el haz de electrones recorre una porción de la muestra. Este barrido es realizado línea por línea en una pequeña zona rectangular, que es ampliada de forma digital para luego ser procesada según lo que se desea buscar (Ipohorski y Bozzano, 2013).

El tamaño de punto (diámetro del haz de electrones) determina la resolución del microscopio, es claro que la magnificación máxima permitida para obtener una imagen estable y nítida de la muestra estará limitada por este diámetro, aunque otros factores que afectan la resolución son la naturaleza de la muestra y el tipo de señal empleado para la obtención de la imagen (Ipohorski y Bozzano, 2013; Renau y Faura, 1965).

Para obtener una imagen clara de la muestra se deben tener en cuenta otros factores como el ángulo de apertura, este permite determinar la profundidad de enfoque; mientras que la intensidad del haz, la cual se define como el número de electrones pasando a través de la sonda en un tiempo definido, determinará el ruido en la imagen, un esquema de la columna del microscopio se muestra en la Figura 2-5 (Davingi, 2018; Ipohorski y Bozzano, 2013; Renau y Faura, 1965).

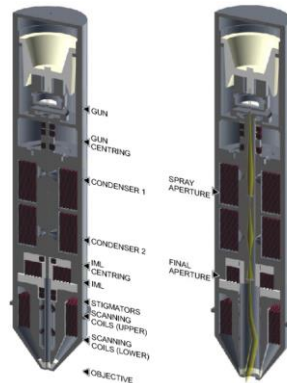


Figura 2-5. Sección transversal y representación esquemática del SEM VEGA3.

Fuente: Davingi, (2018).

El SEM cuenta con varios modos de visualización de la columna de electrones, el modo Resolution está diseñado para generar imágenes de alta resolución pero con poca profundidad de foco, este modo se trabaja a cortas distancias de trabajo (4-5 mm) y altas aceleraciones de voltaje (25 - 30 kV), el modo Depth presenta una buena resolución mejorando la profundidad del foco; el modo FIELD, amplía el campo de visión, tiene una alta profundidad de foco pero peor resolución; este modo se emplea principalmente para buscar las partes de la muestra que se quieren examinar. El modo WIDE FIELD tiene un campo de visión extra largo pero poca magnificación en la imagen (Davingi, 2018).

Los detectores del SEM están diseñados para detectar múltiples señales provenientes de la interacción del haz de electrones con la muestra, los más empleados son el detector de electrones secundarios (SE) y detector de electrones retrodispersados (BSE).

Los electrones secundarios mejoran el contraste topográfico, el detector secundario de electrones (SE) es un detector estándar básico siempre presente en el microscopio, es del tipo Everhart-Thornley. La rejilla en la parte frontal del detector tiene potencial positivo.

Esto atrae y acelera los electrones secundarios de baja energía que surgen en la superficie de la muestra y los enfoca en el centellador. Los destellos de luz que resultan del impacto de los electrones en el centellador, se transfieren a través de la guía de luz al fotomultiplicador fuera de la cámara del microscopio (Davingi, 2018).

Los electrones retrodispersados (BSE) mejoran el contraste del material de la muestra. El detector de BSE es del tipo de centelleo. Un centellador anular (YAG) de monocristales con una superficie conductora se coloca en el eje óptico directamente debajo de la extensión del polo inferior del objetivo. La alta energía de los electrones retro dispersados incide en el centellador sin ninguna aceleración adicional y excita los átomos centelladores que emiten fotones de radiación visible sucesivamente. Los fotones son transportados, por medio de la guía de luz, a través de la salida lateral del centellador al cátodo del fotomultiplicador. Luego se procesan de la misma manera que la señal proveniente de los electrones secundarios (Davingi, 2018).

Para este trabajo, se usó un microscopio SEM TESCAN Vega 3 equipo que cuenta con una bomba de vacío mecánica y otra turbo molecular lo cual le permite operar en condiciones de bajo y alto vacío, cuenta con una sonda con un filamento de tungsteno que genera el haz de electrones que barre la muestra, adicionalmente este microscopio cuenta con un detector EDS de rayos X Bruker XFlash Detector 410-M que permite identificar elementos presentes en la muestra con base en las energías espectrales que estos liberan cuando un electrón interactúa con la muestra, estas energías son detectadas por el software ESPRIT.

2.4.3. APLICACIÓN DEL SEM/EDS AL ANÁLISIS DE PARTÍCULAS

El análisis individual de partículas en aire ambiente es un método alternativo que puede llegar a proveer información concerniente al origen, formación, procesos de formación, toxicidad e impacto de las partículas en el ambiente. El análisis mediante SEM/EDS es un método efectivo de microanálisis donde se puede determinar la morfología (forma y tamaño) y la información de composición química elemental del PM (Yue et al. 2006).

El laboratorio Nacional de Investigación de Exposición (NERL por sus siglas en inglés) de la USEPA evaluó el uso de la microscopía SEM para la caracterización de las partículas gruesas y finas en el aire ambiente (Willis et al. 2002). El primer factor a tener en cuenta es la producción del haz de electrones estos electrones primarios pueden ser producidos por un cañón con filamento de tungsteno, un cañón de hexaboruro de lantano (LaB_6) o cañón de electrones de emisión de campo (Field Emission, FE), la diferencia entre estos es el brillo, costo y complejidad (Willis et al. 2002).

El segundo factor es el tamaño de la sonda y la corriente de haz, estas dos variables están íntimamente relacionadas, y tienen incidencia sobre la resolución de la imagen, se recomienda mantener el diámetro de la sonda en 10 nm más o menos una energía de haz de 30 keV. Otro factor es la aceleración de voltaje esta se puede ajustar entre 1 keV a 30 keV, en teoría la mejor resolución se obtiene con energías más altas, pero a energías más altas los electrones secundarios son generados debido a la interacción con un volumen mayor de muestra, así que disminuyendo la energía del haz se cambia la producción de electrones secundarios mejorando los detalles en la imagen producida, por lo tanto el parámetro óptimo de este factor está dado por el tipo de material de la muestra (Willis et al. 2002).

El cuarto factor es la distancia de trabajo, generalmente menores distancias mejoran la resolución de la imagen, sin embargo, si el análisis se realiza en conjunto con EDS distancias más amplias favorecen la caracterización del material. Se recomiendan distancias del orden de 10 mm. La interacción de los electrones con la muestra genera una emisión de rayos X característicos de cada elemento presente en la muestra. En muestras de material particulado obtener un análisis cuantitativo es más complicado que en otro tipo de muestras, esto se debe principalmente a la diferencias de tamaños y morfologías en las partículas (Willis et al. 2002).

Muchos son los tipos de filtros usados para recolectar el material particulado, pero no todos son compatibles con el análisis SEM/EDS. Lo ideal es que el filtro seleccionado presente las siguientes propiedades: Una membrana plana (ópticamente lisa), transparente a los electrones de 20 keV para que influya mínimamente en el espectro EDS de la muestra, térmicamente estable y que soporte alto vacío, así como que sea eléctricamente conductor para que la muestra no se cargue. Los filtros de teflón y de cuarzo son filtros de profundidad

donde las muestras se capturan en una red de hilos, adicionalmente interfieren con el análisis EDS el teflón produce picos de F y C, mientras que el cuarzo produce picos de Si y O. Cuando sea posible se recomienda el uso de filtros de policarbonato, ya que estos son de membrana plana; sin embargo, en el análisis elemental generan picos de C y O lo cual dificulta el análisis de partículas carbonáceas o biológicas. Esto no quiere decir que muestras previamente recolectadas en filtros de teflón o cuarzo no puedan ser analizadas en el microscopio SEM bajo ciertas condiciones tales como la correcta aceleración de voltaje (20 keV), la de distancia de trabajo (10 mm para generar la imagen y 15 mm para el análisis EDS) y el modo de operación (Depth y Resolution), (Willis et al. 2002). Elementos como el sodio, aluminio, potasio, zinc, cromo y bario no pueden ser determinados con precisión debido a los altos niveles de estos elementos en filtros de fibra de vidrio (Fernández, 2001).

Generalmente el portamuestras del microscopio SEM es de 1 cm² de área, debido a este tamaño una sección del filtro de aproximadamente 1cm² se fija con cinta doble faz de carbono que proporciona una superficie plana que provee buena conductividad eléctrica entre el portamuestras y el filtro, los filtros pueden ser cubiertos por una capa delgado de oro, platino o carbono para minimizar la carga de la muestra (Willis et al. 2002).

3. CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.

La caracterización del material particulado en el aire ambiente de la ciudad de Manizales se divide en dos partes, un análisis de datos históricos de concentración de PM_{10} en la ciudad de Manizales entre enero del 2016 y diciembre de 2017 y un segundo periodo que va desde octubre de 2018 a febrero de 2019 (coincidiendo con el periodo de muestreo para los análisis químico y morfológico). En el primer periodo se analizaron 178 datos reportados para la estación Liceo (ubicada en el noroccidente de la ciudad cerca del centro histórico de la ciudad), 177 para Milán (ubicada en el oriente de la ciudad en zona residencial), 139 para Nubia (ubicada en el suroriente de la ciudad cerca de la zona industrial), 127 para Palogrande (ubicada en el centro geográfico de la ciudad cerca al estadio) y 86 para Gobernación (ubicada en el noroccidente de la ciudad en el centro histórico), todos estos datos sobre PM_{10} . En el segundo periodo se analizaron 45 datos para la estación Liceo, 50 datos para Milán, Nubia y Palogrande cada una, además 47 datos para Gobernación de PM_{10} . Adicionalmente en el periodo de muestreo para análisis químico y morfológico se incluyeron los datos reportados de $PM_{2.5}$ durante octubre de 2018 a febrero de 2019 por la estación Gobernación (47 datos). En la Tabla 3-1 se muestra los datos analizados por año y por estación, así como el total de datos analizados.

Tabla 3-1. Número de datos por estación para análisis de concentración.

Periodo de análisis	Número de datos					
	Liceo PM_{10}	Milán PM_{10}	Nubia PM_{10}	Palogrande PM_{10}	Gobernación PM_{10}	Gobernación $PM_{2.5}$
Año 2016	81	81	48	39	70	0
Año 2017	97	96	91	88	86	0
octubre 2018- febrero 2019	45	50	50	50	47	47
Total de datos	223	227	189	177	203	47

Manizales presenta un comportamiento de precipitaciones bimodal, con periodos húmedos (alta precipitación) entre los meses de marzo a mayo, y septiembre a noviembre, con periodos de baja precipitación entre los meses de junio a agosto y diciembre a febrero (Vélez et al. 2014). Considerando lo anterior se programó el periodo de muestreo entre los meses de octubre de 2018 a febrero de 2019, con la finalidad de analizar filtros recientes y que abarcaran periodos húmedos y de baja precipitación, así como analizar el impacto de la feria de Manizales (se celebra a inicios de enero) en la calidad del aire de la ciudad. Se seleccionaron las estaciones de Nubia y Palogrande para el análisis iónico de acuerdo al calendario expuesto en el Anexo 1, bajo el criterio de seleccionar un filtro por semana. Se eligieron 23 filtros de cada estación con el fin de determinar la concentración de sulfatos y nitratos en PM_{10} . En la Tabla 3-2 se muestra esta información de manera resumida.

Tabla 3-2. Número de muestras analizadas de iones.

Estación	Número de muestras Sulfatos	Número de muestras Nitratos
Nubia	23	23
Palogrande	23	23

Adicionalmente durante este mismo periodo de muestreo (octubre de 2018 a febrero de 2019) se seleccionaron 18 filtros, 10 filtros de PM_{10} (8 Gobernación y 2 Nubia) y 8 filtros de $PM_{2.5}$ (Gobernación) a los cuales se les realizó un análisis SEM/EDS para una caracterización química elemental y morfológica de las partículas. Se seleccionó la estación Gobernación por ser la que contaba con muestreadores de PM_{10} y $PM_{2.5}$, la estación Nubia se eligió por estar distante geográficamente de la estación Gobernación y presentar influencia de emisiones de tipo industrial. Se analizaron dos secciones por filtro (36 secciones en total) obteniendo 408 imágenes, donde se recolectó información de 511 partículas mediante SEM/EDS. La elección de la estación Gobernación se hizo debido a que era la única estación que media PM_{10} y $PM_{2.5}$. En la Tabla 3-3 se muestra el número de filtros, secciones de filtro, capturas y partículas analizadas indicando la estación y el tamaño de partícula, a las partículas seleccionadas se les midió individualmente su tamaño, forma y composición elemental.

Tabla 3-3. Muestras analizadas SEM/EDS.

Estación	PM	Número de filtros	Número de capturas	Número de partículas
Gobernación	PM ₁₀	8	195	245
	PM _{2.5}	8	175	219
Nubia	PM ₁₀	2	38	47

3.1. MONITOREO MATERIAL PARTICULADO

Manizales (5°4'1" N, 75°31'1" W) está ubicada a 2150 m.s.n.m. en la región andina de Colombia, es la capital del departamento de Caldas, se caracteriza por su relieve montañoso y cercanía al Volcán Nevado del Ruiz (28 km en dirección sureste de la ciudad). Tradicionalmente el clima cuenta con la presencia de dos temporadas de altas precipitaciones que van de marzo a mayo y de septiembre a noviembre; siendo los meses más lluviosos octubre y abril donde las precipitaciones alcanzan en promedio mensual 270 mm y la temperatura promedio es de 18°C. En la actualidad Manizales es una ciudad intermedia de Colombia (Torres y Caicedo, 2015b), con un desarrollo industrial creciente, donde el sector manufacturero ha ido tomando peso junto a un rápido crecimiento de las empresas del sector metalmeccánico (Vélez et al. 2015). Desde hace unos años y como consecuencia del crecimiento económico el parque automotor aumenta cada año, especialmente la categoría de motos (Manizales cómo Vamos, 2016). Adicionalmente en los últimos años la ciudad ha tenido un proceso de urbanización creciente, la población según el último censo es de 434403 personas en 2018, de las cuales 405234 viven en la cabecera municipal (DANE, 2018).

Para este trabajo, se tomaron muestras en las estaciones de calidad del aire que representan la dinámica de la ciudad. La estación Campus La Nubia, ubicada en la parte suroriental de la ciudad cerca de la zona industrial de la ciudad, Campus Palogrande, ubicada en una zona residencial y de universidades; y Gobernación, ubicada en el centro histórico de la ciudad; las tres estaciones están influenciadas por flujo vehicular.

3.1.1. UBICACIÓN DE LAS ESTACIONES DE MONITOREO DE PM_{10} Y $PM_{2.5}$ EN MANIZALES

Para este estudio, se tomaron datos de PM_{10} y $PM_{2.5}$ de tres estaciones del sistema de calidad del aire de la ciudad de Manizales, operada en conjunto entre CORPOCALDAS y la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, las cuales están ubicadas en sitios estratégicos que representan diferentes características de fuentes de emisión. Una se encuentra ubicada en la terraza del edificio de la Gobernación de Caldas donde la influencia del tráfico vehicular es alta y con fuentes industriales próximas (planta de tostión de granos a 0.4 km), otra en el campus Palogrande edificio de posgrados estación cercana a emisiones vehiculares tanto de transporte público como privado y en el Campus La Nubia de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales con influencia de emisiones industriales debido a su cercanía a la zona industrial de la ciudad y en dirección al nevado del Ruiz. La Figura 3-1 muestra la ubicación de las estaciones.

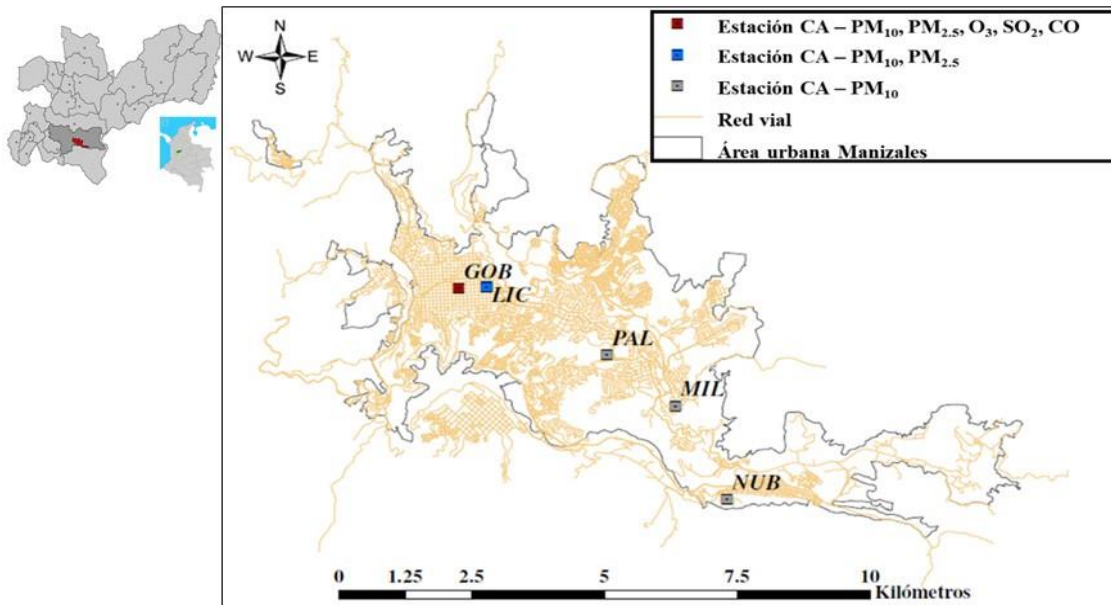


Figura 3-1. Ubicación de las estaciones de monitoreo.

Fuente: Adaptada de Zapata et al. (2019).

La Tabla 3-4 y la Tabla 3-5 describen las características de cada estación monitoreada durante este trabajo, exponiendo diferentes variables hidroclimatológicas como la precipitación (Ppt), la temperatura ($T^{\circ}C$), la velocidad del viento (vv) y la humedad relativa

(HR), mostrando los valores promedio para los periodos de tiempo analizados (año 2016, año 2017 y el periodo de muestreo de octubre de 2018 a febrero de 2019). Además, muestra la influencia industrial y el tráfico vehicular en los alrededores de la estación. Para las estaciones Gobernación y Liceo no se encontraron datos reportados durante los años 2016 y 2017.

Tabla 3-4. Características de las estaciones de muestreo para el periodo 2016-2017.

Estación	Latitud	Longitud	Ppt (mm)	T (°C)	vv (m/s)	HR (%)	Influencia industrial	Tráfico vehicular
Milán	5°4'15.8"N	75°30'51.8"W	1647.5	18.5	1.6	81.0	Media-alta	Alta
Nubia	5°1'57.3"N	75°30'49"W	1321.5	18.8	1.6	84.4	Media-alta	Baja
Palogrande	5°3'32.5"N	75°29'43.5"W	145.7	16.8	1.1	88.8	Nula	Alta

Tabla 3-5. Características de las estaciones de muestreo para el periodo de octubre de 2018 a febrero de 2019.

Estación	Latitud	Longitud	Ppt (mm)	T (°C)	vv (m/s)	HR (%)	Influencia industrial	Tráfico vehicular
Liceo	5°4'15.8"N	75°30'51.8"W	148.1	17.2	1.0	81.4	Moderada	Alta
Milán	5°4'15.8"N	75°30'51.8"W	159	18.0	1.0	81.0	Media-alta	Alta
Gobernación	5°4'6.5"N	75°31'1.5"W	165.9	18.4	1.9	81.9	Moderada	Alta
Nubia	5°1'57.3"N	75°30'49"W	120.68	17.6	1.5	81.3	Media-alta	Baja
Palogrande	5°3'32.5"N	75°29'43.5"W	136.8	17.0	1.0	85.6	Nula	Alta

3.1.2. EQUIPOS Y METODOLOGÍA DE MONITOREO

3.1.2.1. MONITOREO PM₁₀ Y PM_{2.5}

El análisis de concentración de PM se dividió en dos periodos de tiempo; un primer periodo de análisis histórico de PM₁₀ (enero de 2016 hasta diciembre de 2017) y un segundo periodo que va desde octubre de 2018 a febrero de 2019, donde se analizaron datos de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} (coincidiendo con el muestreo y recolección de datos para el análisis químico y morfológico). La información de datos históricos se recolectó en las 5 estaciones de la red de monitoreo de calidad de aire en la zona urbana de Manizales, 4 de ellas (Liceo, Milán, Nubia y Palogrande) cuentan con equipos de alto volumen (Hi-Vol-Thermo 1200/VFC HVPM10) diseñados para mantener un flujo volumétrico de 1130 L/min.

El material (PM_{10}) es recogido sobre un filtro de microcuarzo o de fibra de vidrio de 20.32x25.4 cm de dimensiones. La estación de Gobernación cuenta con dos equipos de bajo volumen (Low-Vol-Thermo Partisol 2025i) para PM_{10} y $PM_{2.5}$ diseñados para realizar el intercambio de filtros de cuarzo (Whatman) y operar a un flujo volumétrico de 16.7 L/min. En la Tabla 3-6 se muestran las características de las estaciones de monitoreo de calidad del aire de Manizales.

Tabla 3-6. Estaciones de monitoreo de calidad del aire de Manizales.

Estación - Contaminante	Año de instalación	Tipo de muestreador	Tipo de filtro
Liceo – PM_{10}	2000	Alto volumen	Fibra de cuarzo
Milán – PM_{10}	2012	Alto volumen	Fibra de cuarzo
Nubia – PM_{10}	2009	Alto volumen	Fibra de vidrio
Palogrande – PM_{10}	2009	Alto volumen	Fibra de vidrio
Gobernación - PM_{10}	2009	Bajo volumen	Fibra de cuarzo
Gobernación – $PM_{2.5}$	2009	Bajo volumen	Fibra de cuarzo

3.1.2.2. DETERMINACIÓN CONCENTRACIÓN PM_{10} Y $PM_{2.5}$.

Para determinar la masa de material particulado, los filtros fueron pesados antes y después del monitoreo en la balanza del laboratorio de aire de la Universidad Nacional con una resolución de 0.01 mg (Mettler Toledo, MS205DU); almacenadas en un desecador durante 24 horas previas a cada pesaje con la finalidad de retirar humedad; para determinar el peso neto ganado; en otras palabras, la masa de material particulado presente en el aire ambiente. La concentración del PM se reporta en unidades de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a condiciones estándar ($T=25^\circ\text{C}$ y $P=1$ atm). La determinación de la concentración de PM_{10} y $PM_{2.5}$ se realizó dividiendo la masa de material particulado por el volumen de aire que pasó por los muestreadores durante las 24 horas que duró el muestreo. En la Figura 3-2 se muestra el diagrama de flujo que resume la metodología empleada

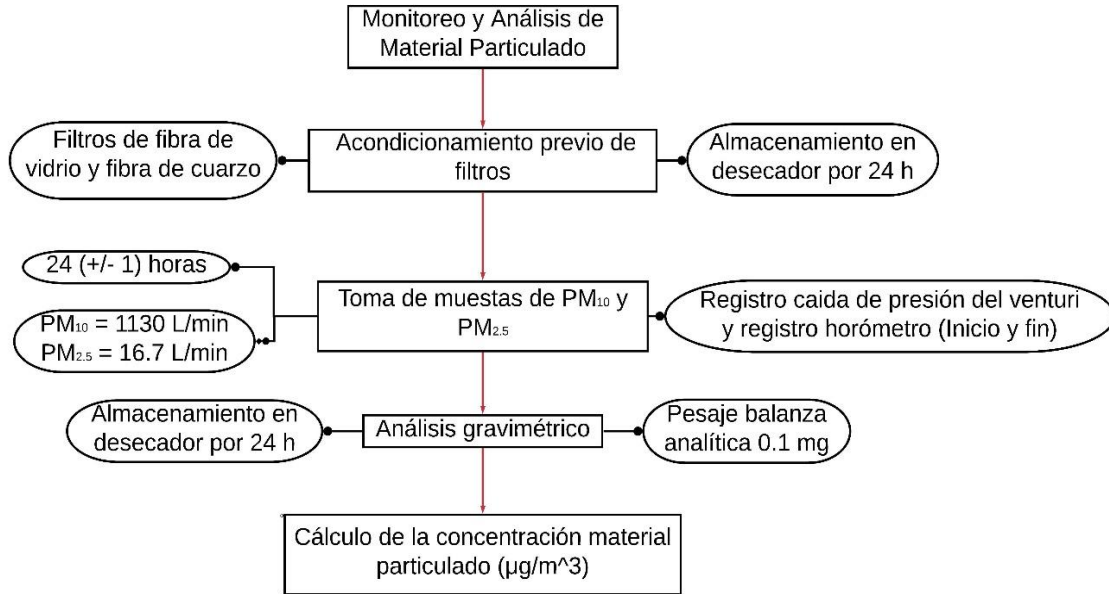


Figura 3-2. Diagrama de flujo monitoreo de PM₁₀ y PM_{2.5}.

Fuente: Elaboración propia.

Para hallar la concentración de PM a condiciones de referencia (25°C y 760 mm Hg), se debe calcular el caudal real monitoreado (Q_a) con base en la relación de presiones P_f (presión diferencial del filtro) y P_a (presión barométrica en el lugar de monitoreo) según la ecuación (3-1); además de la temperatura ambiente promedio (T_a) durante el monitoreo y la carta de flujo específica para cada equipo.

$$\frac{P_0}{P_a} = \left(1 - \frac{P_f}{P_a}\right) \quad (3-1)$$

Posteriormente se calcula el caudal a condiciones estándar (Q_{std}) teniendo en cuenta la corrección con las condiciones de referencia (T_{std} y P_{std}) en la ecuación (3-2).

$$Q_{std} = Q_a \left(\frac{P_a}{P_{std}}\right) \left(\frac{T_{std}}{T_a + 273}\right) \quad (3-2)$$

El volumen de aire muestreado a condiciones estándar (V_{std}) se calcula con base al tiempo de monitoreo (t) según las lecturas inicial y final del horómetro, ecuación (3-3). Finalmente se determina la concentración de partículas (C_{PM}) en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (a condiciones estándar) teniendo en cuenta el peso inicial del filtro (W_i) y peso final del filtro (W_f), según la ecuación (3-4)

$$V_{std} = Q_{std} * t \quad (3-3)$$

$$C_{PM} = 10^6 (W_f - W_i)/V_{std} \quad (3-4)$$

3.2. ANÁLISIS QUÍMICO Y MORFOLÓGICO DE MATERIAL PARTICULADO

Los filtros seleccionados de las estaciones de interés fueron elegidos siguiendo dos criterios: muestra semanal y rotación de los días seleccionados, con el fin de abarcar todos los días de la semana. Se recolectaron 23 muestras por estación (Ver calendario en Anexo 1). Para analizar la concentración de iones se tomó una muestra por semana, mientras que para el análisis SEM/EDS se tomó una muestra cada dos semanas.

3.2.1. ANÁLISIS IÓNICO

Se tomaron 46 muestras de PM_{10} en filtros de fibra de vidrio para sulfatos y nitratos en las estaciones Nubia y Palogrande durante los meses octubre, noviembre, diciembre de 2018; enero y febrero de 2019. La Figura 3-3 muestra el diagrama de flujo que resume la metodología empleada para los análisis.

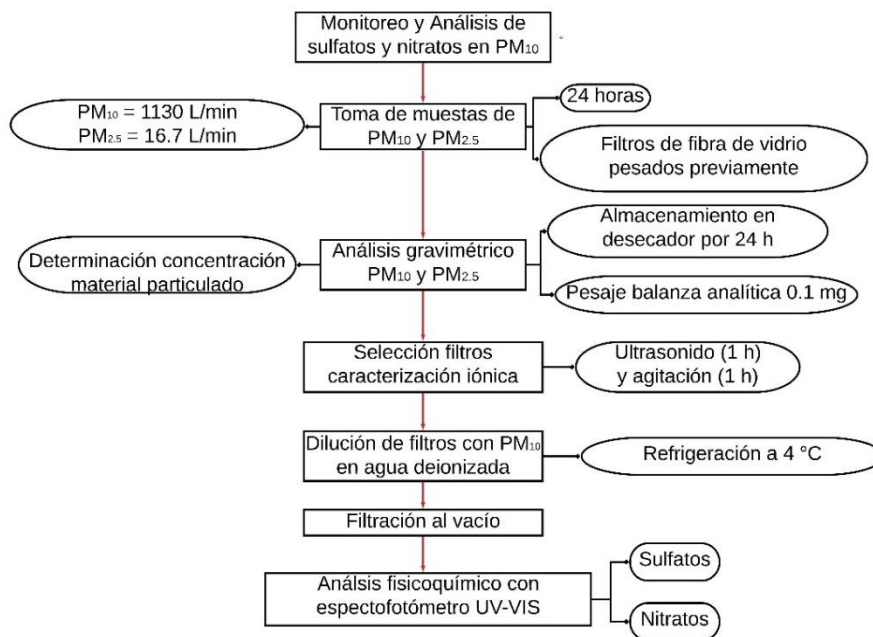


Figura 3-3. Diagrama de flujo monitoreo y análisis iones PM_{10} .

Fuente: Elaboración propia.

3.2.1.1. PRETRATAMIENTO DE FILTROS

Los filtros seleccionados después del análisis gravimétrico fueron guardados en bolsas de polietileno y puestos en refrigeración a 4 °C. Al momento de realizar el análisis iónico fueron divididos por la mitad, la parte seleccionada se cortó en tiras de 1 cm de ancho y sumergidas en 400 mL de agua desionizada. Las tiras de papel filtro con PM₁₀ fueron llevadas a un baño de ultrasonido durante una hora. Posteriormente se agitaron mecánicamente con un agitador magnético a baja velocidad durante una hora más. Este proceso se realizó con la finalidad de que el material particulado presente en el filtro se transfiriera al medio acuoso. Después las muestras fueron filtradas al vacío a través de un filtro de fibra de vidrio de 0.45 µm y 300 mL de la solución fueron refrigerados a 4°C hasta el momento de realizar los análisis de sulfatos y nitratos. Se realizó un blanco para un filtro de fibra de vidrio, realizando el procedimiento anteriormente descrito para un filtro limpio.

3.2.1.2. ANÁLISIS DE SULFATOS Y NITRATOS

Los sulfatos y nitratos fueron analizados por técnica colorimétrica. Para sulfatos se implementó el método turbidimétrico usando un espectrofotómetro (UV-VIS 4251/50, ZUZI) procedimiento descrito por Londoño et al. (2010) en Métodos Analíticos para la Evaluación de la Calidad Fisicoquímica del Agua. Los nitratos fueron analizados por un método de detección de espectrometría ultravioleta (UV) en un espectrofotómetro (UV-VIS 4251/50, ZUZI) basado en el Standard Methods 4500NO₃⁻ (Baird y Bridgewater, 2005) procedimiento aplicado para cuantificar este tipo de iones en aguas. Ambas técnicas emplean curvas de calibración mediante la preparación y medición de diferentes estándares. Los procedimientos para la elaboración de las curvas de sulfatos y nitratos se muestran con más detalle en Anexo 2 y Anexo 3 respectivamente.

Las soluciones refrigeradas fueron llevadas a temperatura ambiente. Para sulfatos se extrajeron 50 mL y se llevaron a un erlenmeyer de 300 mL, se adicionaron 10 mL de solución tampón A y 0.12 g de cloruro de bario di hidratado (BaCl₂·2H₂O), se agitó durante un minuto y se dejó reposar durante 5 minutos. Para los nitratos de la solución filtrada se tomaron 50 mL y se transfirieron a un erlenmeyer de 300 mL; se agregó 1 mL de HCl y se agitó durante 1 minuto.

Pasados los 5 minutos de reposo de la solución de sulfatos se llevaron 2 mL a una celda de vidrio de 1 cm de ancho, y se montaron en el espectrofotómetro donde se midió la absorbancia a una longitud de onda de 420 nm. Esta medida se llevó a la curva patrón previamente realizada y se calculó la concentración de sulfatos en la solución acuosa. Para los nitratos después del minuto de agitación se llevaron 2 mL a una jeringa y se filtraron en un filtro de teflón; para luego pasarlos a una celda de cuarzo de 1 cm de ancho, se ubicaron en el espectrofotómetro y se midió la absorbancia a una longitud de onda de 220 nm. Para este caso, se hizo una corrección de materia orgánica midiendo la absorbancia nuevamente a 275 nm. Esta medida se llevó a la curva patrón previamente realizada y se calculó la concentración de nitratos en la solución acuosa. A la solución obtenida del filtro limpio se le realizó el mismo procedimiento para sulfatos y nitratos, las medidas que se obtuvieron fueron registradas como los blancos, se realizaron dos blancos uno para sulfatos y otro para nitratos.

El espectrofotómetro presenta los resultados en mg/L de acuerdo a los patrones preparados para cada curva de calibración de acuerdo a la ecuación (3-5) para sulfatos y ecuación (3-6) para nitratos.

$$C_{SO_4^{2-}} = m \times (Abs_{420 \text{ nm}} + b) \quad (3-5)$$

$$C_{NO_3^-} = m \times (Abs_{220 \text{ nm}} - (2 \times Abs_{275})) \quad (3-6)$$

Dónde:

m = Inverso de la pendiente de la curva de calibración

b = Intercepto de la curva de calibración

Abs = Lectura realizada por el espectrofotómetro a la longitud de onda determinada

Una vez calculada la concentración de sulfatos y nitratos en medio acuoso se procedió a obtener la concentración en el material particulado. Para esto la concentración en agua se multiplicó por el volumen de agua destilada adicionada en el pretratamiento (400 mL), para obtener la masa. Posteriormente se multiplicó por dos aproximando que la distribución en todo el filtro es homogénea y que lo que se encuentra en la mitad del filtro analizada es la mitad del total. Esta masa se dividió por el volumen estándar de aire captado por el muestreador de acuerdo a la ecuación (3-7), estos cálculos se muestran con mayor detalle en el Anexo 5.

$$C_{aire} = 10^3 * \frac{m_{ion}}{V_{std}} \quad (3-7)$$

Para el control de calidad de la curva de sulfatos se aceptó la curva que presentará un coeficiente de correlación cercano al 0.99, también con cada lote de muestras se analizaron dos estándares de 5 mg de SO_4^{2-}/L y cada 10 muestras se leía un duplicado considerando que la diferencia entre duplicados no fuera superior al 10%. Se calculó como límite de detección del método 1.13 $mgSO_4^{2-}/L$ y como límite de cuantificación 1.72 $mgSO_4^{2-}/L$.

Para el control de calidad de la curva de nitratos se aceptó aquella que presentara un coeficiente de correlación cercano al 0.999, también con cada lote de muestras se analizaron dos estándares de control de 0.2 y 1 mg de NO_3^- y cada 10 muestras se leía un duplicado para confirmar la confiabilidad de la curva. Se calculó como límite de detección del método 0.02 $mgNO_3^-/L$ y como límite de cuantificación 0.11 $mgNO_3^-/L$.

3.2.2. ANÁLISIS SEM/EDS

El análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplado con espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) buscaba caracterizar la morfología y la química del material particulado, de manera individual partícula por partícula. Esta caracterización se realiza en simultáneo, pues una vez enfocada la partícula esta se irradia con electrones que interactúan con los elementos presentes en esta y los rayos X emitidos por estos son captados por el detector, lo que permite determinar de manera cualitativa la composición elemental de la partícula, pese a que el espectro que se obtiene hace una aproximación cuantitativa en %p/p de la concentración de cada elemento. En la Figura 3-4 se muestra el diagrama de flujo que resume la metodología empleada.

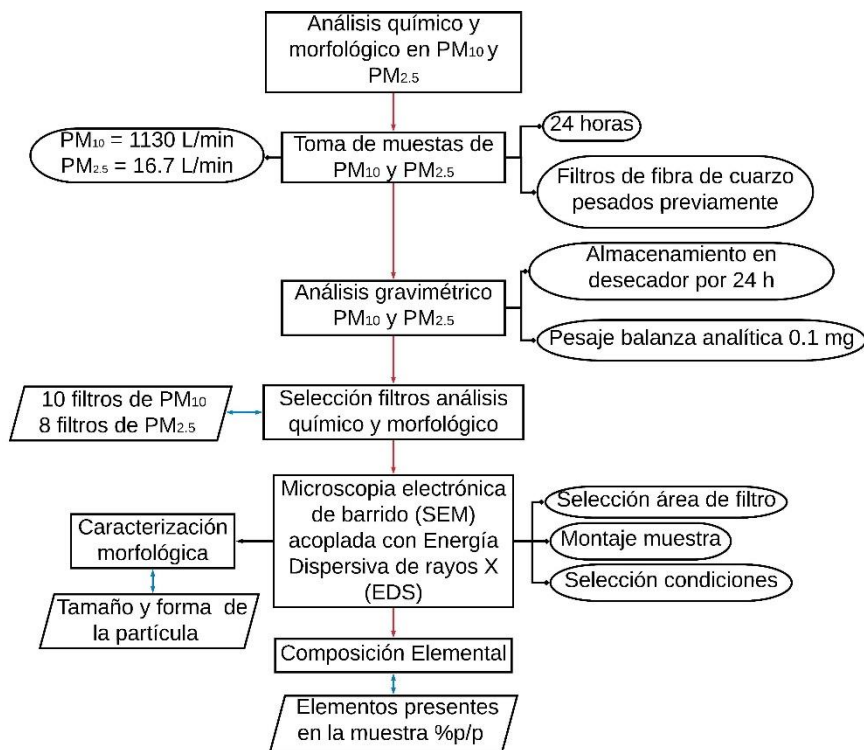


Figura 3-4. Diagrama de flujo análisis de caracterización química y morfológica en PM₁₀ y PM_{2.5}.

Fuente: Elaboración propia.

El análisis morfológico por SEM se realizó empleando el microscopio electrónico de barrido (TESCAN Vega 3) de la Tecnoacademia Manizales, perteneciente al Centro de Automatización Industrial del SENA Regional Caldas (Figura 3-5); con el fin de observar la morfológica (tamaño y forma) de las partículas presentes en los filtros de la estación Gobernación (PM₁₀ y PM_{2.5}), y la estación la Nubia (PM₁₀). Esta técnica analiza la muestra mediante una sonda electrónica, que genera un haz que barre la muestra a examinar generando una imagen electrónica de alta resolución lo que permite identificar la forma y tamaño de las partículas individualmente.



Figura 3-5. Microscopio electrónico de barrido (SEM).

Fuente: Elaboración propia.

Los filtros de fibra de cuarzo obtenidos en muestreadores Low-Vol y los filtros de fibra de vidrio obtenidos en muestreadores Hi-Vol fueron almacenados a 4 °C hasta el momento del análisis. Se seleccionaron dos piezas de 1 cm² del centro de los filtros, pues en esta parte estaba la mayor acumulación de material recolectado (Labrada et al. 2012). Se analizaron dos secciones por filtro, ambas secciones del centro de los filtros, con la finalidad de evaluar un mayor número de partículas. Cada sección fue ubicada en un portamuestras de aluminio y llevada a la cámara del microscopio. En esta investigación el SEM se usó en los modos de Resolución y Depth, una aceleración de voltaje de 20 kV, un Beam intensity entre 6.00 y 10.00, una distancia de trabajo de entre 15.00 mm (PM₁₀) y 8.00 mm (PM_{2.5}), esto debido al tamaño de partículas y con la finalidad de obtener imágenes nítidas y maximizar el potencial de acercamiento del microscopio (Willis et al. 2002). Se trabajaron condiciones de alto vacío y se emplearon dos detectores, detector de electrones secundarios (SE) y detector de electrones retrodispersados (BSE). Pese a que en algunos casos se puede hacer un recubrimiento de las secciones del filtro, en este estudio no se llevó a cabo tal recubrimiento debido a que el metalizador con el que se cuenta funciona con carbono lo cual puede afectar la determinación de este compuesto en las partículas analizadas.

El análisis químico elemental del PM en las muestras fue realizado utilizando un detector de EDS de rayos X (Bruker XFlash Detector 410-M) con resolución 133 eV (Mn K α), con base de datos espectral de líneas K, L, M y N (conjunto de energías características de cada átomo con base a la energía liberada según el orbital de donde proviene el electrón expulsado) e identificación automática de los elementos. Las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} fueron las mismas que se analizaron en el SEM, una vez analizada la morfología, las partículas seleccionadas se llevaron a una altura de trabajo de 15.00 mm, altura recomendada por el fabricante para obtener una caracterización óptima debido al ángulo en el que se encuentra el detector. Mediante el software ESPRIT se realizó el análisis EDS para obtener la composición elemental de las partículas, con los siguientes parámetros: aceleración de voltaje de 20 kV y un Beam intensity de 14.00. El sensor capta los rayos x que luego son enviados a un amplificador de señal, después pasan por convertidores de señal que envían la información a un analizador para que la información pueda ser presentada como espectros intensidad (conteos por segundo cps) contra energía de emisión (keV). Estas gráficas cps vs keV permiten, mediante el software, transformar esta información en %p/p de cada elemento, esto se logra mediante la interpretación de la posición de cada pico (asociada a la energía de radiación X característica de cada elemento) y la altura de este (proporcional a la cantidad de este elemento). El programa cuenta con unas tablas internas determinadas experimentalmente y maneja un error relativo de hasta un 20% (Martínez, 2010; Melgarejo et al. 2010).

Los elementos que se detectan son reportados en función de la relación de la intensidad de pico que produce respecto a la intensidad del pico de un patrón previamente analizado, esta relación es proporcional a la relación que tienen las concentraciones máscas del elemento en la muestra con la concentración máscica del patrón previamente analizado, el algoritmo con el que el software convierte los cps en %p/p de cada elemento se basa en una matriz de corrección de factores, tales como el número atómico, el factor de absorción, corrección por fluorescencia secundaria y la radiación (Newbury y Ritchie, 2013).

4. CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1. CONCENTRACIÓN MATERIAL PARTICULADO

En la Tabla 4-1 se muestra el resumen de la estadística descriptiva de las 5 estaciones de monitoreo para el año 2016. La concentración promedio de PM_{10} para ese año fue de $23.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. = $5.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$) para la estación Palogrande, $23.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. = $6.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$) para Nubia, $24.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. = $14.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$) para Gobernación, $32.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. = 10.42) para Milán y de $35.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. = $10.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$) para Liceo. De lo anterior se resalta que ninguna estación supera el límite permitido anual por resolución 2254 de 2017 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$), pero si sobrepasan el valor fijado por la OMS ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabla 4-1. Estadísticos descriptivos de PM_{10} en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para las estaciones en el año 2016.

	Liceo	Milán	Nubia	Palogrande	Gobernación
Media	36	32	24	23	24
Mediana	34	21	23	24	21
Desviación estándar	11	10	6	6	14
Mínimo	13	14	11	12	8
Máximo	77	88	40	34	75
Número de datos	81	81	48	39	70

La estación Liceo es donde se presentó una mayor concentración de PM_{10} , esto debido a que se encuentra ubicada en un punto de convergencia de las tres principales rutas de Manizales donde confluyen la mayoría de las rutas del transporte público (buses, busetas y colectivos) que emplean diésel como combustible, caracterizado por emitir predominantemente PM y NO_x (UNAL-CORPOCALDAS, 2019). Seguida de la estación Milán, la cual presenta flujo vehicular y actividad industrial moderada. Por último, las estaciones Gobernación, Nubia y Palogrande presentan concentraciones de PM_{10} similares, y parecidas a las reportadas por González (2012), en cuyo estudio también encontró que la

concentración de PM en estas tres estaciones era semejante. Las estaciones de Gobernación y Palogrande presentan un alto flujo vehicular, y la Nubia presenta una influencia industrial moderada.

En la Figura 4-1 se muestra el diagrama de cajas y bigotes de las concentraciones de PM₁₀ para el año 2016 de todas las estaciones de monitoreo de la ciudad de Manizales. Se observa que los datos presentan poca dispersión en las estaciones de Liceo (rango intercuartil de 13), Nubia (rango intercuartil de 8) y Palogrande (rango intercuartil de 9.5). La estación Gobernación presentó los datos más dispersos (rango intercuartil de 16.3) y su bigote más largo tiende hacia las concentraciones altas. Adicionalmente, se observa que la única estación que no presentó datos atípicos corresponde a Palogrande. En todas las estaciones el 75% de sus datos no sobrepasan los 50 µg/m³, límite diario recomendado por la OMS, mientras que el 95% de sus datos no superan los 75 µg/m³, establecido como límite máximo de exposición diario por la normativa colombiana vigente (Resolución 2254 de 2017 del Min. de Ambiente y Desarrollo Sostenible).

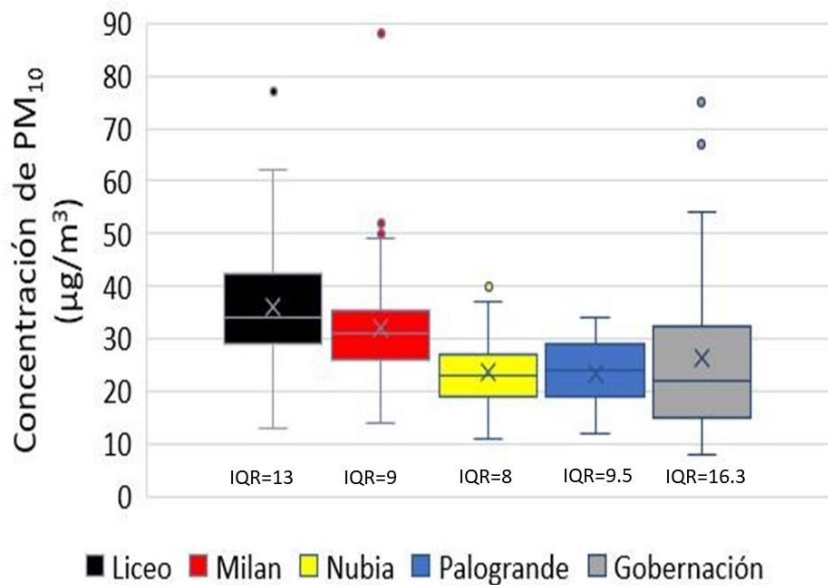


Figura 4-1. Gráfica de cajas y bigotes para la concentración de PM₁₀ en el año 2016.

En la Figura 4-2 se muestra la concentración promedio mensual de PM₁₀ durante el año 2016 de todas las estaciones, adicionalmente se muestra el comportamiento de la precipitación mensual para Manizales. En el mes de enero, un mes de poca precipitación (32 mm) se alcanza concentraciones altas en las estaciones Liceo y Milán; mientras que el

mes de marzo tradicionalmente un mes de mayor precipitación (207 mm) comienzan a disminuir las concentraciones de PM en estas estaciones, debido al efecto de lavado atmosférico, la concentración de PM₁₀ en el aire tiende a disminuir entre un 10% y un 28% (González, 2012). Las estaciones Nubia, Palogrande y Gobernación no reportan datos de concentración de PM₁₀ para todos los meses.

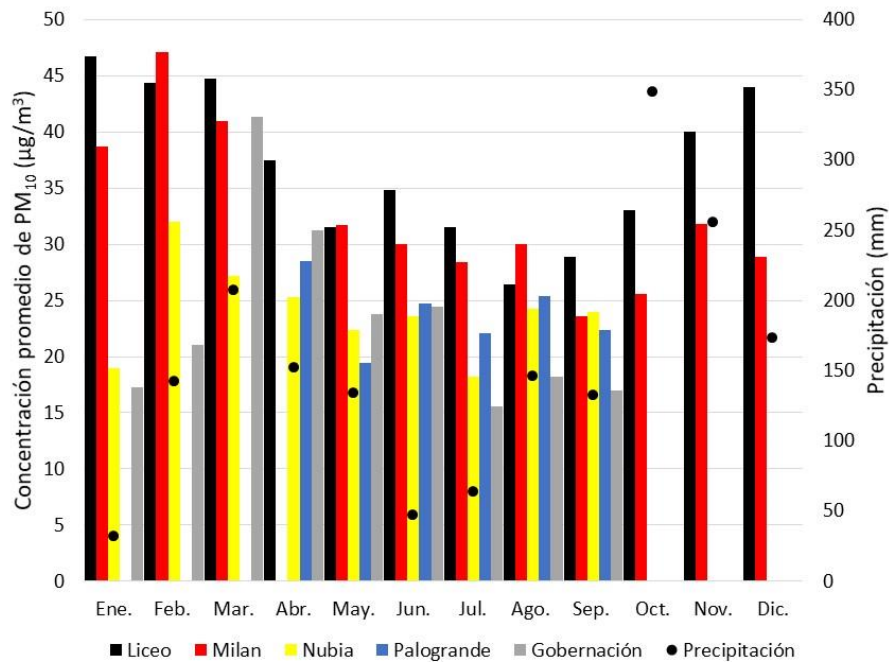


Figura 4-2. Concentración promedio mensual de PM₁₀ para los meses de enero a diciembre del año 2016.

En la Figura 4-3 se muestran los histogramas y polígonos de frecuencia para las concentraciones de PM₁₀ de las estaciones Liceo, Milán, Nubia, Palogrande y Gobernación para los datos obtenidos en los meses de enero a diciembre del año 2016. Se puede observar para la estación Liceo que el mayor número de datos (cerca del 70%) se encontraron entre el intervalo de 20 a 42 µg/m³ de PM₁₀, intervalo de valores donde se registró tanto la media (36 µg/m³) como la mediana (34 µg/m³). Adicionalmente se observó una dispersión asimétrica hacia la izquierda de los datos para esta estación. En cuanto a la estación Milán la mayor cantidad de datos de PM₁₀ se reportaron entre el intervalo de 22 a 31 µg/m³ reuniendo el 34% de los datos, se observó que la distribución es hacia la izquierda existiendo 1 dato en el intervalo de 81 a 89 µg/m³.

La estación Nubia presentó la distribución más simétrica con el 53% de los datos entre el intervalo de 15 a 24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} , mientras que las concentraciones por encima de los 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ fueron alrededor del 20% de los datos. En la estación Palogrande los datos de PM_{10} se encontraron distribuidos entre los intervalos del histograma de frecuencia donde el 46% de los datos están entre 12 y 23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, es la única estación donde la mayor frecuencia se presentó en valores altos (10 datos en el intervalo de 27 a 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). La estación Gobernación presentó el 81% de los datos de PM_{10} en un intervalo de 8 a 36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, siendo las concentraciones entre 8 y 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ las que más se repitieron con 19 valores durante el año 2016.

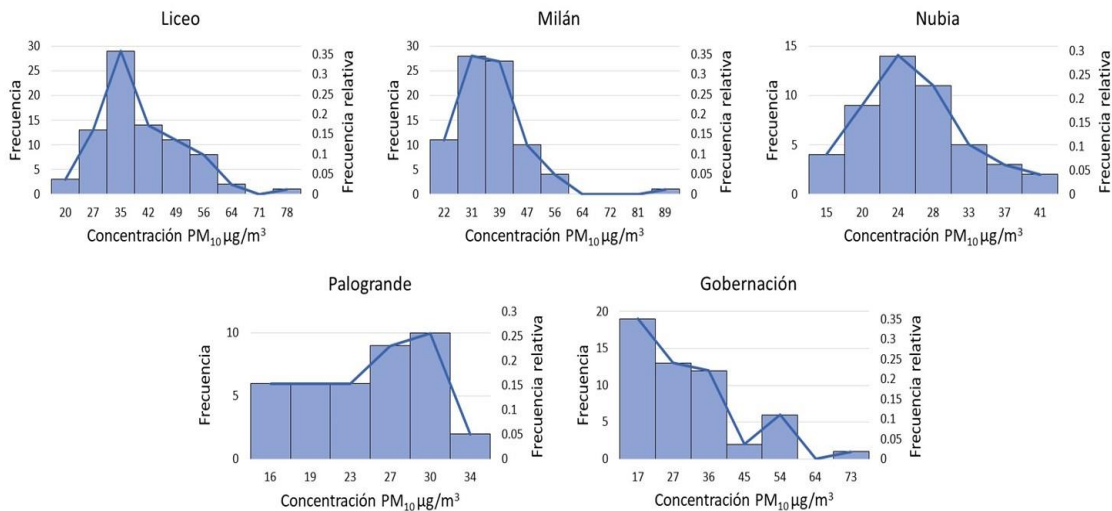


Figura 4-3. Histogramas y polígonos de frecuencia de PM_{10} para el año 2016.

En la Tabla 4-2 se muestra un resumen estadístico de los datos de PM_{10} obtenidos de las estaciones de la ciudad de Manizales para el año 2017. En relación al año 2016 las concentraciones promedio anuales bajaron en casi todas las estaciones, a excepción de Gobernación, obteniendo los siguientes resultados de concentración promedio de PM_{10} de 21.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. = 6.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) para la estación Palogrande, 21.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. = 6.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) para Nubia, 26.53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. = 7.28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) para Gobernación, 30.49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. = 8.48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) para Milán y de 34.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. = 9.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) para Liceo. Nuevamente todas las estaciones se encuentran por debajo del límite establecido para Colombia por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), y pese a que las estaciones de Palogrande y Nubia muestran valores muy inferiores, aún están por encima de las directrices de la OMS en cuanto a concentración anual de PM_{10} (20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

La estación Liceo sigue siendo la que mayor concentración presentó respecto a los datos del 2016, seguida de la estación Milán. La estación Liceo presenta una alta convergencia vehicular del transporte público y particular de la ciudad y la estación Milán está influenciada por actividad industrial. Para este año la estación Gobernación presentó un 21% y un 26% más de concentración de PM_{10} con respecto a los valores reportados por las estaciones Nubia y Palogrande, que nuevamente presentaron concentraciones de PM_{10} similares.

Tabla 4-2. Estadísticos descriptivos de PM_{10} en $\mu g/m^3$ para las estaciones en el año 2017.

	Liceo	Milán	Nubia	Palogrande	Gobernación
Media	34	30	22	21	27
Mediana	35	20	21	21	26
Desviación estándar	9	8	6	6	7
Mínimo	16	13	7	10	12
Máximo	59	54	40	40	49
Número de datos	97	96	91	88	86

La Figura 4-4 muestra el diagrama de cajas y bigotes de concentración de PM_{10} para el año 2017 en las diferentes estaciones de la ciudad de Manizales, los datos para las estaciones Liceo y Milán presentan una distribución asimétrica donde los valores sobre la media se encuentran más dispersos, mientras que la distribución de las estaciones Palogrande y Nubia fueron simétricas y presentan una menor dispersión. Liceo fue la única estación que no presentó valores atípicos, aunque los valores de estos datos no están distantes como los observados en el año 2016 (Tabla 4-1). En la estación Nubia se presentan dos valores atípicos de $40 \mu g/m^3$ concentración que se da el 5 de abril y 3 de agosto de 2017, estos valores van ligados a temporadas de pocas precipitaciones (nulas en el caso de los primeros días de abril) en la zona donde se ubica la estación. González, (2012) analizó la relación de la precipitación y humedad relativa con la concentración de PM, donde una disminución en estas variables meteorológicas conlleva a un aumento en los valores de PM, en su estudio determinó que la estación Nubia es más susceptible a estos cambios.

En el año 2017 ningún valor supera los $60 \mu g/m^3$, por lo cual todos se encuentran por debajo del límite diario permitido por la ley colombiana ($75 \mu g/m^3$). En cuanto a las directrices de la OMS las estaciones de Nubia, Palogrande y Gobernación se encuentran por debajo del valor de referencia fijado ($50 \mu g/m^3$) mientras que para las estaciones Liceo y Milán el 97%

de los datos se encuentran por debajo de este. Un dato importante para la ciudad de Manizales, es el reportado por Manizales cómo vamos donde se evidencia que cada vez más ciudadanos se movilizan en bicicleta pasando del 1% al 3% de los usuarios (Manizales cómo Vamos, 2017, 2018a), sin embargo, las concentraciones de contaminantes permanecen constantes.

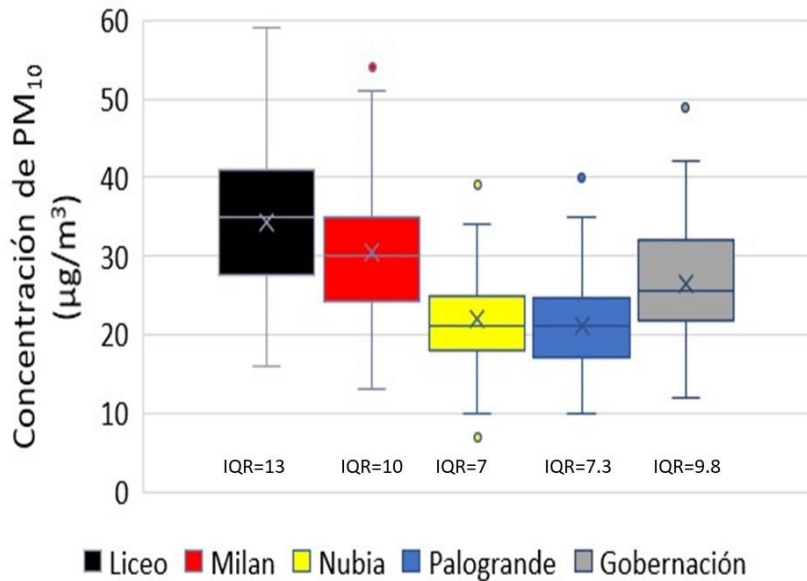


Figura 4-4. Diagrama de cajas y bigotes para la concentración de PM_{10} en el año 2017.

La Figura 4-5 muestra el comportamiento de la concentración de PM_{10} promedio mensual de las estaciones durante el año 2017, este presentó un comportamiento similar al año 2016, donde se puede observar la incidencia de los períodos secos que comprende los meses de diciembre (188 mm Ppt promedio mensual), enero (245 mm), febrero (153 mm), junio (154 mm), julio (53 mm) y agosto (80 mm) y de precipitaciones que comprende los meses de marzo (199 mm), abril (340 mm), mayo (306 mm), septiembre (51 mm), octubre (144 mm) y noviembre (342 mm).

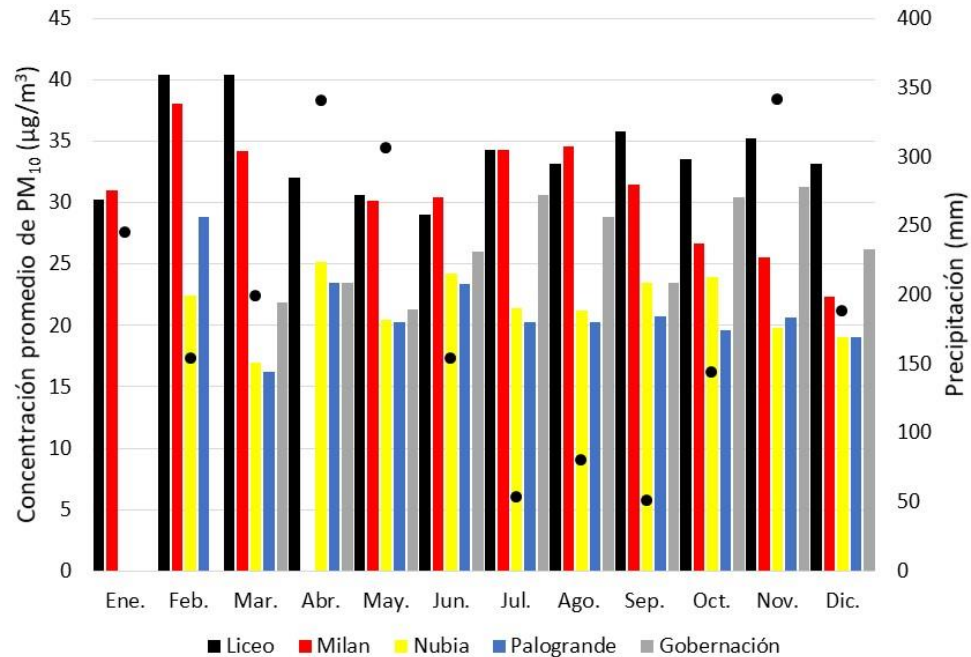


Figura 4-5. Concentración promedio mensual de PM₁₀ para los meses de enero a diciembre del año 2017.

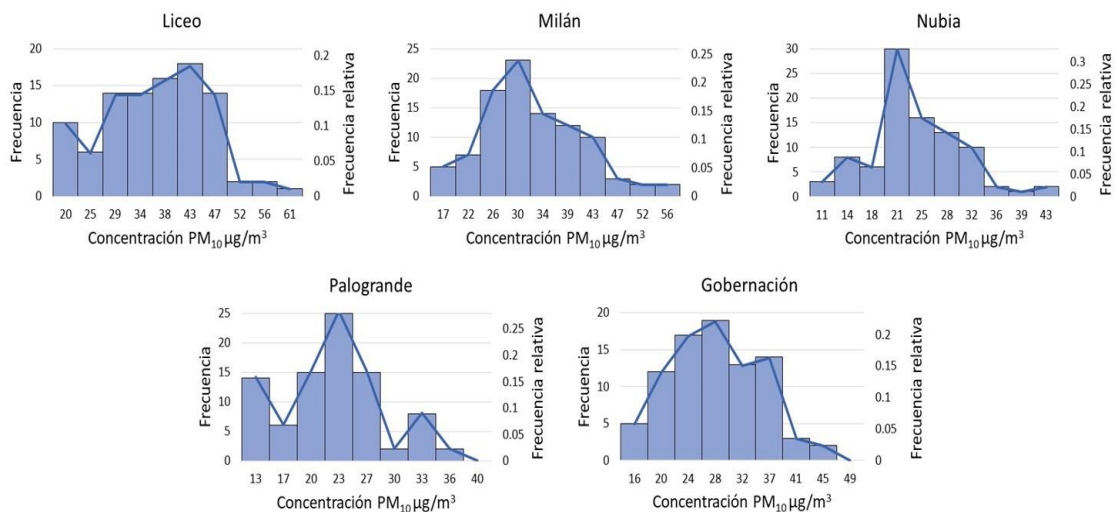


Figura 4-6. Histogramas y polígonos de frecuencia de PM₁₀ para el año 2017.

La Figura 4-6 muestra los histogramas y polígonos de frecuencia para las concentraciones de PM₁₀ de las 5 estaciones de la ciudad de Manizales durante el año 2017. La estación Liceo presentó los valores más altos de concentración de PM₁₀ en la ciudad, 50% de sus valores se encontraron en el intervalo de 29 a 43 µg/m³, mientras que un 20% de los datos reportados durante los meses de enero a diciembre de 2017 se encontraron entre 43 y 61

$\mu\text{g}/\text{m}^3$. Para la estación Milán 55 datos sobre un total de 96 datos reportados de PM_{10} para el año 2017 se registraron en el intervalo de 22 a 34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La estación Nubia reportó el mayor número de datos (30) en el intervalo de 18 a 21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} y un total del 65% de sus datos entre 18 y 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} . Mientras que Palogrande reúne el 63% de sus datos de PM_{10} en el intervalo de 20 a 27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, reuniendo muchos datos en un rango de datos más estrecho que las cuatro estaciones anteriormente nombradas. La estación Gobernación el 87% de sus datos se encontraron entre 16 y 37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{10} .

Adicionalmente se realizó el mismo análisis para el periodo de muestreo que comprendía los meses de octubre a diciembre de 2018 y enero a febrero de 2019. En este periodo se analizó la concentración de $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} reportado por la Gobernación.

La Tabla 4-3 muestra el resumen estadístico para PM_{10} de las estaciones durante el periodo de muestreo (octubre de 2018 a febrero de 2019), para estos 5 meses se obtuvieron los siguientes resultados de concentración promedio de PM_{10} : 18.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. = 6.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) para la estación Palogrande, 19.44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. = 5.60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) para Nubia, 20.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. = 4.93) para Gobernación, 27.96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. = 7.84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) para Milán y de 29.69 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. = 7.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) para Liceo, y de 12.98 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. = 4.09 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabla 4-3. Estadísticos descriptivos de PM_{10} en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para las estaciones en el periodo de muestreo (octubre 2018 a febrero de 2019).

	Liceo	Milán	Nubia	Palogrande	Gobernación PM_{10}
Media	30	28	19	18	21
Mediana	30	29	19	18	20
Desviación estándar	7	8	6	6	5
Mínimo	15	14	9	7	10
Máximo	42	45	35	33	29
Datos	45	50	50	50	47

La Tabla 4-4 muestra los estadísticos descriptivos de la estación Gobernación para $\text{PM}_{2.5}$. La estación Liceo presentó un aumento en el 60% de concentración respecto a Palogrande, mientras que Milán reportó un 53% más de material particulado. En la estación Gobernación para el periodo de muestreo de octubre de 2018 a febrero de 2019 la relación de $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$

fue de 0.63, lo que indica que en esa estación el 63% del PM_{10} correspondieron a partículas con diámetro inferior a 2.5 micrómetros.

Tabla 4-4. Estadísticos descriptivos de $PM_{2.5}$ en $\mu g/m^3$ para la estación Gobernación en el periodo de muestreo.

	Gobernación $PM_{2.5}$
Media	13
Mediana	13
desv. est.	4
Mínimo	5
Máximo	21
Número de datos	47

La Figura 4-7 muestra el diagrama de cajas y bigotes de la concentración de PM_{10} para los meses de muestreo (octubre a diciembre 2018 y enero a febrero de 2019) en las diferentes estaciones de la ciudad de Manizales, el dato más alto lo presentó la estación Milán con un valor de $45 \mu g/m^3$, mientras que el valor de menor concentración se dio en la estación Palogrande con $7 \mu g/m^3$. La estación Palogrande y Milán, presentan una distribución asimétrica, donde el bigote superior muestra una mayor dispersión de los datos con valores superiores a 17.5 y $29 \mu g/m^3$ respectivamente. La estación Nubia fue la única que presentó un dato atípico de $35 \mu g/m^3$ el 15 de febrero de 2019 este aumento en la concentración puede deberse a que desde el 12 de febrero se presentó un clima seco sin precipitaciones sobre la estación hasta el 16 de febrero, lo cual tiene un efecto de aumento en las concentraciones de PM (González, 2012), pero presentó menos dispersión de los datos. En lo referente a los valores de referencia del ministerio de ambiente de Colombia ($75 \mu g/m^3$) y la OMS ($50 \mu g/m^3$) para PM_{10} las concentraciones de los 5 meses de muestreo no superaron ninguna de las directrices.

La Figura 4-8 muestra el diagrama de caja y bigotes para la concentración de $PM_{2.5}$ durante los meses de octubre de 2018 a febrero de 2019, como se puede observar todos los datos de $PM_{2.5}$ se encuentran por debajo de $21 \mu g/m^3$, para el caso de $PM_{2.5}$ la Resolución 2254 de 2017 fija el valor máximo permisible para una exposición de 24 horas en $37 \mu g/m^3$ y la Organización Mundial de la Salud en $25 \mu g/m^3$, la estación Gobernación durante los meses de muestreo no reportó ninguna concentración que superara alguno de estos dos valores, además, de que el 75% de sus datos están por debajo de los $16 \mu g/m^3$.

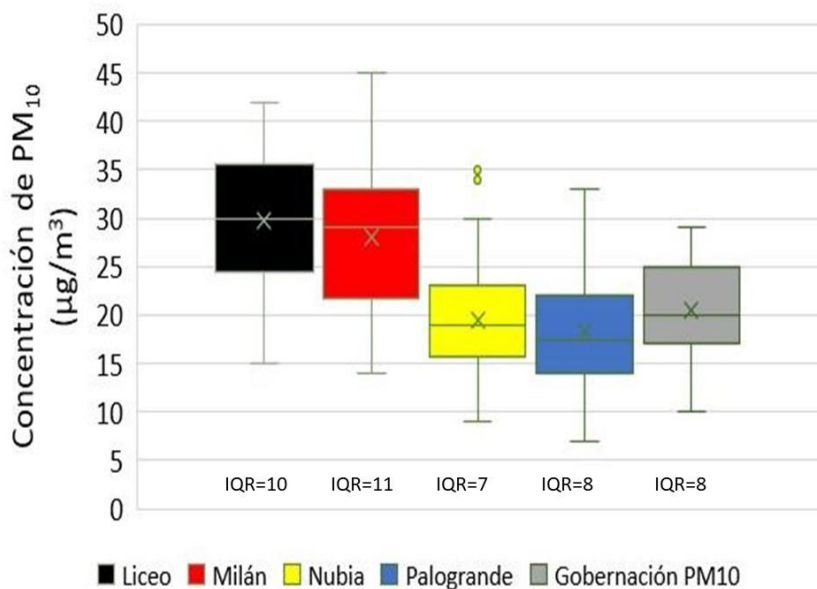


Figura 4-7. Diagrama de cajas y bigotes para la concentración de PM_{10} para el periodo de muestreo.

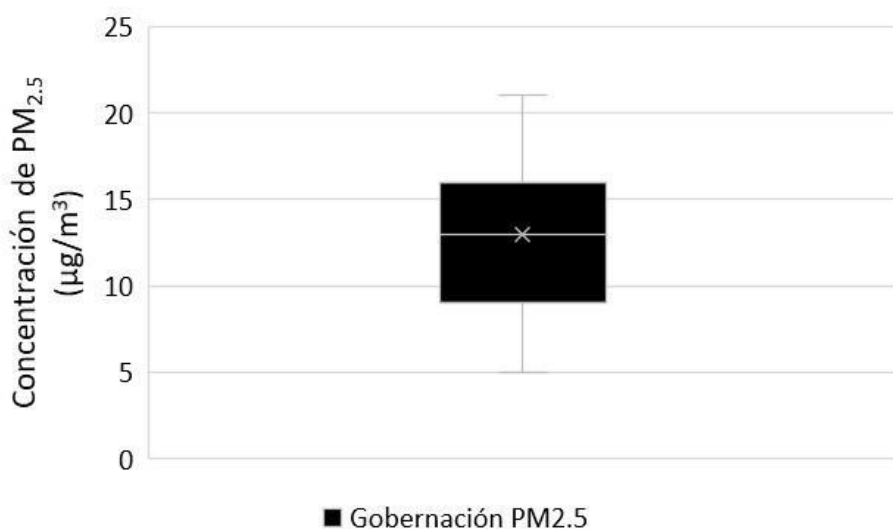


Figura 4-8. Diagrama de cajas y bigotes para la concentración de $PM_{2.5}$ para el periodo de muestreo.

La Figura 4-9 presenta en el comportamiento de la concentración mensual promedio de PM_{10} de las estaciones durante el periodo de muestreo (octubre a diciembre de 2018 y enero a febrero de 2019). Las estaciones Liceo y Milán mostraron un comportamiento creciente similar al de la Nubia, la estación de Palogrande presentó una tendencia

influenciada por los periodos de precipitaciones donde el efecto de lavado de la atmósfera hace que la concentración disminuya entre octubre y noviembre (meses de precipitaciones), pero aumenta en diciembre, enero y febrero (meses secos). La estación Gobernación PM₁₀ también muestra una tendencia ondulatoria pero no acorde con la mostrada por la estación Palogrande, esto puede deberse al comportamiento heterogéneo del clima que presenta la ciudad (Vélez et al. 2010).

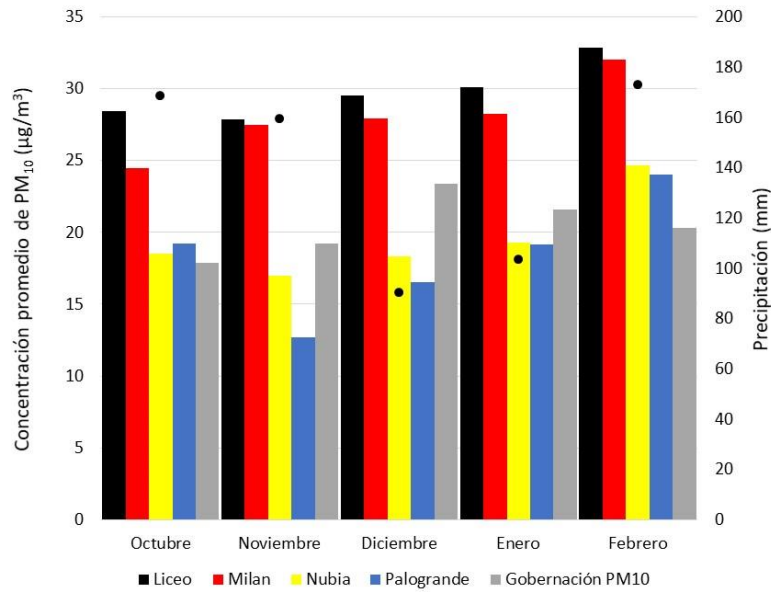


Figura 4-9. Concentración mensual promedio de PM₁₀ para el periodo de muestreo (octubre de 2018 a febrero de 2019).

La Figura 4-10 muestra las concentraciones mensuales promedio de PM_{2.5} reportadas en la estación Gobernación durante los meses de octubre de 2018 a febrero de 2019, se puede observar que los valores fueron similares durante los 5 meses de muestreo, lo cual corrobora lo observado en la Figura 4-8 donde la media y mediana fueron iguales y los valores se conservan por debajo de 15 µg/m³, el mes de mayor concentración fue diciembre con una media de 14 µg/m³ y un cambio de máximo 10% con respecto a los meses de octubre, noviembre, enero o febrero.

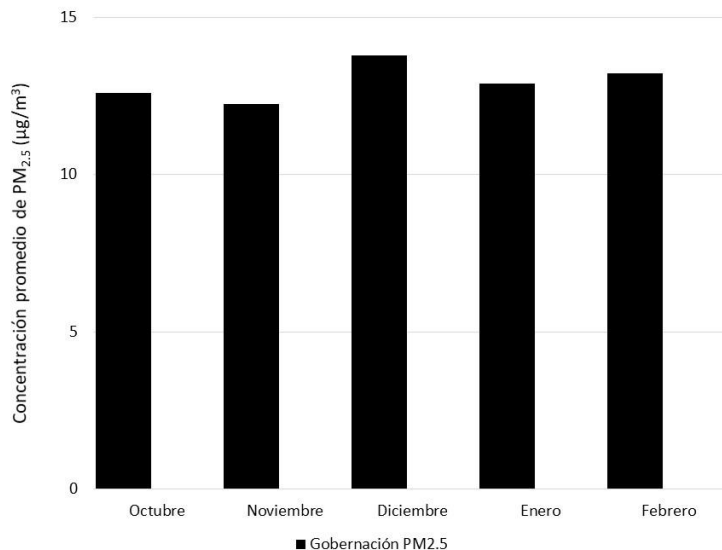


Figura 4-10. Concentración mensual promedio de PM_{2.5} para la estación Gobernación durante el periodo de muestreo.

La Figura 4-11 muestra los histogramas y polígono de frecuencias de PM₁₀ para los meses de octubre de 2018 a febrero de 2019 para las 5 estaciones de la ciudad de Manizales, se observa que la estación Liceo concentra un alto porcentaje de sus datos de PM₁₀ (56%) en el intervalo de 23 a 36 µg/m³, mientras que un 18% de sus datos se encuentran entre 36 y 40 µg/m³ de PM₁₀, lo cual explica porque es la estación con mayor promedio de concentración de PM₁₀ durante el periodo de muestreo. Similarmente ocurre con la estación Milán donde el 62% de sus valores de PM₁₀ se encuentran entre 23 y 37 µg/m³, sin embargo, en este caso un 28% de sus datos lo reporta entre 14 y 23 µg/m³ de PM₁₀. Para las estaciones Nubia y Palogrande la mayor parte de sus datos se encuentran entre intervalos muy similares para la concentración de PM₁₀, en el caso de la Nubia el 80% (40 datos) de sus datos están en el intervalo de 13 a 24 µg/m³ y Palogrande reportó el 70% de sus valores entre 11 y 22 µg/m³. La estación Gobernación reportó un 53% de los valores de PM₁₀ entre 16 y 22 µg/m³, pero también agrupó un 19% de los valores entre 25 y 28 µg/m³.

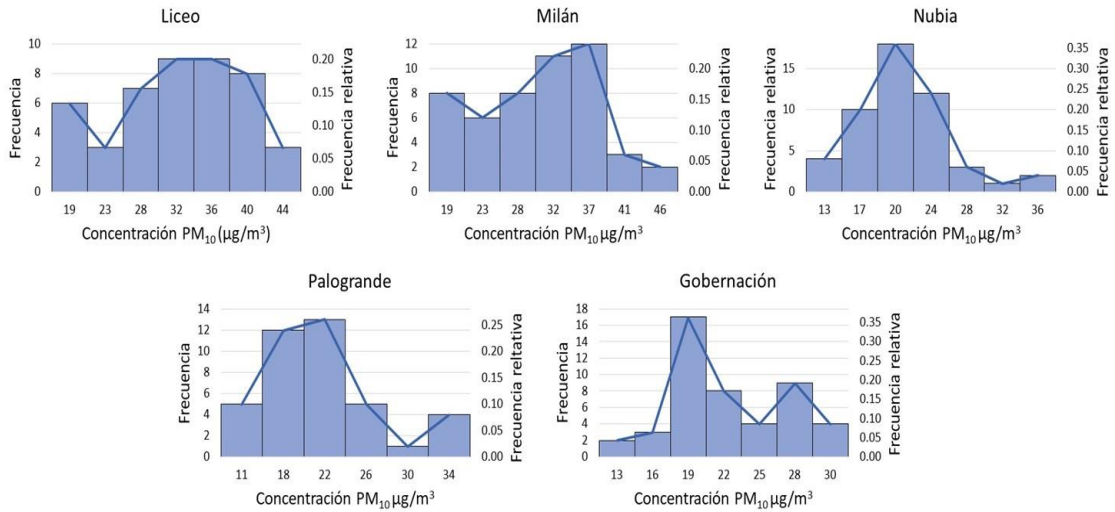


Figura 4-11. Histogramas y polígonos de frecuencia de PM₁₀ para los meses de octubre de 2018 a febrero de 2019.

La Figura 4-12 muestra el histograma de frecuencia de PM_{2.5} para la estación Gobernación durante los meses de octubre de 2018 a febrero de 2019, en estos 5 meses hasta 14 datos se encontraron entre 15 y 17 µg/m³. El 40% de los datos de PM_{2.5} se registraron entre 7 y 12 µg/m³.

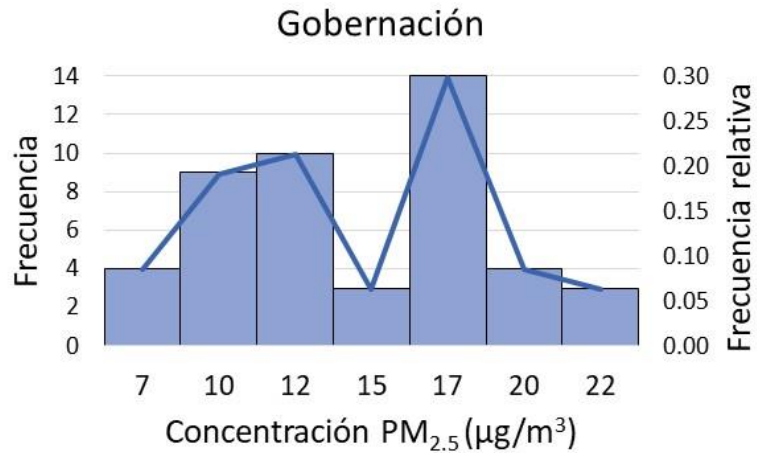


Figura 4-12. Histograma y polígono de frecuencia de PM_{2.5} para los meses de octubre de 2018 a febrero de 2019.

Las distribuciones asimétricas en las concentraciones de PM en aire ambiente en la ciudad de Manizales indican que se presentan valores extremos que hacen que el promedio se

vea afectado. Para el año 2016 la mayoría de las estaciones presentó asimetría positiva, lo cual quiere decir que un gran número de datos se concentra en los valores más bajos de concentración; solo la estación de Palogrande presentó asimetría negativa (hacia la izquierda). Mientras para el año 2017 fue la estación Liceo la que presentó una asimetría negativa. Este comportamiento se da debido a que el muestreo se realiza cada 3 días con el fin de abarcar todos los días de la semana, pues no todos los días se da el mismo tráfico y actividades, adicionalmente los valores atípicos se pueden dar debido a eventos volcánicos, incendios forestales, variables meteorológicas tales como velocidad y dirección del viento, precipitaciones, humedad relativa también afectan la dispersión del PM, por eso la distribución positiva.

Por otro lado, los resultados obtenidos para la ciudad de Manizales, fueron comparados con otras estaciones de monitoreo en el país como se puede observar en la Figura 4-13, que muestra cómo fue el comportamiento para el año 2016. Las estaciones Liceo, Milán, Nubia, Palogrande y Gobernación reportan valores más bajos que el 82% de las estaciones que reportaron datos para el 2016 al SISAIRE (Subsistema de Información sobre Calidad del Aire) y recolectados de manera mensual por el IDEAM (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales). La concentración en la estación Liceo presentó contaminación similar a estaciones del Valle del Cauca (DAGMA), Boyacá (CORPOBOYACA), Tolima (CORTOLIMA), Bogotá (SDA), Cesar (CORPOCESAR) y Magdalena (CORPAMAG). Además, la estación Milán presentó concentraciones similares a las del sector La Florida en Cali y o ZM12-Rincón Hondo en Cesar. Las estaciones Nubia, Palogrande y Gobernación presentaron concentraciones más altas que la estación V1-Seminario del Cesar, la de menor contaminación a nivel nacional.

Las estaciones con valores similares a Liceo son Pance (DAGMA), Paipa (CORPOBOYACA), Cortolima (CORTOLIMA), C. de Alto rendimiento (SDA), La Jagua Centro (CORPOCESAR) y Alcatraces (CORPAMAG). En el caso de estación Pance, esta es considerada como un background rural con bajo flujo vehicular. Paipa se ve influenciada por emisiones vehiculares y emisiones de la central de generación eléctrica. La estación Cortolima presenta influencia vehicular mientras que C. de Alto rendimiento se ubica en un punto rodeado de zonas verdes. La Jagua se ubica en una zona minera y es una estación cercana a vías de tráfico vehicular. (Ministerio de Ambiente, 2017).

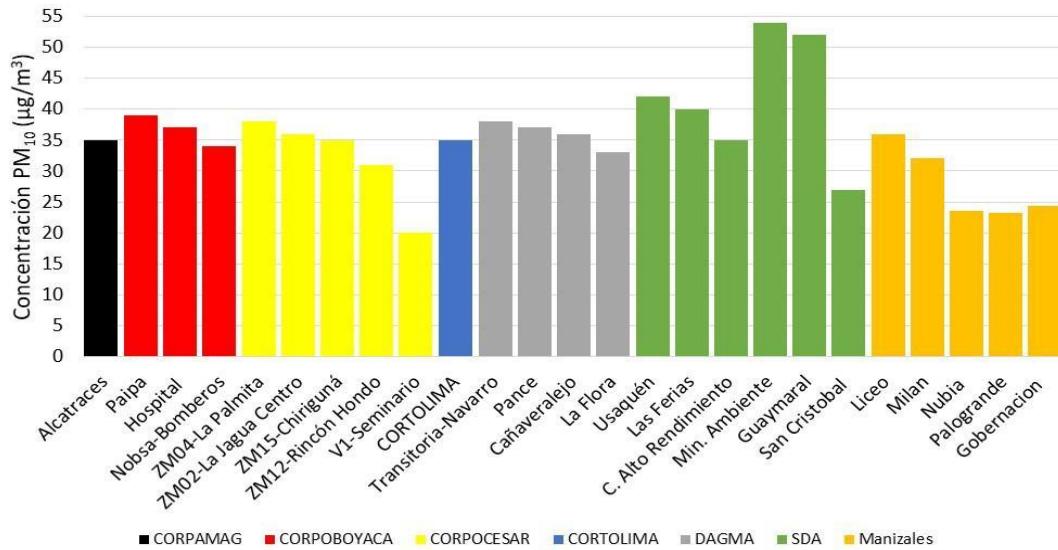


Figura 4-13. Concentraciones promedio anuales de Partículas Menores a 10 micras (PM₁₀) en 2016 para las estaciones de los SVCA de Colombia que presentaron una representatividad.

Fuente: Adaptado de Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, (2017)

Similar a lo realizado para el 2016, en la Figura 4-14, se hizo una comparación con otras estaciones reportadas en Colombia para el año 2017, donde las estaciones reportadas para Manizales se encuentran por debajo del 64% de las demás estaciones del país, ciudades como Pereira (CARDER), Bogotá (SDA) y Medellín (AMVA) reportan contaminación superior por PM₁₀ a las encontradas en la estación Liceo (estación con mayor concentración en Manizales). La Corporación Autónoma del Quindío (CRQ) y Corporación autónoma del Cauca (CRC), reportaron una concentración de PM₁₀ similar a las estaciones Nubia y Palogrande; mientras que dos estaciones del Cesar y una de CORNARE (Zona Franca) registran concentraciones más bajas.

Las estaciones que superan los valores reportados por Liceo, Usaquén (SDA), El Prado (CORPOCESAR), Dosquebradas (CARDER), Plaza de Mercado (ANVA) se caracterizan por ser zonas con fuentes móviles, presentar alta densidad poblacional y en algunos casos ubicación de fuentes fijas (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2018).

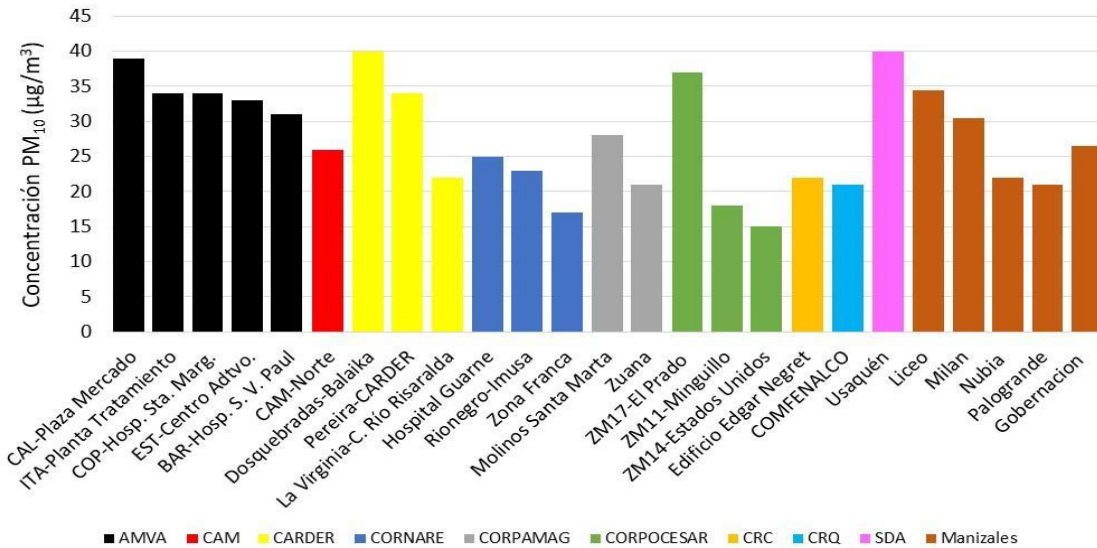


Figura 4-14. Concentraciones promedio anuales de Partículas Menores a 10 micras (PM₁₀) en 2017 para las estaciones de los SVCA de Colombia que presentaron una representatividad.

Fuente: Adaptado Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, (2018).

4.2. CONCENTRACIÓN DE SULFATOS Y NITRATOS

Parte esencial del entendimiento del material particulado consiste en la caracterización química de este; lo cual se hace con la intención de asociar sus concentraciones y composición a fuentes de emisión y potenciales riesgos para la salud. Algunos de los compuestos de interés son los iones, metales pesados, hidrocarburos aromáticos policíclicos, entre otros; entre los iones se encuentran aniones (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} y SO_4^{2-}) y cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}).

Los filtros seleccionados de las estaciones Nubia y Palogrande durante el periodo de estudio comprendido entre octubre de 2018 a febrero de 2019 fueron sometidos a análisis de sulfatos y nitratos (Anexo 4), para determinar la concentración de estos iones en el PM₁₀ de la ciudad de Manizales, no se trabajan con los filtros de la estación Gobernación PM₁₀ y PM_{2.5} debido al tamaño pequeño de estos ($\varnothing=47\text{mm}$).

En la Tabla 4-5 se observan los valores medios de la concentración de PM₁₀, así como la concentración de sulfatos (SO_4^{2-}) y nitratos (NO_3^-) durante el periodo de muestreo. Se

reportó para los 5 meses de estudio que la concentración media de PM_{10} fue de $19.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. $5.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y $18.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. $6.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en las estaciones de Nubia y Palogrande respectivamente, durante ese tiempo los sulfatos tuvieron una concentración media de $3.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. = $2.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en la estación Nubia y de $4.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (desv. est. = $1.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en Palogrande.

Tabla 4-5. Resumen estadístico de la concentración iónica en PM_{10} .

	Estación Nubia ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ Aire) n=23					Estación Palogrande ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ Aire) n=23				
	Media	desv. est.	Mediana	Mín.	Máy.	Media	Mediana	desv. est.	Mín.	Máy.
PM_{10}	19.44	5.60	19.00	9.00	35.00	18.22	18.00	6.05	7.00	33.00
SO_4^{2-}	3.82	2.25	3.09	0.69	11.08	4.07	3.73	1.79	1.72	7.38
NO_3^-	0.36	0.27	0.27	0.084	0.96	0.51	0.46	0.29	0.16	1.15

Tanto la estación Nubia como Palogrande presentan concentraciones promedio similares de PM_{10} , SO_4^{2-} y NO_3^- (esto se concluye después de aplicar pruebas estadísticas para observar si entre los valores medios se presenta una diferencia estadísticamente significativa). Sin embargo, en las concentraciones de sulfatos y nitratos se presenta una diferencia en la mediana, esta diferencia se da debido a que algunos eventos como emisiones de ceniza volcánica, afectan la concentración de estos iones. Ambas estaciones Nubia y Palogrande presentan un flujo de vehículos de servicio público (busetas, colectivos y taxis) y vehículos particulares, pese a que el flujo es mayor en la zona cercana a la estación Palogrande. Los cuales generan emisiones de NO_x y SO_x (UNAL-CORPOCALDAS, 2019). En la Figura 4-15 y Figura 4-16 se muestran los diagramas de cajas y bigotes para las concentraciones de sulfatos y nitratos.

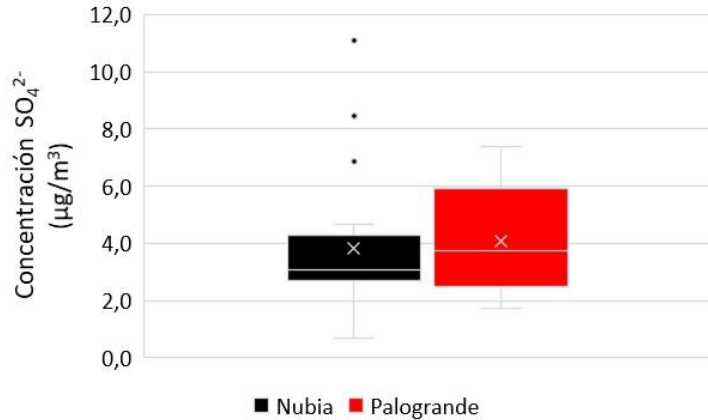


Figura 4-15. Diagrama de cajas y bigotes para los sulfatos.

Los sulfatos presentaron una mayor dispersión en la estación Palogrande, mientras que la estación Nubia presentó 3 valores atípicos de $6.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $8.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $11.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$, valores que están incluso por encima del máximo reportado en Palogrande que es de $7.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Estos valores corresponden a los días 27 de octubre de 2018, 18 de octubre de 2018 y 17 de diciembre de 2018 respectivamente, estos picos coinciden con emisiones de gases, vapor y ceniza por parte del volcán nevado del Ruiz (ver Anexo 12), información reportada por el Servicio Geológico. Así mismo la dispersión de la columna estuvo regida por vientos predominantes desde el suroriente (zona donde se ubica el volcán favoreciendo la dispersión de las emisiones hacia el noroccidente (zona donde se ubica la ciudad de Manizales) (Servicio Geológico Colombiano, 2018).

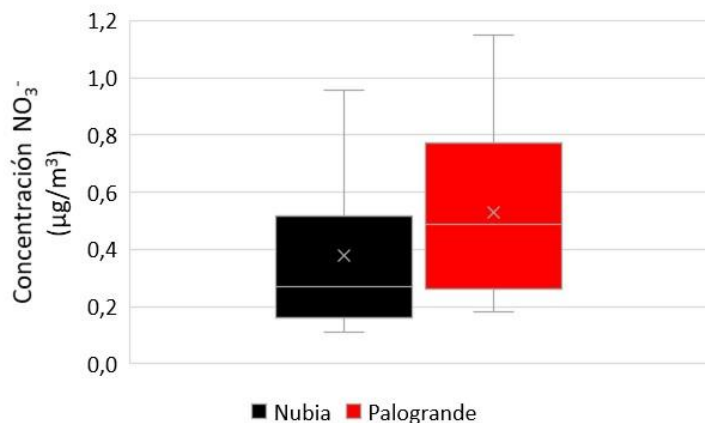


Figura 4-16. Diagrama de cajas y bigotes para los nitratos.

Los valores de nitratos para la estación Palogrande presentan una alta dispersión, además de una diferencia de casi el doble entre el valor del tercer cuartil ($0.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y el máximo de las concentraciones reportadas para el periodo de muestreo ($1.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$), en cuanto al valor mínimo reportado se puede observar que en la estación Palogrande se reporta el doble ($0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$) que en la estación Nubia ($0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En este caso no se reportan valores atípicos para ninguna de las dos estaciones. Los valores de nitratos para la estación Nubia presentan valores más bajos, que los reportados para Palogrande, lo cual se debe se presenta una menor influencia vehicular en la estación Nubia.

Adicionalmente en la Figura 4-17 y Figura 4-18 se muestran los histogramas y polígonos de frecuencias para sulfatos y nitratos respectivamente. Los sulfatos en la estación la Nubia concentraron la mayor parte de sus datos (87%) en el intervalo de 0.69 a $5.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que en Palogrande el 65% se encontraron entre 1.72 y $4.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de SO_4^{2-} , con un 22% de valores entre 5.88 y $7.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ambas gráficas presentan una asimetría positiva.

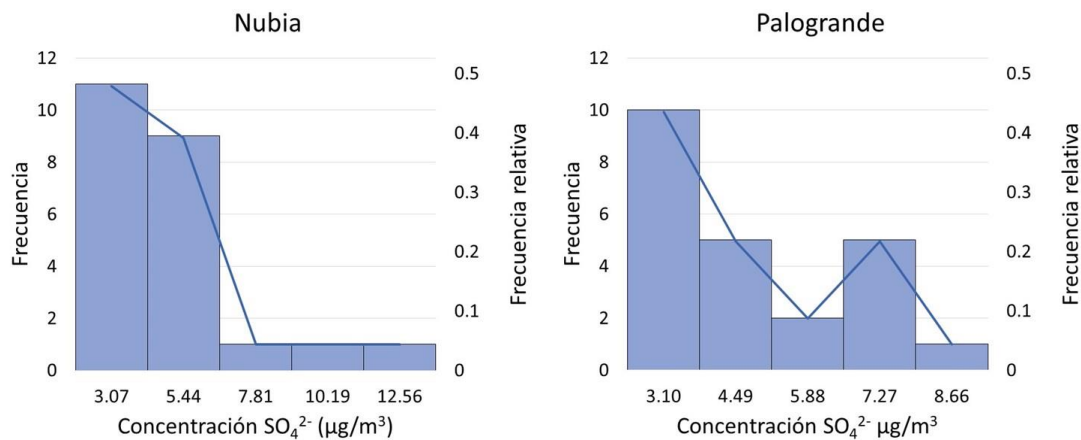


Figura 4-17. Histogramas y polígonos de frecuencia para sulfatos.

La estación Nubia reporta el 78% de sus datos para nitratos en el primer intervalo del histograma que va desde 0.2 a $0.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$, y el 13% en el intervalo final (2.9 a $3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de NO_3^-). Para la estación Palogrande el 82% de sus datos se reportaron en el intervalo de 0.0 a $2.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de NO_3^- . Nuevamente las gráficas presentaron asimetría hacia el lado izquierdo lo que demuestra que la mayor parte de los datos se ubicaran en valores bajos.

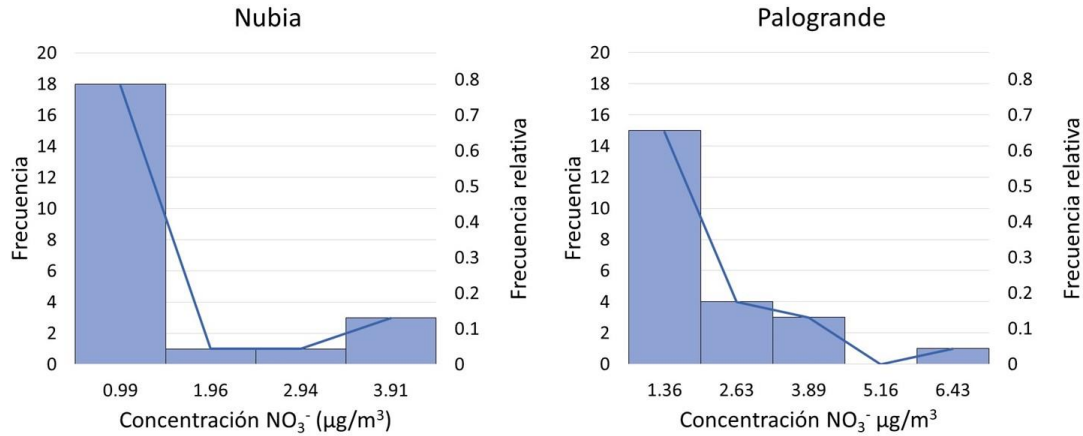


Figura 4-18. Histogramas y polígonos de frecuencia para nitratos.

La Tabla 4-6 muestra una comparación de los resultados de concentración de sulfatos y nitratos con otros estudios, los valores reportados de sulfatos en este trabajo fueron superiores a los reportados por González, (2012) para las mismas estaciones, Nubia y Palogrande; Velasco, (2015) para la estación Liceo; Ramírez et al. (2018a) para un lugar de fondo en la ciudad de Bogotá, Herrera et al. (2009) en dos puntos de la ciudad de Heredia en Costa Rica y Téllez, (2016) en Aitana en España, pero inferiores a los reportados por Shahid et al. (2016) para dos ciudades asiáticas Karachi en Pakistán y Mumbai en la India. La diferencia en los valores (40% más en la estación Nubia y 60% más en la estación Palogrande) con el estudio de González, (2012) quien realizó el muestreo entre los meses de octubre de 2010 y abril de 2011 puede atribuirse al aumento del parque automotor en la ciudad de Manizales, que pasó de tener 307 vehículos por cada 1000 habitantes en 2012 a tener 455 vehículos por cada 1000 habitantes a 2018 (Manizales cómo Vamos, 2019), así como una constante actividad del volcán nevado del Ruiz desde el 2012 con emisión de cenizas y SO_2 (Servicio Geológico Colombiano, 2020). Respecto al comparativo con el trabajo desarrollado por Velasco, (2015) quien llevó a cabo su muestreo en la estación Liceo entre el 4 de julio al 6 de octubre de 2013, el aumento 1.4 veces superior en la Nubia y 1.6 veces mayor en la estación Palogrande puede deberse al corto periodo de muestreo (aproximadamente 3 meses) y temporadas diferentes del año, objetivos diferentes en la investigación además de los factores anteriormente mencionados de aumento del parque automotor y actividad del volcán.

Tabla 4-6. Concentración promedio de sulfatos y nitratos en Manizales (este trabajo) y comparación con otros estudios $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

	Este trabajo		González, (2012)		Velasco, (2015)	Ramírez et al. (2018a)	Herrera et al. (2009)		Shahid et al. (2016)		Téllez, (2016)
	Nub.	Pal.	Nub.	Pal.	Liceo	Bogotá	U.N.	Plaza	Karachi	Mumbai	Aitana
PM ₁₀	19.4	18.2	25.0	25.0	42.0	37.5	47.6	30.8	437.0	128.0	13.3
SO ₄ ²⁻	3.8	4.1	2.8	2.6	2.7	2.0	2.8	2.6	14.0	6.2	1.5
NO ₃ ⁻	0.4	0.5	0.5	0.6	1.1	1.0	0.9	0.8	5.7	6.0	0.8
% SO ₄ ²⁻	19.7	22.3	11.3	10.4	6.5	5.4	5.8	8.3	3.2	4.8	11.3
%NO ₃ ⁻	1.9	2.8	2.1	2.2	2.6	2.5	1.8	2.6	1.3	4.7	6.2

Nota: El porcentaje de sulfato y nitrato corresponde al porcentaje de cada ion con respecto a la concentración de PM₁₀.

En cuanto a la concentración de nitratos se logra observar que fueron inferiores a los reportados por González, (2012) (Manizales, Colombia), para las mismas estaciones, igual pasa comparándolos con el resultado obtenido por Velasco, (2015) (Manizales, Colombia), Ramírez et al. (2018a) (Bogotá, Colombia), Herrera et al. (2009) (Heredia, Costa Rica) y Téllez, (2016 (Aitana), España) para puntos urbanos. Pese a esta disminución en el valor reportado de concentración puede apreciarse como el %NO₃⁻ en la estación Palogrande es superior al reportado por González, (2012) para la misma estación y Velasco, (2015) para la estación Liceo. Nuevamente puede deberse al aumento del parque automotor en la ciudad de Manizales ya que la estación Palogrande presenta una influencia más alta de emisiones vehiculares que la estación Nubia.

Las dos últimas filas de la Tabla 4-6 muestra a qué porcentaje de PM₁₀ corresponde la concentración de sulfatos y nitratos, relacionado con la concentración total de PM₁₀, calculado como se muestra en la ecuación (4-1), allí se observa que aunque la concentración de PM₁₀ para este estudio fue inferior a la reportada por González, (2012) presentó un mayor porcentaje de sulfatos en ambas estaciones, en el caso de Palogrande este valor llega a ser 2.1 veces mayor, mientras que la Nubia reporta un porcentaje 1.7 veces más alto. Para la Nubia el %NO₃⁻ disminuyó un 10% respecto a los valores reportados por González, (2012).

$$\%Ion = \frac{C_{ion}}{C_{PM_{10}}} \times 100 \quad (4-1)$$

4.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA ELEMENTAL Y MORFOLOGÍA DEL MATERIAL PARTICULADO

Dentro de la caracterización química del material particulado también se puede encontrar la composición elemental de este. En este trabajo se analizó la composición elemental de los filtros de PM_{10} , $PM_{2.5}$ mediante una caracterización química cualitativa y también la morfología de las partículas, algo que hasta la fecha no se ha realizado en la ciudad.

En el análisis elemental se encontraron elementos comunes en todos los filtros, estos fueron O, Si, C, N, Na, Ca, Fe, Al, Mg, S, K, Cl, Pb, Ge, P y Cu, estos elementos están asociados a emisiones vehiculares, emisiones volcánicas y emisiones de la industria de fundición soldadura y acero (Fernández et al. 2012; Hao et al. 2019; Labrada et al. 2012; Onat et al. 2013; Sánchez et al. 2018; Yue et al. 2006). La Tabla 4-7 muestra los elementos encontrados y el porcentaje en peso (%p/p) en el material particulado en aire ambiente en las estaciones de Gobernación (PM_{10} y $PM_{2.5}$) y Nubia (PM_{10}).

En una sección de filtro de cuarzo sin PM (blanco), que se mantuvo en un desecador por 24 horas, se realizó un análisis EDS, con el fin de corroborar la presencia de elementos que pudieran interferir con el objetivo de este trabajo, se encontraron Si, O y Al (en menor proporción). En una muestra de fibra de vidrio que se mantuvo 24 horas en el desecador se encontró Si, O, Na y Ca (estos dos últimos en menor proporción). Por tal motivo en el análisis elemental no se tuvo en cuenta los picos de Si y O, pero si los de Al, Na y Ca.

Los elementos predominantes para la estación Gobernación (PM_{10} y $PM_{2.5}$) fueron C, N, Na, Fe, Ca y Al; mientras que para la estación Nubia (PM_{10}) fueron C, Na, Ba, Al, K, Re y Ca. Cabe aclarar que tanto el oxígeno y silicio son elementos que conforman el cuarzo presente en los filtros, y que como se ha mencionado anteriormente el carácter cualitativo de la técnica dificulta el análisis y separar los porcentajes correspondientes a la partícula y al filtro. En la Tabla 4-8 se puede observar un consolidado de los elementos identificados en los diferentes filtros de la ciudad de Manizales, donde se puede observar de una manera más clara que elementos son comunes en las tres estaciones.

Tabla 4-7. Elementos característicos en las partículas analizadas PM₁₀ y PM_{2.5} Gobernación y PM₁₀ Nubia.

Elemento	Gobernación (filtros de fibra de cuarzo)								Nubia (filtros de fibra de vidrio)			
	% p/p de cada elemento en PM ₁₀				% p/p de cada elemento en PM _{2.5}				% p/p de cada elemento en PM ₁₀			
	Media	Des. est.	Min.	Max.	Media	Des. est.	Mín.	Máx.	Media	Des. est.	Mín.	Máx.
C	4.3330	5.8337	0.4359	17.8617	3.6809	2.9582	1.8625	9.8639	19.0094	0.6919	18.5202	19.4987
N	1.8511	1.2539	<L. D.	3.1661	1.8359	1.0938	0.8663	3.9841	0.0745	0.0054	0.0707	0.0783
Au	0.0006	0.0016	<L. D.	0.0046	0.0002	0.0005	<L.D.	0.0013	N.D	N.D	N.D	N.D
Al	0.3451	0.0853	0.2794	0.5118	0.3447	0.1694	0.1623	0.6716	2.0522	0.0725	2.0009	2.1034
Ca	0.4380	0.2644	0.1945	0.9863	0.4995	0.3167	0.1600	0.9215	1.2405	0.0016	1.2394	1.2416
Fe	0.3791	0.8920	0.0000	2.5846	1.0553	0.8072	0.0595	2.4045	0.2356	0.0688	0.1869	0.2843
Mg	0.1108	0.0596	0.0457	0.1986	0.0417	0.0318	0.0151	0.1114	0.0455	0.0154	0.0346	0.0563
Na	0.4646	0.1757	0.3162	0.8629	0.6835	0.2472	0.3315	0.9774	6.5349	0.2157	6.3824	6.6875
Pb	0.0065	0.0184	<L. D.	0.0521	0.0117	0.0103	<L.D.	0.0309	0.0014	0.0019	<L.D.	0.0027
Ge	0.0033	0.0094	<L. D.	0.0267	0.0676	0.0788	0.0044	0.2383	0.0784	0.0083	0.0725	0.0842
K	0.0423	0.0312	<L. D.	0.0828	0.0675	0.0363	0.0317	0.1246	2.0248	0.1059	1.9499	2.0997
Cl	0.0302	0.0151	0.0112	0.0467	0.1436	0.1977	0.0017	0.4976	0.4845	0.0607	0.4416	0.5273
S	0.1057	0.0793	0.0310	0.2721	0.1340	0.0738	0.0541	0.2732	0.0821	0.0483	0.0479	0.1162
P	0.0012	0.0019	<L. D.	0.0043	0.0156	0.0155	<L.D.	0.0346	0.0380	0.0069	0.0331	0.0429
Ag	0.0004	0.0012	<L. D.	0.0034	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Cu	0.0003	0.0007	<L. D.	0.0019	0.0055	0.0146	<L.D.	0.0387	0.2230	0.0716	0.1724	0.2736
I	0.0007	0.0019	<L. D.	0.0055	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
F	0.0051	0.0146	<L. D.	0.0412	0.0538	0.1424	<L.D.	0.3767	N.D	N.D	N.D	N.D
As	0.0015	0.0042	<L. D.	0.0118	N.D	N.D	N.D	N.D	0.0049	0.0070	<L.D.	0.0099
Zn	N.D	N.D	N.D	N.D	0.3580	0.9209	<L.D.	2.4458	0.0013	0.0019	<L.D.	0.0026
Br	N.D	N.D	N.D	N.D	0.1881	0.2162	<L.D.	0.5469	0.0683	0.0966	<L.D.	0.1366
Mn	N.D	N.D	N.D	N.D	0.0049	0.0034	<L.D.	0.0096	0.1032	0.0186	0.0901	0.1164

Elemento	Gobernación (filtros de fibra de cuarzo)								Nubia (filtros de fibra de vidrio)			
	% p/p de cada elemento en PM ₁₀				% p/p de cada elemento en PM _{2.5}				% p/p de cada elemento en PM ₁₀			
	Media	Des. est.	Min.	Max.	Media	Des. est.	Mín.	Máy.	Media	Des. est.	Mín.	Máy.
Zr	N.D	N.D	N.D	N.D	0.0020	0.0053	<L.D.	0.0140	N.D	N.D	N.D	N.D
Cr	N.D	N.D	N.D	N.D	0.0212	0.0374	<L.D.	0.0905	0.0815	0.0147	0.0711	0.0919
Co	N.D	N.D	N.D	N.D	0.0004	0.0009	<L.D.	0.0023	0.0823	0.0553	0.0432	0.1214
Ti	N.D	N.D	N.D	N.D	0.0132	0.0349	<L.D.	0.0923	0.1729	0.0300	0.1517	0.1941
Ba	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	3.5743	0.3188	3.3489	3.7997
Re	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	1.5036	0.3704	1.2417	1.7655
Ni	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.1389	0.0227	0.1228	0.1550
V	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.1193	0.0334	0.0957	0.1429
Ga	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.0627	0.0887	<L.D.	0.1255

<L.D. Inferior al límite de detección.

N.D. No detectado.

Tabla 4-8. Elementos identificados en las partículas de PM₁₀, PM_{2.5}.

Elementos Químicos	Gobernación		Nubia	Filtros de cuarzo (estación Nubia)	Filtros de fibra de vidrio (estación Gobernación)
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀		
O	x	x	x	x	x
Si	x	x	x	x	x
Na	x	x	x		x
Ba			x		
C	x	x	x		
Al	x	x	x	x	
K	x	x	x		
Ca	x	x	x		x
Re			x		
Fe	x	x	x		
N	x	x	x		
Cu	x	x	x		
Br		x	x		
Ga			x		
Mg	x	x	x		
Ni		x	x		
Mn		x	x		
Cr		x	x		
V			x		
Co		x	x		
Ti		x	x		
Cl	x	x	x		
Zn		x	x		
Ge	x	x	x		
P	x	x	x		
S	x	x	x		
Pb	x	x	x		
As	x		x		
I	x				
Au	x	x			
Ag	x				
F	x	x			
Zr		x			

Elementos como Ti, Ba, V, Ni y Zn son atribuidos a motores diésel en sus procesos de combustión, el Ti está presente en los aditivos para el combustible y vehículos pesados son los principales aportantes, mientras que el Zn, V, Ba y Ni hacen parte del lubricante

automotor empleado en este tipo de motores. Algunos elementos que también se vinculan a las emisiones de vehículos con motores diésel son el Cr, Cu y Fe son emitidos al aire debido a procesos de desgaste en las partes móviles del motor, mientras que elementos como Pb, Mn, Co, Ba, As, Cu, K y S se asocian al desgaste de llantas y frenos en vehículos pesados (Espitia y Porras, 2017; Hao et al. 2019; Onat et al. 2013). Según Labrada et al. (2012) el hierro también puede provenir de los frenos de vehículos pesados.

En un estudio realizado en China por Hao et al. (2019) en diversos vehículos con motores de gasolina encontraron que estos aportaban principalmente elementos como Fe, Al, Mn, Zn y Pb; esto debido a los procesos de combustión. También hallaron que los vehículos que funcionan con gas natural vehicular proporcionaban elementos tales como Al, V, Fe, Cu y Pb esto como resultado de la combustión del gas. Estos vehículos también pueden aportar elementos como Cr, Cu y Fe debido a la abrasión de sus partes móviles, además de Pb, Co, K y S por el desgaste en sus frenos (Onat et al. 2013).

Adicionalmente el paso de los vehículos por las vías de la ciudad genera un desgaste en estas el cual libera material particulado, en Manizales el 35.1% de las vías están pavimentadas en asfalto y un 62% en concreto (Alcaldía de Manizales, 2017). Los pavimentos de asfalto son fuentes de Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, Fe, Mn, Ca, Al, Na, S y Cl mientras que las vías de concreto aportan Pb, Zn, Cr y Ni (Espitia y Porras, 2017).

Elementos como Fe, Si, Al, Zn, Cu, Ca Mn y S se producen en emisiones industriales de procesos de fundición, soldadura e industria del acero, empresas que pertenecen a la cadena de producción metalmecánica (Labrada et al. 2012; Yue et al. 2006), industria con presencia en la ciudad de Manizales mediante 691 empresas de acuerdo a la Cámara de Comercio la ciudad (Cámara de Comercio, 2018), la industria de la fundición representa un 6% y la parte metalúrgica un 11% de la totalidad de industrias de Manizales (UNAL-CORPOCALDAS, 2019).

Las cenizas volcánicas también aportan elementos al material particulado, la ciudad se encuentra a 28 km aproximadamente del volcán Nevado del Ruiz, elementos como Al, Ca, Fe, Mg, Na, Pb, K, Cl, S, P, Cu, F, As, Zn, Br, Mn, Zr, Cr, Co, Ti y Ga están asociados a emisiones volcánicas al estar presentes en la composición de las cenizas (Fernández et al. 2012; Sánchez et al. 2018). El % de S, como elemento, para los filtros de PM₁₀ y PM_{2.5}

registró un incremento el 27 de octubre de 2018, evento que se asocia con la emisión de cenizas por parte del Volcán Nevado del Ruiz como se puede observar en el Anexo 12 donde se relaciona una emisión de cenizas y gases el 26 de octubre.

En la Figura 4-19 se muestra una partícula encontrada en un filtro de $PM_{2.5}$ de la estación Gobernación de la ciudad de Manizales, esta imagen va acompañada del espectro generado mediante el análisis EDS, aquí se puede observar que presenta una morfología semiesférica y elementos como Fe, Al, Mg. Esta combinación de elementos y morfología se atribuye principalmente a procesos de combustión a altas temperaturas, se considera como la principal fuente de este tipo de partículas a las empresas metalúrgicas y combustión de carbón (Yue et al. 2006).

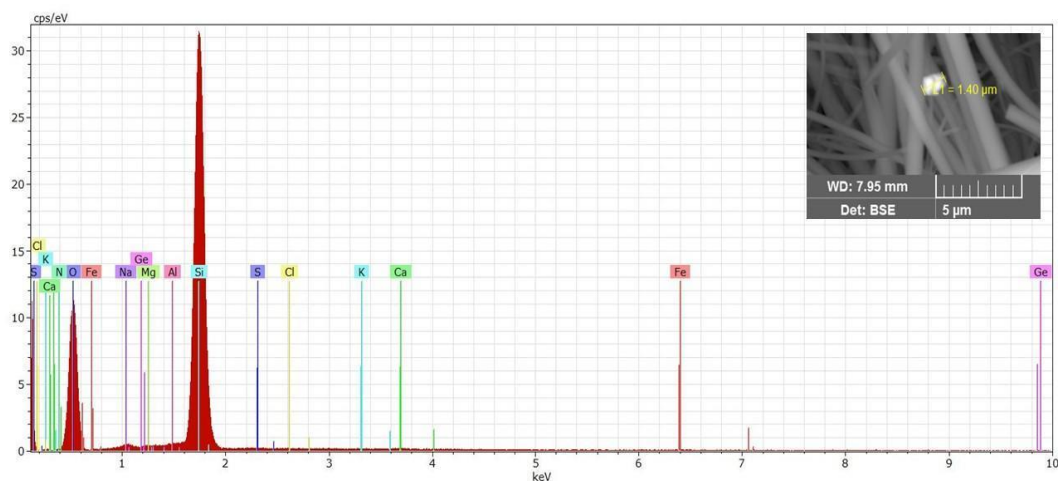


Figura 4-19. Espectro EDS de una partícula semiesférica.

En la Figura 4-20 se muestra el espectro obtenido para una partícula alargada, en este caso se encuentran elementos como Fe, Al y Ni, estas partículas se pueden asociar a procesos de la industria metalmeccánica como fundición y soldadura (Labrada et al. 2012). Esta partícula se observó en un filtro de PM_{10} de la estación Nubia, que está cerca de la zona industrial de Manizales donde el sector metalmeccánico tiene presencia.

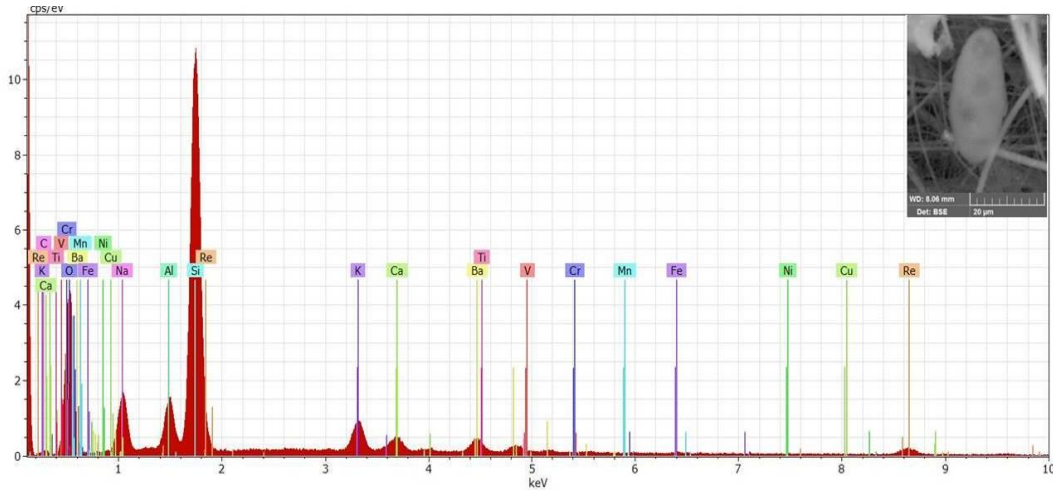


Figura 4-20. Espectro EDS de una partícula alargada.

Asimismo la Figura 4-21 muestra los resultados obtenidos para una partícula esférica, con elementos como Ni, Al, Ti y Cu este tipo de partículas se han registrado en procesos de abrasión de partes metálicas de vehículos, también puede provenir del desgaste de sus frenos (Labrada et al. 2012; Satsangi y Yadav, 2014).

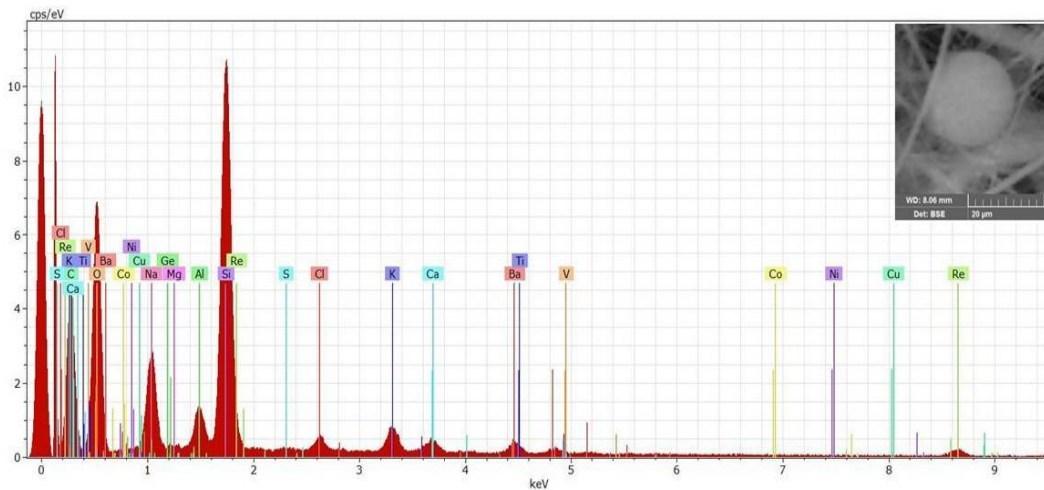


Figura 4-21. Espectro EDS de una partícula esférica.

El germanio (Ge), se encontró en varias partículas durante el estudio, este elemento está asociado a la quema de carbón mineral principalmente, en la ciudad de Manizales las industrias de bebidas y alimentos y química emplean gas natural, diésel y carbón en sus procesos productivos siendo empleado por un 7% de las fuentes de emisión del sector industrial (UNAL-CORPOCALDAS, 2019). También se ha detectado presencia de Ge en

cenizas volantes donde se encuentra aún más concentrado (García, 2011), estas son empleadas como aditivos en el concreto. La presencia de Yodo (I) en algunas partículas analizadas de PM_{10} es algo inusual (Vargas y Rojas, 2010), ya que no es un elemento que sea identificado comúnmente en este tipo de análisis, al igual que el Au, Ag y Re.

En la Figura 4-22 se puede observar el espectro de una ceniza volante, donde se determinó la presencia de Fe, Al, S, K y Ca. las cenizas volantes se determinó la presencia de Fe, Al, S, K y Ca. Este tipo de partículas son asociadas principalmente a combustión de carbón y plantas metalúrgicas (Yue et al. 2006).

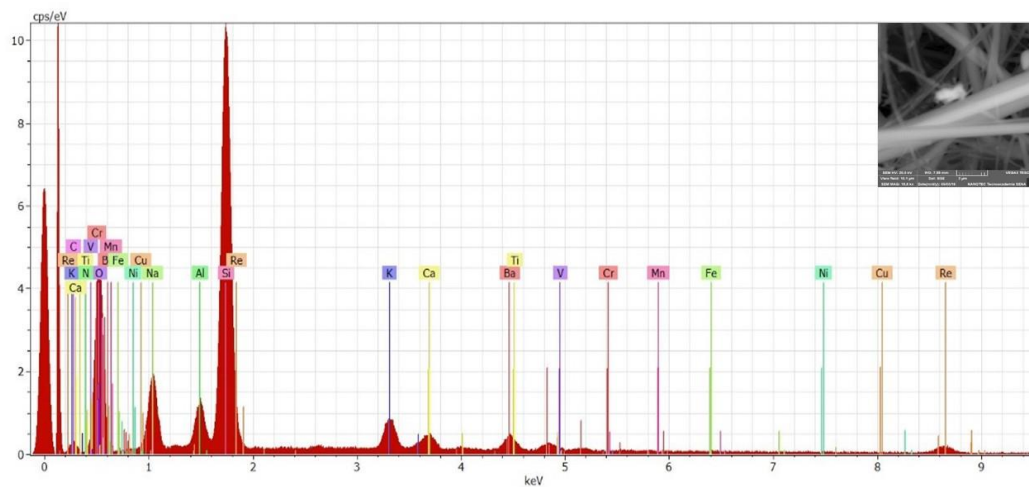


Figura 4-22. Espectro EDS de una ceniza volante.

En la Figura 4-23 se observa el espectro EDS de una partícula de forma irregular con bordes filosos, morfología asociada a origen volcánico, donde se encuentran elementos como Al, Ti, Fe, Mg, Ca, Na, K, Cr y Mn; elementos asociados a la emisión de ceniza volcánica (Sánchez et al. 2018)

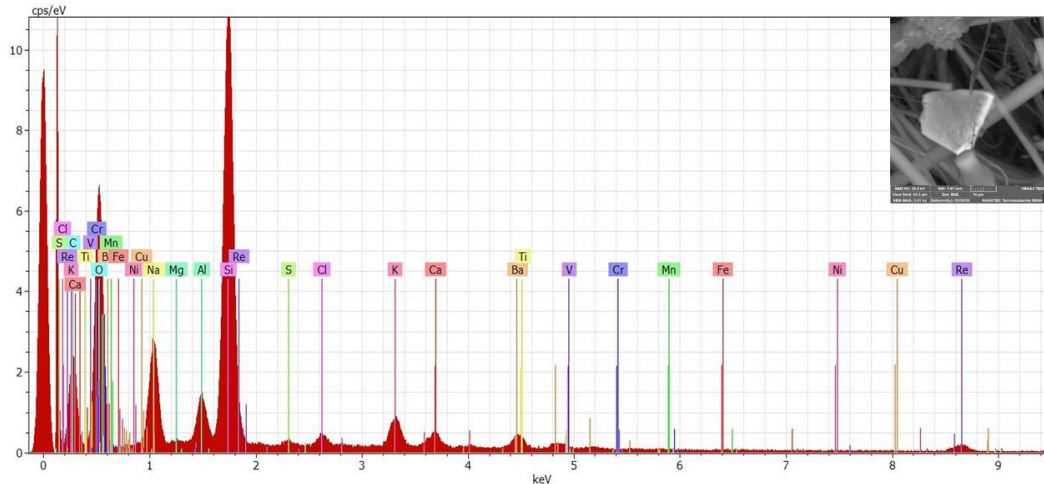


Figura 4-23. Espectro EDS de una partícula volcánica.

A nivel nacional Ramírez et al. (2018) realizaron un estudio de material particulado PM_{10} en una zona de fondo urbano en Bogotá, Colombia; mediante espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectrometría de masas con plasma acoplada inductivamente (ICP-MS) encontraron elementos como Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ga, Rb, Sr, Cd, Sn, Sb, Pb, Li, Se, La, Ba, Sc, Nb, Cs, Ce, Pr, N, Al, Ca, K, Na, Mg y Fe; donde el 50% de las emisiones se atribuyó a fuentes vehiculares y material particulado resuspendido. Como se puede observar existen muchos elementos comunes con los reportados en este estudio para la ciudad de Manizales.

A nivel local, el análisis comparativo se puede realizar con el trabajo desarrollado por Velasco en 2015 quien realizó un análisis elemental de PM de filtros de la estación ubicada en el colegio Liceo Isabel la Católica, que es geográficamente cercana a la estación Gobernación, mediante difracción de rayos X encontrado As, S, Ca, Cl, Cu, Sr, Fe, Mn, Ni, Pb, K, Ti y Zn, elementos asociados a fuentes como emisiones vehiculares e industriales. En este mismo trabajo mediante un análisis de factores de enriquecimiento se le atribuye al material mineral la presencia de elementos como Fe, Cl, Ni, Mn, Sr, Ti Ca y K.

De acuerdo a lo anterior en la ciudad de Manizales el PM tiene sus fuentes en las emisiones vehiculares e industriales, muchos elementos se adhieren a las partículas debido a los procesos de transporte, los elementos encontrados para el material particulado en aire ambiente guarda similitudes con los elementos encontrados en otras ciudades del mundo.

La Figura 4-24 muestra como es la composición promedio de los elementos en las partículas PM₁₀ de la estación Gobernación, se debe tomar en cuenta que los elementos analizados aquí hacen parte de la fracción de elementos minerales y elementos trazas que componen a una partícula. Muchos de los elementos minerales, también son metales, y los elementos presentes en el medio filtrante (Si y O) no fueron tomados en cuenta, en esta figura se puede observar que elementos componen cada fracción, que en este caso la mayor parte consiste en los elementos trazas con un 53%. Para calcular estos porcentajes se hizo la sumatoria de todos los %p/p de los elementos en la partícula, sin tener en cuenta Si, O y C. Posteriormente se realizó la sumatoria de cada fracción. Con estos dos valores se calculó el porcentaje de cada fracción. Adicionalmente se muestra qué elementos componen cada fracción en los diagramas de torta del lado derecho.

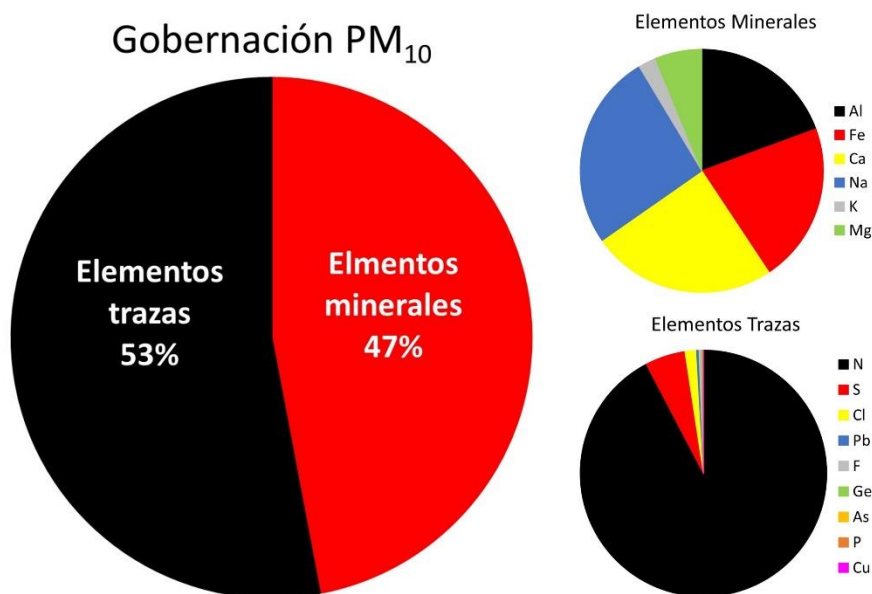


Figura 4-24. Composición porcentual promedio en las partículas de PM₁₀ en la estación Gobernación. Los diagramas de la derecha representan los elementos que componen cada fracción. De arriba abajo: elementos minerales, metales y elementos trazas.

La Figura 4-25 presenta la composición promedio de los elementos en las partículas de PM_{2.5} en la estación Gobernación, la distribución es diferente a la obtenida para la partícula de PM₁₀ pues los compuestos minerales son el 55% de los elementos encontrados, esto se debe principalmente a que en promedio en las partículas de PM_{2.5} se encontraron una cantidad mayor de elementos asociados a la corteza terrestre. Esta figura se realizó de la misma forma que la Figura 4-24.

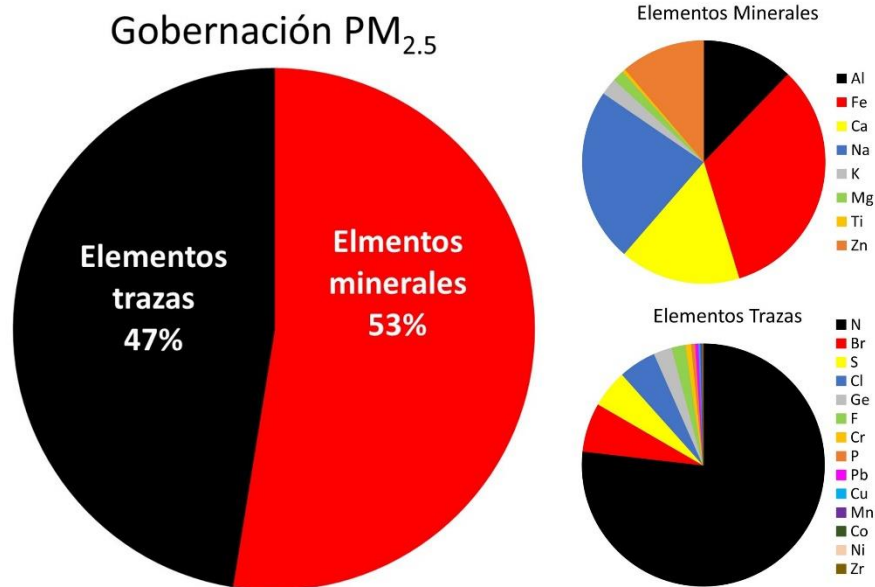


Figura 4-25. Composición porcentual promedio en las partículas de PM_{2.5} en la estación Gobernación. Los diagramas de la derecha representan los elementos que componen cada fracción. De arriba abajo Elementos minerales, metales y elementos trazas.

La Figura 4-26 corresponde a la composición promedio de los elementos en las partículas PM₁₀ de la estación Nubia donde la fracción de mayor presencia son los elementos minerales. En la estación Nubia se encontraron elementos como Re, As, Ga, Ba y V asociados a emisiones volcánicas (Fernández et al. 2012; Sánchez et al. 2018). Así mismo en la estación Nubia los porcentajes de C, Na, Al, K, Ca, Cl, Cu, P y Ge fueron superiores a los reportados para estos mismos elementos en la Gobernación tanto para PM₁₀ como para PM_{2.5}. El K, P y el Al también están asociados a emisiones volcánicas (Fernández et al. 2012; Sánchez et al. 2018), el Ge a la quema de carbón en la industria, lo cual tendría sentido ya que la estación Nubia se ubica más cerca del sector industrial de la ciudad. Mientras que el porcentaje de Pb, Fe, N y Mg son más altos en la estación Gobernación para PM₁₀, el Pb, Fe y Mg están asociados a emisiones vehiculares, por lo cual se entiende más alto el porcentaje en Gobernación (Espitia y Porras, 2017; Hao et al. 2019; Onat et al. 2013).

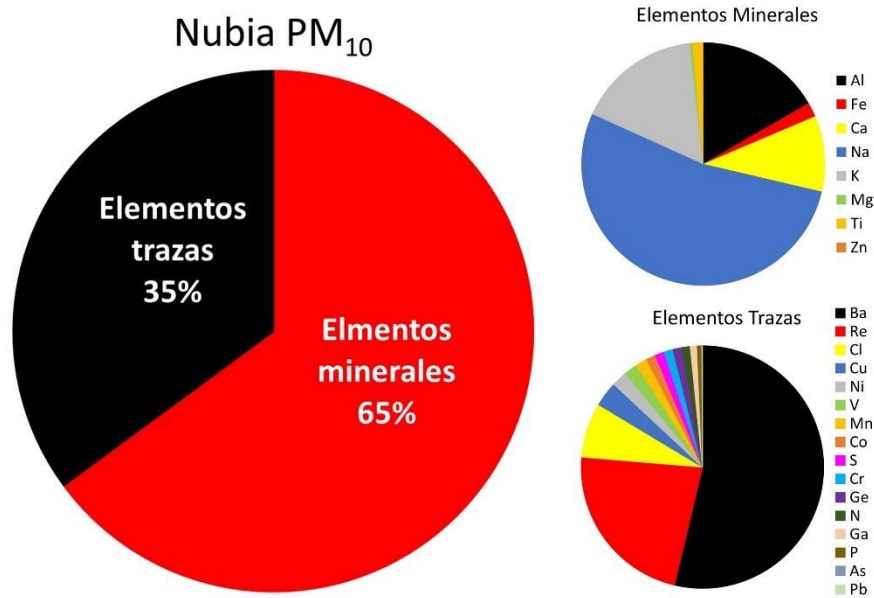


Figura 4-26. Composición porcentual promedio en las partículas PM₁₀ en la estación Nubia. Los diagramas de la derecha representan los elementos que componen cada fracción. De arriba abajo Elementos minerales, metales y elementos trazas.

En cuanto a la morfología de las partículas (forma y tamaño) se pueden apreciar dos grupos grandes, partículas con bordes definidos, que en ocasiones forman aglomeraciones; estas partículas irregulares son de origen natural, y su forma y tamaño depende de la fuente, ya sea mineral o polvo del suelo. Las partículas casi esféricas son principalmente partículas volantes, que son el producto de la quema de carbón y procesos de metalurgia; mientras que las partículas esféricas son asociadas a fuentes de emisión secundarias, es decir, se producen mediante reacciones químicas en la atmósfera (Satsangi y Yadav, 2014; Yue et al. 2006).

El segundo gran grupo son partículas con bordes difusos, de forma irregular y con aglomeraciones se asocian principalmente a procesos de combustión ya sea de gasolina o diésel (Satsangi y Yadav, 2014). Las imágenes obtenidas en filtros de PM₁₀ y PM_{2.5} pueden apreciarse en la Figura 4-27, Figura 4-28 y Figura 4-29; donde se muestran múltiples partículas con las morfologías mencionadas. Nuevamente el análisis morfológico permite identificar las principales fuentes de PM como el flujo vehicular de la zona y las industrias metalúrgicas.

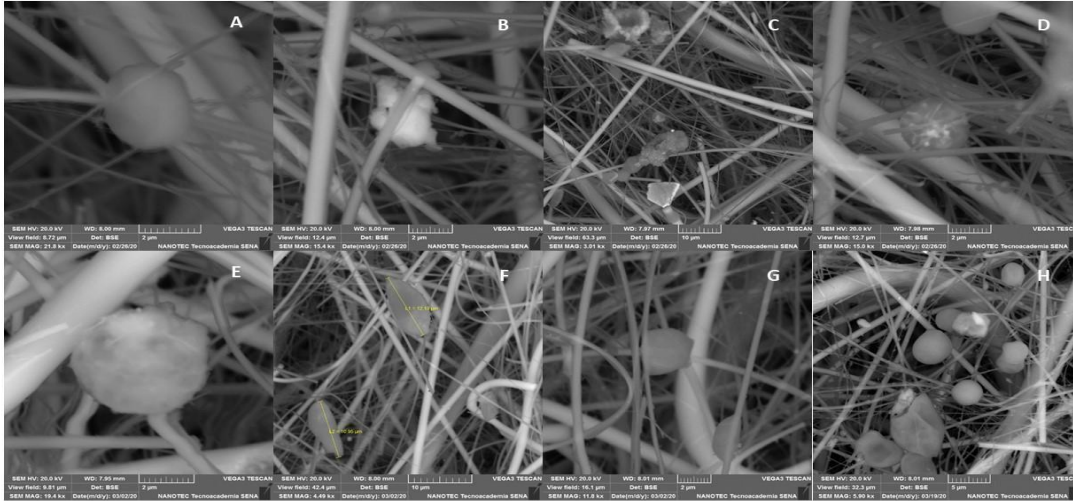


Figura 4-27. Micrografía de diferentes partículas en un filtro de PM_{10} en la estación Nubia. (A) Partícula semi esférica lisa, (B) Ceniza Volante, (C) Agregados de hollín y partícula irregular, (D) Partícula esférica porosa, (E) Partícula esférica rugosa, (F) Partículas alargadas, (G) Partícula irregular, (H) Partículas esféricas y partículas irregulares lisas.

Como se puede observar en la Figura 4-27 se perciben cenizas volantes, estas partículas presentan una morfología casi esférica, estas partículas son asociadas principalmente a combustión de carbón y plantas metalúrgicas, se componen de Fe, Mn, Si, Al, S, K y Ca (Yue et al. 2006) elementos adicionales pueden ser adheridos a la partícula por procesos de transporte. Partículas irregulares como la observada en la Figura 4-27(F y G), son asociadas a fuentes naturales como polvo de suelo o partículas minerales que comúnmente presentan estas formas irregulares, las figuras alargadas pueden tener su origen en reacciones secundarias en la atmósfera (Yue et al. 2006).

La partícula obtenida en Figura 4-27(D) con su forma esférica y porosidad puede ser reconocida como una partícula biológica (fragmentos de esporas o polen) (Yue et al. 2006). La partícula que se alcanza a ver Figura 4-27(C) de forma irregular y con bordes afilados puede considerarse de origen volcánico (UNAM, 2018).

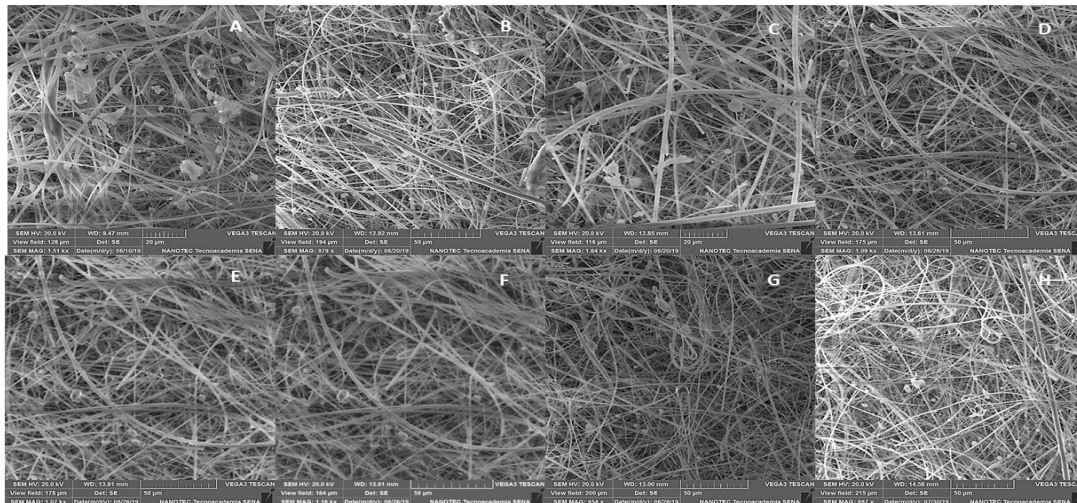


Figura 4-28. Micrografía de diferentes partículas en un filtro de PM_{10} en la estación Gobernación. (A) Agregados derivados de procesos de combustión, (B) Agregados de hollín racimo y partículas irregulares, (C) Partículas semiesféricas, (D) Partícula esférica, (E) Partícula amorfas, (F) Partículas alargadas, (G) Partícula alargada, (H) Partículas irregulares.

En la Figura 4-28 se muestran las imágenes de filtros de PM_{10} en la estación Gobernación, en estos filtros predominaron las partículas irregulares y agregados que varían en forma y tamaño, este tipo de partícula tiene como fuente predominante los procesos de combustión de combustibles fósiles (Satsangi y Yadav, 2014). En la Figura 4-28(B) se alcanzan a observar partículas irregulares en forma de láminas que pueden ser atribuidas al desgaste de las llantas de los vehículos de transporte público (Wang et al. 2013).

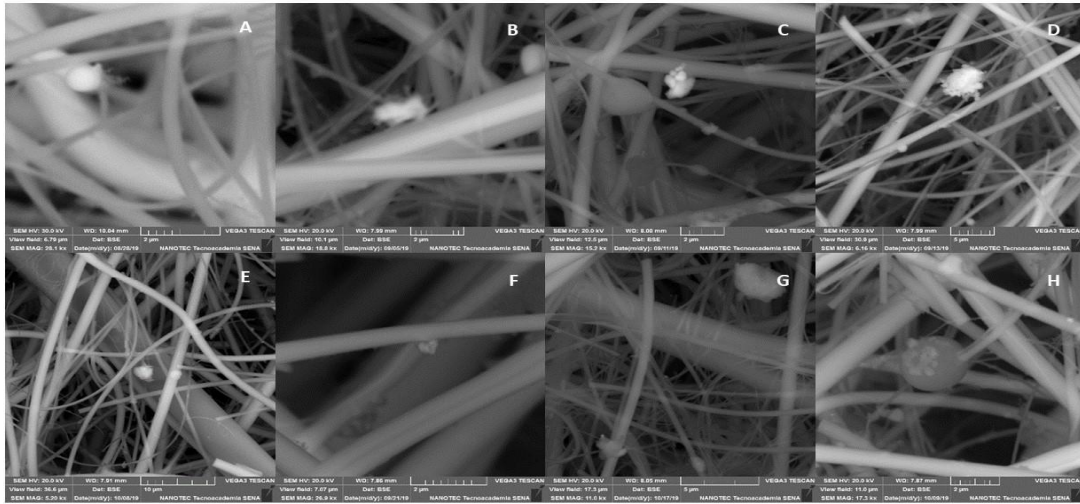


Figura 4-29. Micrografía de diferentes partículas en un filtro de $PM_{2.5}$ en la estación Gobernación. (A) Partícula esférica con borde difuso, (B) Ceniza Volante, (C) Partícula semi esférica lisa y aglomerado de partículas, (D) Partícula de hollín, (E) Partícula semiesférica rugosa, (F) Partícula nanométrica, (G) Partícula depositadas en el filtro, (H) Partículas esféricas con aglomeraciones.

En la Figura 4-29(A y C), al igual que lo observado en la estación Nubia se perciben cenizas volantes, estas partículas presentan una morfología casi esférica y son asociadas principalmente a combustión de carbón y plantas metalúrgicas. Estas partículas se componen de Fe, Mn, Si, Al, S, K y Ca (Yue et al. 2006) pero elementos adicionales pueden ser adheridos a la partícula por procesos de transporte. También se encontró agregados de hollín los cuales son partículas difusas que forman aglomeraciones Figura 4-29(B y D), estas morfologías son asociadas principalmente a emisiones provenientes de motores diésel y gasolina, en otras palabras, son provenientes de emisiones vehiculares, la estación Gobernación cuenta con una alta influencia del transporte público y privado.

La Figura 4-29(H) esférica con aglomeraciones de partículas más pequeñas pueden ser reconocidas como partículas biológicas como fragmentos de esporas o polen (Yue et al. 2006). En la Figura 4-29(E) se observa una partícula esférica rugosa que se puede encontrar en partículas de ferrita, que se asocian a elementos como Al, Ni y Zn teniendo su origen en la industria del acero o en procesos de fundición y soldadura (Labrada et al. 2012), cabe mencionar que la estación Gobernación queda cerca del sector de la galería

donde hay una gran aglomeración de talleres de mecánica automotriz donde se realizan procesos de soldadura.

Comparando las imágenes obtenidas en la Figura 4-27, Figura 4-28 y Figura 4-29 que corresponden a los filtros de PM₁₀ de la estación la Nubia, filtros de PM₁₀ de la estación Gobernación y PM_{2.5} de la estación Gobernación respectivamente, se observó que presentan morfologías similares. Las partículas esféricas y semiesféricas, así como los agregados de hollín fueron morfologías que se apreciaron en todos los filtros sin importar la estación o el tamaño de partícula. En los filtros de PM₁₀ tanto de la estación Nubia y Gobernación se encontraron partículas alargadas y partículas irregulares. Mientras que en filtros de la estación Nubia y filtros PM_{2.5} de la estación Gobernación se encontraron cenizas volantes.

En la Tabla 4-9, se resume la información obtenida mediante la técnica SEM/EDS, en esta se exponen los tamaños de partícula, elementos de mayor %p/p, morfologías características y las fuentes a las cuales se asocian la combinación de las columnas anteriores.

Tabla 4-9. Tamaño de partícula, elementos, morfologías y fuentes de emisión de las estaciones Nubia y Gobernación.

Estación	Tamaño partícula	Elementos con mayor %p/p	Morfologías destacadas	Fuentes de emisión asociadas
Gobernación	PM ₁₀	C > N > Na > Cu > Fe > Al > Mg > Mg > S	Irregulares y agregados de hollín.	Emisiones vehiculares, desgaste de vías, abrasión de frenos y llantas, emisiones volcánicas.
	PM _{2.5}	C > N > Fe > Na > Ca > Al > Zr > Br > S > Cl	Cenizas volantes, esféricas rugosas, casi esféricas, agregados de hollín.	Emisiones vehiculares, desgaste de vías, abrasión de frenos y llantas, procesos de soldadura, emisiones volcánicas.
Nubia	PM ₁₀	C > Na > Ba > Al > K > Ca > Cl > Fe > Cu > Ti > Ni > Mn	Cenizas volantes, partículas esféricas, irregulares con bordes afilados.	Procesos de combustión de motores diésel, procesos de fundición, soldadura e industria del acero, emisiones volcánicas.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

Las concentraciones de PM_{10} reportadas durante el periodo de muestreo (octubre de 2018 a febrero de 2019) para las 5 estaciones de Manizales fueron de $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para la estación Liceo, $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Milán, $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Nubia, $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Palogrande y $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la estación Gobernación. Los resultados obtenidos durante los tres periodos de tiempo (enero a diciembre de 2016, enero a diciembre de 2017 y octubre de 2018 a febrero de 2019) mostraron que las mayores concentraciones se dieron en el sector de Liceo Isabel La Católica, una zona influenciada por emisiones transporte público (diésel) y vehículos particulares (gasolina y gas vehicular), pese a esto ninguna de las estaciones sobrepasó el límite permitido anual por resolución 2254 de 2017 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Para el periodo de muestreo (octubre de 2018 a febrero de 2019) la concentración media en la estación Gobernación para $PM_{2.5}$ fue de $12.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$, este valor no sobrepasa el límite permitido anual por resolución 2254 de 2017 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible fijado en $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, y en relación al valor establecido por la OMS ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) se encuentra 1.29 veces por encima.

En cuanto al análisis iónico los valores reportados para nitratos fueron de 0.4 y $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Nubia y Palogrande respectivamente, mientras que los valores de sulfatos fueron de $3.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Nubia y $4.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para la estación Palogrande. La estación Palogrande presenta valores más altos tanto para NO_3^- y SO_4^{2-} lo cual se puede asociar a su ubicación cerca de la Avenida Paralela la cual presenta un alto flujo de vehículos de servicios públicos, busetas y colectivos que emplean diésel. Los niveles de sulfatos también van

ligados a la actividad continua que ha presentado el volcán nevado del Ruiz desde el 2012 con emisión de cenizas y SO₂ y cercanía de la ciudad (aproximadamente 29 km) de este.

El análisis elemental reportó elementos asociados a la industria metalmecánica, como Fe, Mn, Ni y Al. También se encontraron elementos vinculados a las emisiones vehiculares como Ti, Pb, S, Ba y Cu y emisiones volcánicas como As, P y V. Resultados que van relacionados con las formas de partículas encontradas en el estudio morfológico de PM₁₀ y PM_{2.5}. Se encontraron una variedad de partículas de diferentes tamaños y formas, en cuanto a los tamaños las partículas van desde 800 nm hasta los 10 µm, y se encontraron formas esféricas, semiesféricas, partículas alargadas, aglomerados de hollín, cenizas volantes, partículas amorfas e irregulares y agregados de procesos de combustión.

Las partículas esféricas con presencia de elementos como Fe, Al y Ni se asociaron a la abrasión de partes mecánicas de vehículos, partículas de formas irregulares y bordes afilados con presencia de P, As, V se atribuyeron a un origen volcánico. Así, las partículas semiesféricas con Fe, Mn y Al se considera como fuente principal la industria metalmecánica. Los aglomerados de hollín tienen su principal fuente en los procesos de combustión en los motores de los vehículos, mientras que las cenizas volantes se producen principalmente en la quema de carbón.

Comparando las morfologías de las estaciones Nubia y Gobernación, se observa que las formas de las partículas están ligadas a las principales fuentes de la zona donde se ubican, pues en la Gobernación los filtros de PM₁₀ presentan morfologías ligadas a emisiones vehiculares, mientras que la Nubia presentó partículas que pueden llegar a atribuirse a emisiones volcánicas, así como a emisiones industriales.

La composición química y la distribución del tamaño de partícula mejoran la comprensión del proceso de formación y de transporte del PM. Analizar y caracterizar no solo químicamente, sino también morfológicamente el material particulado ayuda a entender mejor el origen de las partículas. El análisis mediante la técnica SEM/EDS es una herramienta que aporta información sobre la forma, tamaño y composición elemental de las partículas. Los resultados de este trabajo son una línea base para comprender mejor la relación entre morfología y composición elemental de las partículas con sus fuentes de origen.

RECOMENDACIONES

Con la finalidad de mejorar la resolución de las partículas analizadas y obtener mayor acercamiento, es recomendable recubrir las partículas con platino u oro, dado que la presencia de estos elementos en PM en aire ambiente es rara vez reportada.

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo que se centraron en la fracción elemental del material particulado y complementaron el estudio con un análisis morfológico, se recomienda complementar los estudios con un análisis mineralógico, así como un análisis de materia carbonácea para lograr entender a mayor profundidad las fuentes de emisión y que sirva como soporte en la toma de decisiones para el control de contaminantes en la ciudad.

Para mejorar el conocimiento en cuanto a las morfologías, tanto forma como tamaño del material particulado de la ciudad de Manizales, se recomienda hacer un estudio que abarque otras estaciones y un número mayor de muestras, así como un periodo de muestreo más largo.

REFERENCIAS

- Alcaldía de Manizales. (2017). Plan de Ordenamiento Territorial de Manizales 2017 - 2031. 500.
- Aneja, V. P., Blunden, J., Roelle, P. A., Schlesinger, W. H., Knighton, R., Niyogi, D., Gilliam, W., Jennings, G., & Duke, C. S. (2008). Workshop on Agricultural Air Quality: State of the science. *Atmospheric Environment*, 42(14), 3195–3208. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.07.043>
- Aragón Piña, A. (2009). Caracterización de Partículas Suspendidas con Elementos Pesados por Microscopía Electrónica de Barrido.
- Aránguez, E., Ordóñez, J. M., Serrano, J., Aragonés, N., Fernández-Patier, R., Gandarillas, A., & Galán, I. (1999). Contaminantes atmosféricos y su vigilancia. *Revista Española de Salud Pública*, 73(2), 123–132. <https://doi.org/10.1590/s1135-57271999000200003>
- Arciniegas Suárez, C. A. (2012). Diagnóstico y control de material particulado: Partículas suspendidas totales y fracción respirable PM10. 34, 195–213. <https://doi.org/Inf.tecnol.4308it.09>
- Aristizábal Zuluaga, B. H., González-duque, C. M., Trejos Zapata, E. M., Cifuentes Castaño, F., Hernández Franco, W., Valencia Cárdenas, M. C., Gómez Ortiz, C. D., & Díaz, V. C. (2019). Aplicación de herramientas de simulación atmosférica en el estudio de la calidad del aire en Manizales.
- Baxter, R., Hastings, N., Law, A., & Glass, E. J. (2008). Nuevas normas y umbrales para mejorar la calidad del aire urbano. *Animal Genetics*, 39(5), 561–563.
- Baird, R., & Bridgewater, L. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st edition. Washington, D.C. American Public Health Association.
- Billet, S., Landkocz, Y., Martin, P. J., Verdin, A., Ledoux, F., Lepers, C., André, V., Cazier, F., Sichel, F., Shirali, P., Gosset, P., & Courcot, D. (2018). Chemical characterization of fine and ultrafine PM, direct and indirect genotoxicity of PM and their organic extracts on pulmonary cells. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 71, 168–178. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.04.022>
- Burgos, A. (2017). Caracterización química y morfológica a través de Microscopía Electrónica de partículas totales suspendidas (PTS) captadas en dos Caracterización química y morfológica a través de Microscopía Electrónica de partículas totales suspendidas (PTS) captada.
- CAFE. (2004). Second Position Paper on Particulate Matter. Clean Air for Europe programme Working Group on Particulate Matter. 231.
- Cámara de Comercio de Manizales (2018). Informe Económico Anual: Manizales y Caldas.
- Camargo, Y. (2012). Partículas respirables en el aire generalidades y monitoreo en Latinoamérica. *Inge-Cuc*, 8(1), 293–312.
- Campos, A. A., Aragon, A., Alastuey, A., Galindo, I., & Querol, X. (2011). Levels,

- composition and source apportionment of rural background PM₁₀ in western Mexico (state of Colima). *Atmospheric Pollution Research*, 2(4), 409–417. <https://doi.org/10.5094/APR.2011.046>
- Cano, C., Lucchi, L., Pereyra, M., Pagani, M., Avila, A. J., Jones, C., Gutiérrez Ayesta, C., Dawidowski, L. E., & Yañez, M. J. (2016). Caracterización De Material Particulado Pm₁₀ Mediante Microscopía Electrónica De Barrido (Sem). *Acta Microscópica Cecilia Gutiérrez Ayesta Laboratorio Microscopia Electrónica (UAT-CCTBB) Bahía Blanca Comité técnico Ejecutivo (Agencia Ambiental) Municipalidad Bahía Blanca*, 25(123211141180002800000), 10–11.
- Carnicer, J. M. (2008). Contaminación Atmosférica.
- Chow, J. C., Lowenthal, D. H., Chen, L. A., Wang, X., & Watson, J. G. (2015). Mass reconstruction methods for PM 2.5 : a review. 243–263. <https://doi.org/10.1007/s11869-015-0338-3>
- Cifuentes, L. A., & Aplicada, U. de C. C. de E. (2005). Urban air quality and human health in Latin America and the Caribbean. June 2014.
- Cortés, J. (2013). Air pollution evaluation in ambient air of Manizales by POPS and PM₁₀. DANE. (2018) ¿Cuántos somos? <https://www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/demografia-y-poblacion/censo-nacional-de-poblacion-y-vivenda-2018/cuantos-somos>.
- Davingi, T. (2018). Instructions for use. *Economic Studies*, 63(2): 97-109, 43, 1–36. <https://doi.org/10.1002/da.20382>
- Díaz Poveda, V. C. (2019). Evaluación de los compuestos orgánicos volátiles (COV) biogénicos y antropogénicos del municipio de Manizales.
- Dockery, D. W., Pope III, A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, B. G., & Speizer, F. E. (1993). An Association between air pollution and mortality in six U.S. cities.
- Erazo Chamorro, D. E., Londoño Carvajal, A., & Aristizábal Zuluaga, B. H. (2015). Estudio del impacto de los fluidos volcánicos en el recurso hídrico de la cuenca del río Chinchiná. *Gestión y Ambiente*, 18(2), 81–93.
- Espitia Cano, S. O., & Porras Montaña, S. P. (2017). Identificación Preliminar Del Aporte De Fuentes Del Material Particulado Susceptible De Resuspensión En Vías De Bogotá. 100.
- Fang, G. C., Wu, Y. S., Chang, C. N., Yang, I. L., Chang, S. C., Chu, C. C., & Fu, P. P. C. (2003). Characterization of particulate, metallic elements of TSP, PM_{2.5} and PM_{2.5-10} aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung. *International Journal of Environment and Pollution*, 19(3), 243–258. <https://doi.org/10.1504/IJEP.2003.003316>
- Fernández-Turiel, J. L., Saavedra-Alonso, J., Ruggieri, F., Gimeno-Torrente, D., Pérez-Torrado, F. J., Rodríguez-González, A., Martínez, L. D., Gil, R., García-Vallés, M., Polanco, E., & Galindo, G. (2012). Geoquímica de cenizas volcánicas a lo largo de dos transectas en Sudamérica: implicaciones ambientales. *Geo-Temas*, 2–5.
- García Ávila, P. A., & Rojas, N. Y. (2016). Análisis del origen de PM₁₀ y PM_{2.5} en Bogotá gráficos polares. *Revista Mutis*, 6(2), 47–58. <https://doi.org/10.21789/22561498.1150>
- García Villard, E. (2011). Recuperación de germanio a partir de cenizas volantes por vía hidrometalúrgica.
- Gómez, M., Dawidowski, L., Posada, E., & Correa, M. (2011). Chemical composition of PM_{2.5} in three zones of the Aburrá Valley, Medellín, Colombia. *Proceedings of the Air and Waste Management Association's Annual Conference and Exhibition, AWMA*, June, 2534–2545.

- González, (2012). Calidad del aire en la zona centro y oriente de la ciudad de Manizales: Influencia del material particulado (PM10) y lluvia Ácida. 144.
- González Duque, C. M., Cortés Araujo, J., & Aristizábal Zuluaga, B. H. (2015). Influencia de la meteorología y las fuentes de emisión en los niveles ambientales de PM10 en una ciudad tropical Andina. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 74, 200–212.
- González, C. M., Gómez, C. D., Rojas, N. Y., Acevedo, H., & Aristizábal, B. H. (2017). Relative impact of on-road vehicular and point-source industrial emissions of air pollutants in a medium-sized Andean city. *Atmospheric Environment*, 152, 279–289. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.048>
- González, C. M. (2017). Dinámica e impacto de emisiones antrópicas y naturales en una ciudad andina empleando un modelo Euleriano de transporte químico online. Caso de estudio: Manizales, Colombia.
- González, C. M., Ynoue, R. Y., Vara-Vela, A., Rojas, N. Y., & Aristizábal, B. H. (2018). High-resolution air quality modeling in a medium-sized city in the tropical Andes: Assessment of local and global emissions in understanding ozone and PM10 dynamics. *Atmospheric Pollution Research*, 9(5), 934–948. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.03.003>
- Grigoratos, T., Samara, C., Voutsas, D., Manoli, E., & Kouras, A. (2014). Chemical composition and mass closure of ambient coarse particles at traffic and urban-background sites in Thessaloniki, Greece. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(12), 7708–7722. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2732-z>
- Guarnieri, M., & Balmes, J. R. (2014). Outdoor air pollution and asthma: Current Opinion in Pulmonary Medicine. figure 1.
- Hao, Y., Gao, C., Deng, S., Yuan, M., Song, W., Lu, Z., & Qiu, Z. (2019). Chemical characterization of PM 2.5 emitted from motor vehicles powered by diesel, gasoline, natural gas and methanol fuel. *Science of the Total Environment*, 674, 128–139. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.410>
- Herrera Ardila, M. C. (2006). Suelos derivados de cenizas volcánicas en Colombia: Estudio fundamental e implicaciones en ingeniería. *Revista Internacional de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil.*, 6(2), 243. <https://doi.org/Quimica>
- Herrera Murillo, J., Rodríguez Román, S., & Solís Torres, L. (2009). Determinación de los niveles de partículas pm10 y dióxido de nitrógeno en la Ciudad de Heredia, Costa Rica: año 2005-2006. *Tecnología en Marcha*, 22(4), 18–27.
- Iphorski, M., & Bozzano, P. b. (2013). Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): en la Caracterización de Materiales. *Ciencia e Investigación*, 63(3), 43–53. <https://doi.org/10.1093/nq/s10-IV.96.358-a>
- Jiang, N., Yin, S., Guo, Y., Li, J., Kang, P., Zhang, R., & Tang, X. (2018). Characteristics of mass concentration, chemical composition, source apportionment of PM2.5 and PM10 and health risk assessment in the emerging megacity in China. *Atmospheric Pollution Research*, 9(2), 309–321. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.07.005>
- Jiménez, X. A. (2011). Caracterización de la calidad del aire en el sector industrial y propuesta de herramientas de medida. Agencia de Ecología Urbana de Barcelona, ISSN: 0212-033X, 90.
- Johnson, T. M., Guttikunda, S., Wells, G. J., Artaxo, P., Bond, T. C., Russell, A. G., Watson, J. G., & West, J. (2011). Tools for Improving Air Quality. *World, March*, 1–177.
- Korc, M. (1999). Monitoreo de la Calidad del Aire en América Latina. Programa de Control de Contaminación del Aire, 15–32.
- Labrada Delgado, G., Aragón Piña, A., Campos Ramos, A., Castro Romero, T., Amador Muñoz, O., & Villalobos Pietrini, R. (2012). Chemical and morphological character of PM2.5.pdf.

- Laj, P. G., & Boutron, C. F. (1990). Trace elements in snow deposited at Nevado del Ruiz volcano, Colombia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 42(1–2), 89–100. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(90\)90071-M](https://doi.org/10.1016/0377-0273(90)90071-M)
- Latif, D. O., Rifa'i, A., & Suryolelono, K. B. (2016). Chemical characteristics of volcanic ash in Indonesia for soil stabilization: Morphology and mineral content. *International Journal of GEOMATE*, 11(4), 2606–2610. <https://doi.org/10.21660/2016.26.151120>
- Lestiani, D. D., Apriyani, R., Lestari, L., Santoso, M., Hadisantoso, E. P., & Kurniawati, S. (2018). Characteristics of trace elements in volcanic ash of kelud eruption in East Java, Indonesia. *Indonesian Journal of Chemistry*, 18(3), 457–463. <https://doi.org/10.22146/ijc.26876>
- Linares, C., & Díaz, J. (2008). Un buen indicador de la contaminación urbana por causas antropogénicas. Las PM_{2,5} y su afección a la salud. *El Ecologista*, 58, 46–49.
- Londoño, A., Giraldo, G., & Gutiérrez, Á. (2010). Métodos Analíticos Para La Evaluación De La Calidad Físicoquímica Del Agua. En *Universidad Nacional De Colombia Sede Manizales* (Vol. 53, Número 3).
- Manizales cómo Vamos. (2016) Informe de calidad de vida Manizales 2016.
- Manizales cómo Vamos. (2017). Informe de calidad de Vida Manizales 2017.
- Manizales cómo Vamos. (2018a). Informe de Calidad de vida Manizales 2018. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Manizales cómo Vamos. (2018b). Informe del Estado de la Calidad del Aire en Colombia 2017. En *Archivos de Medicina (Manizales)* (Vol. 39, Número 2). <https://doi.org/10.5209/LAZAROA.9775>
- Manizales cómo Vamos. (2019). Informe de calidad de Vida Manizales 2019. 186.
- Mantovani, L., Tribaudino, M., Solzi, M., Barraco, V., De Munari, E., & Pironi, C. (2018). Magnetic and SEM-EDS analyses of *Tilia cordata* leaves and PM₁₀ filters as a complementary source of information on polluted air: Results from the city of Parma (Northern Italy). *Environmental Pollution*, 239, 777–787. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.055>
- Marina Menéndez, José Ignacio Gil Ibargutxi, Xabier Querol, Andrés Alastuey, M. V. (2003). Análisis de contribución de fuentes en PM₁₀ y PM_{2.5} en un área de fondo urbano con influencia de emisiones industriales (Abanto, Vizcaya). 1–12.
- Martineau, R. J., & Novello, D. P. (2004). Diagnóstico y vigilancia del impacto por vía atmosférica de un complejo refinero en extremadura. 694.
- Martínez, A. (2010). Microanálisis Por Dispersión De Energías De Rayos-X (XEDS). Servicio de Microscopía Electrónica. SCAI. Universidad de Málaga, 1–11.
- Martins, N. R., & Carrilho da Graça, G. (2018). Impact of PM_{2.5} in indoor urban environments: A review. *Sustainable Cities and Society*, 42(May), 259–275. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2018.07.011>
- Megido, L., Suárez Peña, B., Negral, L., Castrillón, L., Suárez, S., Fernández Nava, Y., & Marañón, E. (2016). Relationship between physico-chemical characteristics and potential toxicity of PM₁₀. *Chemosphere*, 162, 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.067>
- Melgarejo, J. C., Proenza, J. A., Galí, S., & Llovet, X. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62(1), 1–23. <https://doi.org/10.18268/BSGM2010v62n1a1>
- Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial. (2010). Política de Prevención y Control de la Contaminación del Aire. 1, 53–59.
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo sostenible. (2017). Resolución 2254 (p. 11).
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo sostenible. (2017). Informe del Estado de la Calidad del Aire en Colombia 2016.

- Ministerio de Ambiente y Desarrollo sostenible. (2018). Informe del Estado de la Calidad del Aire en Colombia 2017 (Vol. 39, Número 2). <https://doi.org/10.5209/LAZAROA.9775>
- Mohammed, G., Karani, G., & Mitchell, D. (2017). Trace Elemental Composition in PM10 and PM2.5 Collected in Cardiff, Wales. *Energy Procedia*, 111(September 2016), 540–547. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.216>
- Narváez Porras, Octavio, & Cano Valle, Fernando. (2004). Cenizas volcánicas: contaminación ambiental. *Revista del instituto nacional de enfermedades respiratorias*, 17(3), 232-238. Recuperado en 22 de noviembre de 2020, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=s0187-75852004000300009&lng=es&tlng=es.
- Newbury, D. E., & Ritchie, N. W. M. (2013). Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? *Scanning*, 35(3), 141–168. <https://doi.org/10.1002/sca.21041>
- OMS. (2005). Actualización mundial 2005.
- Onat, B., Sahin, U. A., & Akyuz, T. (2013). Elemental characterization of PM2.5 and PM1 in dense traffic area in Istanbul, Turkey. En *Atmospheric Pollution Research* (Vol. 4, Número 1, pp. 101–105). <https://doi.org/10.5094/APR.2013.010>
- Ordóñez Aquino, C., & Sánchez Ccoyllo, O. (2017). Characterization of the PM2,5 chemical - morphological in Lima metropolitan with scanning electronic microscopy (SEM) (In Spanish). *Acta Nova*, 8, 397–420.
- Oyarzún G., M. (2010). Contaminación aérea y sus efectos en la salud. *Revista Chilena de Enfermedades Respiratorias*, 26(1), 16–25.
- Perusquia, A. L., Yadira, A., Avitia, C., Ríos, M. D., & Pérez, J. T. (2016). Material particulado y metales pesados en aire en ciudades mexicanas. *CULCyT*, 0(56).
- Ramírez Leal, R., Valle Martínez, M., & Cruz Campas, M. (2014). Chemical and morphological study of particulate matter analysed by SEM-EDS. 4th IMEKO TC19 Symposium on Environmental Instrumentation and Measurements 2013: Protection Environment, Climate Changes and Pollution Control, December, 121–129.
- Ramírez, O., Sánchez de la Campa, A. M., Amato, F., Catacolí, R. A., Rojas, N. Y., & de la Rosa, J. (2018a). Chemical composition and source apportionment of PM10 at an urban background site in a high–altitude Latin American megacity (Bogota, Colombia). *233*, 142–155. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.045>
- Ramírez, O., Sánchez de la Campa, A. M., Amato, F., Catacolí, R. A., Rojas, N. Y., & de la Rosa, J. (2018b). Chemical composition and source apportionment of PM10at an urban background site in a high–altitude Latin American megacity (Bogota, Colombia). *Environmental Pollution*, 233, 142–155. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.045>
- Ramírez, O., Sánchez de la Campa, A. M., Amato, F., Moreno, T., Silva, L. F., & de la Rosa, J. D. (2019). Physicochemical characterization and sources of the thoracic fraction of road dust in a Latin American megacity. *Science of The Total Environment*, 652, 434–446. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.214>
- Ramírez, O., da Boit, K., Blanco, E., & Silva, L. F. O. (2020). Hazardous thoracic and ultrafine particles from road dust in a Caribbean industrial city. *Urban Climate*, 33(April), 100655. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2020.100655>
- Renau-piqueras, J., & Faura, M. (1965). Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. Centro de investigación hospital “La Fé”, 73–92.
- Ruiz, C. F. (2006). Caracterización Del Material Particulado En Las Principales Vías Del Transporte Público Colectivo y Masivo del Centro de Bogotá. Universidad de los Andes, 98.
- Ryou, H. gon, Heo, J., & Kim, S. Y. (2018). Source apportionment of PM10 and PM2.5 air pollution, and possible impacts of study characteristics in South Korea. *Environmental*

- Pollution, 240, 963–972. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.066>
- Sánchez, E., Mejía, F., Vizcaíno, G., & Cipriani-Ávila, I. (2018). Análisis Mineralógico Y Multielemental De La Ceniza Volcánica, Producto De La Erupción Del Cotopaxi En 2015, Por Difracción De Rayos X (Xrd) Y Espectrometría De Masas Con Plasma Acoplado Inductivamente (Icp-MS) Y Sus Posibles Aplicaciones E Impactos Miner. 9–24.
- Sanchis, L., & Aguilera, N. (2016). Caracterización física de las fracciones másicas que constituyen el aerosol atmosférico en la Universidad Miguel Hernández. 2015–2016.
- Satsangi, P. G., & Yadav, S. (2014). Characterization of PM_{2.5} by X-ray diffraction and scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometer: Its relation with different pollution sources. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11(1), 217–232. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0173-0>
- Servicio geológico colombiano (SGC). (23 de octubre de 2018). Boletín semanal de actividad del volcán Nevado del Ruiz. Manizales, Caldas. Dirección de geoamenazas. Recuperado de: <https://www2.sgc.gov.co/bus/Paginas/results.aspx?k=emision%20de%20ceniza>
- Servicio geológico colombiano (SGC). (30 de octubre de 2018). Boletín semanal de actividad del volcán Nevado del Ruiz. Manizales, Caldas. Dirección de geoamenazas. Recuperado de: <https://www2.sgc.gov.co/bus/Paginas/results.aspx?k=emision%20de%20ceniza>
- Servicio geológico colombiano (SGC). (18 de diciembre de 2018). Boletín semanal de actividad del volcán Nevado del Ruiz. Manizales, Caldas. Dirección de geoamenazas. Recuperado de: <https://www2.sgc.gov.co/bus/Paginas/results.aspx?k=emision%20de%20ceniza>
- Servicio Geológico Colombiano, O. V. (2020). El Nuevo Domo de Lava del Volcán Nevado del Ruiz y la Geomorfología Actual del Cráter Arenas 2020. <https://www2.sgc.gov.co/Noticias/Paginas/El-Nuevo-Domo-de-Lava-del-Volcan-Nevado-del-Ruiz-y-la-Geomorfologia-Actual-del-Crater-Arenas-2020.aspx>
- Shahid, I., Kistler, M., Mukhtar, A., Ghauri, B. M., Ramirez-Santa Cruz, C., Bauer, H., & Puxbaum, H. (2016). Chemical characterization and mass closure of PM₁₀ and PM_{2.5} at an urban site in Karachi - Pakistan. *Atmospheric Environment*, 128, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.12.005>
- Singh, V., Biswal, A., Kesarkar, A. P., Mor, S., & Ravindra, K. (2020). High resolution vehicular PM₁₀ emissions over megacity Delhi: Relative contributions of exhaust and non-exhaust sources. *Science of the Total Environment*, 699, 134273. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134273>
- Silva, L. F. O., Milanes, C., Pinto, D., Ramírez, O., & Lima, B. D. (2020). Multiple hazardous elements in nanoparticulate matter from a Caribbean industrialized atmosphere. *Chemosphere*, 239, 124776. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124776>
- Skromulis, A., Breidaks, J., & Teirumnieks, E. (2017). Effect of Atmospheric Pollution on Air Ion Concentration. *Energy Procedia*, 113, 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.04.059>
- Suárez-Peña, B., Negral, L., Castrillón, L., Megido, L., Marañón, E., & Fernández-Nava, Y. (2016). Imaging techniques and scanning electron microscopy as tools for characterizing a Si-based material used in air monitoring applications. *Materials*, 9(2). <https://doi.org/10.3390/ma9020109>
- Suárez, V. D., & Pérez, C. P. (2006). Contaminación por material particulado en Quito y caracterización química de las muestras. *Acta Nova*, 3, 308–322.
- Téllez González, F. (2016). Caracterización química del PM₁₀ en la estación de fondo regional del monte Aitana Trabajo de Fin de Grado. (Trabajo fin de grado), 42.

- Thorsteinsson, T., Jóhannsson, T., Stohl, A., & Kristiansen, N. I. (2012). High levels of particulate matter in Iceland due to direct ash emissions by the Eyjafjallajkull eruption and resuspension of deposited ash. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 117(1), 1–9. <https://doi.org/10.1029/2011JB008756>
- Torres, P., & Caicedo, C. (2015). Las ciudades intermedias con mayor potencial en Colombia Un sistema de identificación. Nota Técnica. Banco Interamericano de Desarrollo, 40.
- UNAM, I. de G. (2018). Calibración de datos de nubes de ceniza para los volcanes Mexicanos.
- Vargas, F. A., & Rojas, N. Y. (2010). Chemical composition and mass closure for airborne particulate matter in Bogotá. *Ingeniería e Investigación*, 30(2), 105–115.
- Valencia Cárdenas, M. C. (2019). Fuentes móviles y estimación de emisiones combustible en la ciudad de Manizales. 1–95.
- Vargas, F. A., & Rojas, N. Y. (2010). Chemical composition and mass closure for airborne particulate matter in Bogotá. *Ingeniería e Investigación*, 30(2), 105–115.
- Vargas, F. A., Rojas, N. Y., Pachon, J. E., & Russell, A. G. (2012). PM10 characterization and source apportionment at two residential areas in Bogota. *Atmospheric Pollution Research*, 3(1), 72–80. <https://doi.org/10.5094/APR.2012.006>
- Velasco Garcia, M. (2015). Evaluación de la concentración y caracterización preliminar del pm10 en la ciudad de Manizales.
- Vélez Upegui, J. J., Valencia Giraldo, M., Londoño Carvajal, A., González Duque, C. M., & Mariscal Moreno, J. P. (2010). Contaminación del aire y lluvia ácida, diagnóstico del fenómeno en la ciudad de Manizales.
- Vélez Upegui, Jorge Julián, Orozco Alzate, M., Duque Méndez, N. D., & Aristizábal Zuluaga, B. H. (2015). Entendimiento de fenómenos ambientales mediante análisis de datos. En Sección de Publicaciones e Imagen. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales (Primera Ed). Sección de Publicaciones e Imagen. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales.
- Wang, J., Hu, Z., Chen, Y., Chen, Z., & Xu, S. (2013). Contamination characteristics and possible sources of PM10 and PM2.5 in different functional areas of Shanghai, China. *Atmospheric Environment*, 68(3663), 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.070>
- WHO, W.H.O. (21 de abril de 2010). Important questions answered on the health effects of volcanic ash. <https://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/pages/news/news/2010/04/important-questions-answered-on-the-health-effects-of-volcanic-ash>.
- WHO, W. H. O. (2013). Health Effects of Particulate Matter. *Journal of the Korean Medical Association*, 50(2), 20. <https://doi.org/10.1097/00002030-200204120-00009>
- WHO, W. H. O. (2016). Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease.
- WHO, W. H. O. (2018). World Health Statistics 2018 (Número 1). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Willis, R. D., Blanchard, F. T., & Connor, T. L. (2002). Guidelines for the Application of SEM / EDX Analytical Techniques to Particulate Matter Samples. *Exposure*, November, 1–3.
- Yue, W., Li, X., Liu, J., Li, Y., Yu, X., Deng, B., Wan, T., Zhang, G., Huang, Y., He, W., Hua, W., Shao, L., Li, W., & Yang, S. (2006). Characterization of PM 2.5 in the ambient air of Shanghai city by analyzing individual particles. *Science of the Total Environment*, 368(2–3), 916–925. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.03.043>
- Zapata Mora, C., Gálvez Serna, A. D., González, C. M., Aristizábal, B. H., & Velasco García, M. (2019). AIRE MANIZALES PERIODO ENERO - JUNIO DE 2019.

- Zwozdziak, A., Gini, M. I., Samek, L., Rogula-Kozłowska, W., Sowka, I., & Eleftheriadis, K. (2017). Implications of the aerosol size distribution modal structure of trace and major elements on human exposure, inhaled dose and relevance to the PM_{2.5} and PM₁₀ metrics in a European pollution hotspot urban area. *Journal of Aerosol Science*, 103(April 2016), 38–52. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2016.10.004>

ANEXOS

Anexo 1. Calendario de toma de muestras.

La Tabla A-1 muestra el calendario empleado durante el periodo de muestreo, donde los días en rojo son aquellos en los que las estaciones realizaron muestreo y los sombreados en gris los escogidos para los análisis de sulfatos y nitratos.

Tabla A-1. Calendario de toma de muestras.

Semana	domingo	lunes	martes	miércoles	jueves	viernes	sábado
Octubre							
1		1	2	3	4	5	6
2	7	8	9	10	11	12	13
3	14	15	16	17	18	19	20
4	21	22	23	24	25	26	27
5	28	29	30	31			
Noviembre							
5					1	2	3
6	4	5	6	7	8	9	10
7	11	12	13	14	15	16	17
8	18	19	20	21	22	23	24
9	25	26	27	28	29	30	
Diciembre							
9							1
10	2	3	4	5	6	7	8
11	9	10	11	12	13	14	15
12	16	17	18	19	20	21	22
13	23	24	25	26	27	28	29
14	30	31					
Enero							
14			1	2	3	4	5
15	6	7	8	9	10	11	12
16	13	14	15	16	17	18	19
17	20	21	22	23	24	25	26
18	27	28	29	30	31		
Febrero							

Semana	domingo	lunes	martes	miércoles	jueves	viernes	sábado
	Octubre						
18						1	2
19	3	4	5	6	7	8	9
20	10	11	12	13	14	15	16
21	17	18	19	20	21	22	23
22	24	25	26	27	28		

Días marcados en rojo: Días de muestreo.

Días sombreados: Días seleccionados

Anexo 2. Curva de calibración sulfatos.

Para la construcción de la curva de calibración de sulfatos se llevaron a cabo los siguientes pasos:

- Se prepararon soluciones estándar de calibración de 0 a 20 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ como se muestra en la Tabla A-2.
- Se extrajeron 50 mL de cada solución patrón y se llevaron a un erlenmeyer de 300 mL, se adicionaron 10 mL de solución tampón A y 0.12 g de cloruro de bario dihidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), se agitaron durante un minuto y se dejaron reposar durante 5 minutos.
- Pasados los 5 minutos se adicionan 2 mL a una celda de vidrio y se lee la absorbancia, colocando agua destilada como cero, usando longitudes de onda de 420 nm.
- Se construyó la Figura A-1 graficando absorbancia contra la concentración de SO_4^{2-} .

Tabla A-2. Datos de absorbancia de los patrones para curva estándar sulfatos.

Concentración [mg/L]	Absorbancia [420 nm]
Blanco	0.007
2	0.008
5	0.025
7	0.039
10	0.067
15	0.112
20	0.161

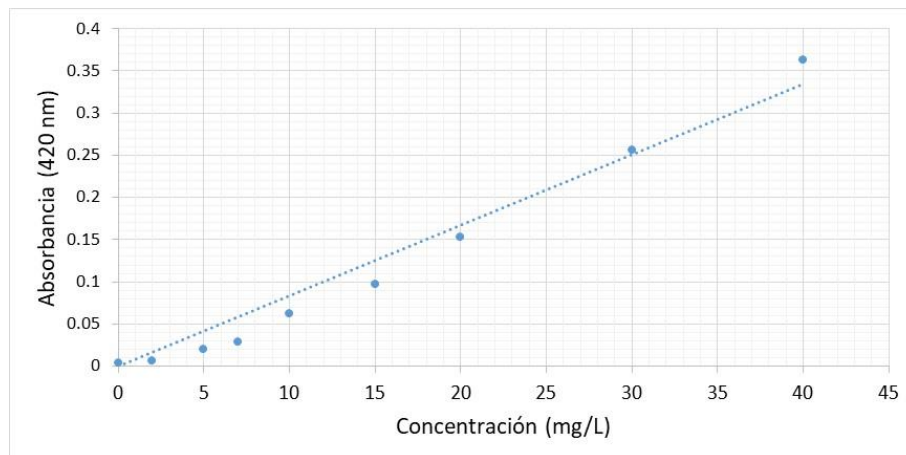


Figura A-1. Curva de calibración sulfatos.

Anexo 3. Curva de calibración Nitratos.

Para la construcción de la curva de calibración de nitratos se llevaron a cabo los siguientes pasos:

- Se preparan soluciones estándar de calibración de 0 a 7 mg NO₃⁻/L como se muestra en la Tabla A-3.
- De cada solución patrón de nitratos se tomaron 50 mL y se transfirieron a un erlenmeyer de 300 mL; se agregó 1 mL de HCl y se agitó durante 1 minuto.
- Pasado el minuto se tomaron 2 mL y se filtraron en una jeringa con un filtro de teflón se pasaron a una celda de cuarzo. Se leyó la absorbancia, colocando agua destilada como cero, usando longitudes de onda de 220 nm para obtener NO₃⁻ y 275 nm para determinar interferencias debido a materia orgánica disuelta.
- Se sustrajo dos veces la absorbancia obtenida a 275 nm de la leída a 220 nm para obtener la absorbancia debido a la NO₃⁻.
- Se construyó la Figura A-2 graficando absorbancia contra la concentración de NO₃⁻.

Tabla A-3. Datos de absorbancia de los patrones para curva estándar nitratos.

Concentración (mg/L)	Abs 220 nm	Abs 275 nm	Abs NO ₃ ⁻
Blanco	0.008	0.000	0.008
0.2	0.078	0.014	0.05
0.4	0.121	0.015	0.091
0.8	0.219	0.015	0.189
1.4	0.317	0.013	0.291
2.4	0.506	0.015	0.476
3.6	0.745	0.014	0.717
5	1.019	0.017	0.985
7	1.359	0.016	1.327

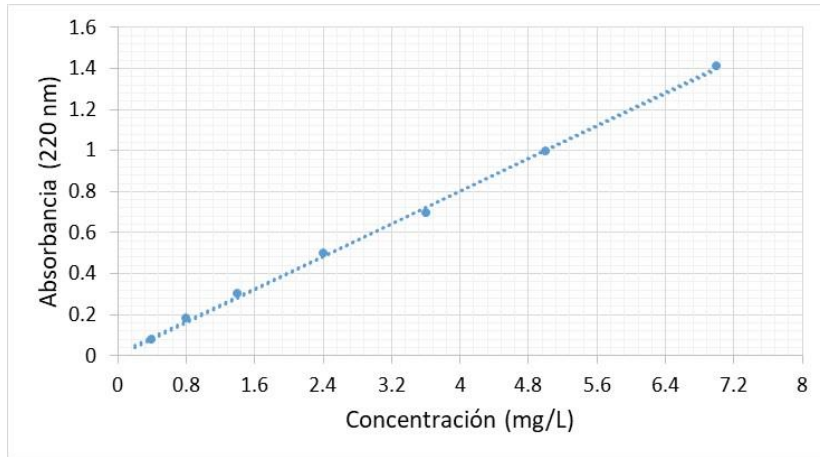


Figura A-2. Curva de calibración nitratos.

Anexo 4. Cálculos para sulfatos y nitratos.

Posterior a obtener la concentración en agua (C_{agua}) de sulfatos y nitratos mediante sus respectivas curvas de calibración se procede a obtener la masa de estos iones (m_{ion}) en el material particulado multiplicando la concentración (mg/L) por el volumen (V) en litros en el cual se diluyó el filtro según el ion, según la ecuación (A-1)

$$m_{ion} = C_{agua} * V \quad (A-1)$$

Después de obtener la masa se divide por volumen de aire muestreado a condiciones estándar (V_{std}), calculado en $V_{std} = Q_{std} * t$ (3-3) **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, lo cual dará la concentración del ion en aire (C_{aire}) en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ecuación (A-2)

$$C_{aire} = 10^3 * \frac{m_{ion}}{V_{std}} \quad (A-2)$$

Anexo 5. Resultados por filtro para sulfatos estación Nubia.

La Tabla A-4 muestra los resultados del cálculo de concentración de sulfatos por filtro para la estación Nubia.

Tabla A-4. Resultados por filtro de la concentración de sulfatos para la estación Nubia.

Filtro	Abs (420 nm)	Conc. (mg/L Agua)	V _{Agua} (L)	Masa (mg)	V _{aire} (m ³)	Conc. (mg/m ³ Aire)	Conc. (µg/m ³ Aire)
PMN178	0.033	3.25	0.4	2.60	1338	0.00194	1.94
PMN181	0.016	1.13	0.4	0.90	1299	0.00069	0.69
PMN185	0.119	14.00	0.4	11.20	1327	0.00844	8.44
PMN187	0.097	11.25	0.4	9.00	1311	0.00686	6.86
PMN189	0.045	4.75	0.4	3.80	1326	0.00287	2.87
PMN190	0.037	3.75	0.4	3.00	1306	0.00230	2.30
PMN192	0.052	5.63	0.4	4.50	1315	0.00342	3.42
PMN195	0.048	5.13	0.4	4.10	1326	0.00309	3.09
PMN198	0.047	5.00	0.4	4.00	1330	0.00301	3.01
PMN200	0.064	7.13	0.4	5.70	1323	0.00431	4.31
PMN203	0.07	7.88	0.4	6.30	1353	0.00466	4.66
PMN204	0.151	18.00	0.4	14.40	1300	0.01108	11.08
PMN206	0.045	4.75	0.4	3.80	1317	0.00289	2.89
PMN208	0.043	4.50	0.4	3.60	1319	0.00273	2.73
PMN209	0.057	6.25	0.4	5.00	1299	0.00385	3.85
PMN212	0.048	5.13	0.4	4.10	1338	0.00306	3.06
PMN214	0.054	5.88	0.4	4.70	1320	0.00356	3.56
PMN217	0.055	6.00	0.4	4.80	1335	0.00360	3.60
PMN218	0.056	6.13	0.4	4.90	1290	0.00380	3.80
PMN222	0.042	4.38	0.4	3.50	1327	0.00264	2.64
PMN224	0.043	4.50	0.4	3.60	1326	0.00271	2.71
PMN227	0.063	7.00	0.4	5.60	1296	0.00432	4.32
PMN228	0.033	3.25	0.4	2.60	1332	0.00195	1.95

Anexo 6. Resultados por filtro para sulfatos estación Palogrande.

La Tabla A-5 muestra los resultados del cálculo de concentración de sulfatos por filtro para la estación Palogrande.

Tabla A-5. Resultados por filtro de la concentración de sulfatos para la estación Palogrande.

Filtro	Abs (420 nm)	Conc. (mg/L Agua)	V _{Agua} (L)	Masa (mg)	V _{aire} (m ³)	Conc. (mg/m ³ Aire)	Conc. (µg/m ³ Aire)
PMP188	0.035	3.50	0.4	2.80	1277	0.00219	2.19
PMP190	0.067	7.50	0.4	6.00	1297	0.00463	4.63
PMP193	0.098	11.38	0.4	9.10	1287	0.00707	7.07
PMP196	0.102	11.88	0.4	9.50	1288	0.00738	7.38
PMP198	0.04	4.13	0.4	3.30	1294	0.00255	2.55
PMP199	0.029	2.75	0.4	2.20	1282	0.00172	1.72
PMP201	0.039	4.00	0.4	3.20	1294	0.00247	2.47
PMP204	0.06	6.63	0.4	5.30	1291	0.00411	4.11
PMP207	0.039	4.00	0.4	3.20	1322	0.00242	2.42
PMP209	0.034	3.38	0.4	2.70	1305	0.00207	2.07
PMP212	0.09	10.38	0.4	8.30	1308	0.00635	6.35
PMP213	0.037	3.75	0.4	3.00	1284	0.00234	2.34
PMP215	0.049	5.25	0.4	4.20	1303	0.00322	3.22
PMP217	0.062	6.88	0.4	5.50	1287	0.00427	4.27
PMP218	0.046	4.88	0.4	3.90	1286	0.00303	3.03
PMP221	0.042	4.38	0.4	3.50	1296	0.00270	2.70
PMP223	0.055	6.00	0.4	4.80	1287	0.00373	3.73
PMP226	0.065	7.25	0.4	5.80	1302	0.00445	4.45
PMP228	0.084	9.63	0.4	7.70	1296	0.00594	5.94
PMP231	0.092	10.63	0.4	8.50	1301	0.00653	6.53
PMP232	0.08	9.13	0.4	7.30	1296	0.00563	5.63
PMP234	0.083	9.50	0.4	7.60	1268	0.00599	5.99
PMP235	0.043	4.50	0.4	3.60	1315	0.00274	2.74

Anexo 7. Resultados por filtro para nitratos estación Nubia.

La Tabla A-6 muestra los resultados del cálculo de concentración de nitratos por filtro para la estación Nubia.

Tabla A-6. Resultados por filtro de la concentración de nitratos para la estación Nubia.

Filtro	Abs (220 nm)	Abs (275 nm)	Abs corregida	Conc. (mg/L Agua)	V _{Agua} (L)	Masa (mg)	V _{aire} (m ³)	Conc. (mg/m ³ Aire)	Conc. (µg/m ³ Aire)
PMN178	0.138	0.081	0.138	0.7110	0.4	0.5688	1338	0.0004	0.4251
PMN181	0.095	0.021	0.053	0.2731	0.4	0.2184	1299	0.0002	0.1682
PMN185	0.150	0.057	0.036	0.1855	0.4	0.1484	1327	0.0001	0.1118
PMN187	0.115	0.034	0.047	0.2421	0.4	0.1937	1311	0.0001	0.1478
PMN189	0.311	0.017	0.277	1.4271	0.4	1.1417	1326	0.0009	0.8610
PMN190	0.314	0.009	0.296	1.5250	0.4	1.2200	1306	0.0009	0.9341
PMN192	0.087	0.030	0.027	0.1391	0.4	0.1113	1315	0.0001	0.0846
PMN195	0.163	0.062	0.039	0.2009	0.4	0.1607	1326	0.0001	0.1212
PMN198	0.119	0.026	0.067	0.3452	0.4	0.2761	1330	0.0002	0.2076
PMN200	0.075	0.015	0.045	0.2318	0.4	0.1855	1323	0.0001	0.1402
PMN203	0.176	0.084	0.176	0.9067	0.4	0.7254	1353	0.0005	0.5361
PMN204	0.135	0.025	0.085	0.4379	0.4	0.3503	1300	0.0003	0.2695
PMN206	0.141	0.029	0.083	0.4276	0.4	0.3421	1317	0.0003	0.2598
PMN208	0.104	0.029	0.046	0.2370	0.4	0.1896	1319	0.0001	0.1437
PMN209	0.131	0.057	0.131	0.6749	0.4	0.5399	1299	0.0004	0.4156
PMN212	0.104	0.024	0.056	0.2885	0.4	0.2308	1338	0.0002	0.1725
PMN214	0.116	0.017	0.082	0.4225	0.4	0.3380	1320	0.0003	0.2560
PMN217	0.142	0.027	0.088	0.4534	0.4	0.3627	1335	0.0003	0.2717
PMN218	0.126	0.019	0.088	0.4534	0.4	0.3627	1290	0.0003	0.2812
PMN222	0.380	0.036	0.308	1.5868	0.4	1.2694	1327	0.0010	0.9566
PMN224	0.310	0.034	0.242	1.2468	0.4	0.9974	1326	0.0008	0.7522
PMN227	0.248	0.044	0.160	0.8243	0.4	0.6595	1296	0.0005	0.5088
PMN228	0.156	0.018	0.120	0.6182	0.4	0.4946	1332	0.0004	0.3713

Anexo 8. Resultado por filtro para nitratos estación Palogrande.

La Tabla A-7 muestra los resultados del cálculo de concentración de nitratos por filtro para la estación Palogrande.

Tabla A-7. Resultados por filtro de la concentración de nitratos para la estación Palogrande.

Filtro	Abs (220 nm)	Abs (275 nm)	Abs corregida	Conc. (mg/L Agua)	V _{Agua} (L)	Masa (mg)	V _{aire} (m ³)	Conc. (mg/m ³ Aire)	Conc. (µg/m ³ Aire)
PMP188	0.218	0.029	0.160	0.8243	0.4	0.6595	1277	0.0005	0.5164
PMP190	0.112	0.021	0.070	0.3606	0.4	0.2885	1297	0.0002	0.2224
PMP193	0.118	0.022	0.074	0.3812	0.4	0.3050	1287	0.0002	0.2370
PMP196	0.151	0.047	0.057	0.2937	0.4	0.2349	1288	0.0002	0.1824
PMP198	0.299	0.009	0.281	1.4477	0.4	1.1582	1294	0.0009	0.8950
PMP199	0.368	0.005	0.358	1.8444	0.4	1.4755	1282	0.0012	1.1510
PMP201	0.115	0.025	0.065	0.3349	0.4	0.2679	1294	0.0002	0.2070
PMP204	0.144	0.023	0.098	0.5049	0.4	0.4039	1291	0.0003	0.3129
PMP207	0.107	0.022	0.063	0.3246	0.4	0.2597	1322	0.0002	0.1964
PMP209	0.077	0.013	0.051	0.2628	0.4	0.2102	1305	0.0002	0.1611
PMP212	0.137	0.018	0.101	0.5204	0.4	0.4163	1308	0.0003	0.3183
PMP213	0.314	0.016	0.282	1.4529	0.4	1.1623	1284	0.0009	0.9052
PMP215	0.207	0.038	0.131	0.6749	0.4	0.5399	1303	0.0004	0.4144
PMP217	0.124	0.007	0.110	0.5667	0.4	0.4534	1287	0.0004	0.3523
PMP218	0.093	0.004	0.085	0.4379	0.4	0.3503	1286	0.0003	0.2724
PMP221	0.280	0.027	0.226	1.1643	0.4	0.9315	1296	0.0007	0.7187
PMP223	0.338	0.043	0.252	1.2983	0.4	1.0386	1287	0.0008	0.8070
PMP226	0.374	0.034	0.306	1.5765	0.4	1.2612	1302	0.0010	0.9687
PMP228	0.272	0.045	0.182	0.9082	0.4	0.7265	1296	0.0006	0.5606
PMP231	0.373	0.076	0.221	1.1028	0.4	0.8822	1301	0.0007	0.6781
PMP232	0.275	0.050	0.175	0.8733	0.4	0.6986	1296	0.0005	0.5390
PMP234	0.367	0.063	0.241	1.2026	0.4	0.9621	1268	0.0008	0.7587
PMP235	0.222	0.036	0.150	0.7485	0.4	0.5988	1315	0.0005	0.4554

Anexo 9. Estadística descriptiva mensual para el año 2016.

La Tabla A-8 muestra los resultados del análisis estadístico descriptivo para el año 2016.

Tabla A-8. Estadística descriptiva mensual para PM₁₀ en µg/m³ durante el año 2016.

Mes	Ene.	Feb.	Mar.	Abr.	May.	Jun.	Jul.	Ago.	Sep.	Oct.	Nov.	Dic.
Liceo												
Media	47	44	45	37	32	35	32	26	29	33	40	44
Mediana	47	45	44	36	32	33	30	27	28	32	39	50
Desv. est.	5	7	6	7	6	18	7	8	8	9	12	10
Mínimo	41	34	38	30	22	16	22	13	17	23	26	32
Máximo	52	54	56	49	39	77	46	35	43	50	62	50
Número de datos	5	7	6	7	8	8	8	7	8	8	6	3
Milán												
Media	39	47	41		32	30	28	30	24	26	32	29
Mediana	43	40	40		32	29	30	30	25	23	31	30
Desv. est.	9	16	7		3	6	6	5	6	7	10	5
Mínimo	25	35	34		27	22	17	24	14	18	18	18
Máximo	49	88	50		35	40	34	36	32	35	44	34
Número de datos	7	9	4		8	8	7	7	9	9	5	8
Nubia												
Media	19	32	27	25	22	24	18	24	24			
Mediana	19	32	27	26	23	23	19	21	22			
Desv. est.	3	4	8	5	5	7	5	5	7			
Mínimo	17	29	19	18	12	15	11	18	18			
Máximo	21	35	40	32	29	37	27	33	34			
Número de datos	2	2	5	7	8	7	6	7	4			
Palogrande												
Media				29	19	25	22	25	22			
Mediana				29	20	26	25	25	19			
Desv. est.				4	6	4	7	4	7			
Mínimo				26	12	18	12	19	15			
Máximo				31	29	29	30	30	34			
Número de datos				2	7	8	8	8	6			
Gobernación												
Media	17	21	41	31	24	24	16	18	17			
Mediana	15	22	41	25	23	20	15	21	17			
Desv. est.	9	7	15	17	12	18	5	6	4			
Mínimo	8	10	25	13	8	12	10	10	14			
Máximo	33	30	67	54	44	75	21	25	20			
Número de datos	9	7	8	10	9	11	5	9	2			

Anexo 10. Estadística descriptiva mensual para el año 2017.

La Tabla A-9 muestra los resultados del análisis estadístico descriptivo para el año 2017.

Tabla A-9. Estadística descriptiva mensual para PM₁₀ en µg/m³ durante el año 2017.

Mes	Ene.	Feb.	Mar.	Abr.	May.	Jun.	Jul.	Ago.	Sep.	Oct.	Nov.	Dic.
Liceo												
Media	30	40	40	32	31	29	34	33	36	34	35	33
Mediana	27	40	41	35	31	32	35	33	40	36	36	34
Desv. est.	9	8	13	8	10	10	7	10	8	10	10	8
Mínimo	23	26	23	19	18	18	24	20	22	16	18	17
Máximo	44	53	59	37	47	41	44	45	45	46	50	46
Número de datos	4	9	7	5	8	5	9	10	10	10	10	10
Milán												
Media	31	38	34		30	30	34	35	32	27	26	22
Mediana	27	34	39		30	30	34	35	33	26	26	21
Desv. est.	12	10	16		8	6	7	4	7	6	5	6
Mínimo	21	26	13		19	23	24	28	21	16	16	16
Máximo	45	54	54		45	39	50	39	40	39	31	34
Número de datos	3	9	5		10	10	11	8	10	10	10	10
Nubia												
Media		22	17	25	21	24	21	21	23	24	20	19
Mediana		25	13	23	22	23	20	19	21	25	22	22
Desv. est.		8	6	10	5	6	4	7	5	6	5	7
Mínimo		10	13	13	11	17	18	13	18	14	10	7
Máximo		29	21	40	27	32	30	40	30	34	25	27
Número de datos		5	2	8	8	9	11	10	9	10	10	9
Palogrande												
Media		29	16	24	20	23	20	20	21	20	21	19
Mediana		32	16	23	20	22	19	23	21	20	20	21
Desv. est.		9	4	9	4	7	5	7	3	6	4	7
Mínimo		16	12	11	13	13	16	13	15	11	17	10
Máximo		40	21	35	25	33	30	32	26	30	27	28
Número de datos		5	4	8	9	9	7	10	10	10	6	10
Gobernación												
Media			22	24	21	26	31	29	24	30	31	26
Mediana			23	25	21	25	33	27	23	32	30	26
Desv. est.			3	6	4	6	5	8	4	6	10	11
Mínimo			17	13	16	19	22	17	17	14	17	12

Máximo			26	30	29	36	36	38	30	36	49	41
Número de datos			6	6	9	10	9	8	10	10	8	9

Anexo 11. Estadística descriptiva mensual para el periodo de muestreo.

La Tabla A-10 muestra los resultados del análisis estadístico descriptivo para el periodo de muestreo.

Tabla A-10. Estadística descriptiva mensual para para PM₁₀ y PM_{2.5} (Estación Gobernación) en µg/m³ durante el periodo de muestreo.

Mes	Octubre	Noviembre	Diciembre	Enero	Febrero
Liceo					
Media	28	28	30	30	33
Mediana	29	29	32	31	37
Desv. est.	9	5	7	7	9
Mínimo	15	17	18	18	17
Máximo	42	34	38	40	41
Número de datos	9	9	10	9	8
Milán					
Media	25	28	28	28	32
Mediana	25	28	29	30	35
Desv. est.	7	5	9	8	9
Mínimo	14	17	15	17	14
Máximo	33	36	45	40	45
Número de datos	10	10	10	11	9
Nubia					
Media	19	17	18	19	25
Mediana	18	18	19	20	23
Desv. est.	4	3	5	6	7
Mínimo	12	10	9	9	15
Máximo	27	23	24	28	35
Número de datos	10	10	10	11	9
Palogrande					
Media	19	13	17	19	24
Mediana	19	13	17	20	22
Desv. est.	5	2	5	5	7
Mínimo	12	10	7	11	14
Máximo	28	16	22	25	33
Número de datos	10	10	10	11	9
Gobernación PM ₁₀					
Media	18	19	23	22	20
Mediana	18	18	26	22	20
Desv. est.	5	3	5	5	4

Mínimo	10	16	17	12	13
Máximo	27	25	29	28	29
Número de datos	10	8	10	10	9
Gobernación PM _{2.5}					
Media	13	12	14	13	13
Mediana	12	12	15	13	13
Desv. est.	4	3	5	5	3
Mínimo	7	8	5	7	8
Máximo	19	16	21	20	18
Número de datos	10	8	10	10	9

Anexo 12. Calendario de eventos volcánicos durante el periodo de muestreo.

La Tabla A-11 muestra los eventos volcánicos durante el periodo de muestreo, se muestran los eventos cercanos a fechas de filtros seleccionados y que pueden incidir en la composición del PM.

Tabla A-11. Eventos volcánicos.

Fecha	Evento	Observaciones
06/10/2018	Emisión de ceniza volcánicas (altura de la columna 1800 m)	El filtro del 9 de octubre fue seleccionado para análisis.
26/10/2018	Emisión de ceniza volcánicas (altura de la columna 1500 m)	El filtro del 27 de octubre fue seleccionada para análisis.
31/10/2018	Emisión de ceniza volcánicas (altura de la columna 1650 m)	El filtro del 02 de noviembre fue seleccionado para análisis.
09/11/2018	Emisión de ceniza volcánicas (altura de la columna 1600 m)	El filtro del 11 de noviembre fue seleccionado para análisis.
14/12/2018	Emisión de ceniza volcánicas (altura de la columna 1700 m)	Este día se seleccionó el filtro para análisis, además del filtro del 17 de diciembre.
08/01/2019	Emisión de ceniza volcánicas (altura de la columna 1900 m)	El filtro del 10 de enero fue seleccionado para análisis.
16/01/2019	Emisión de ceniza volcánicas (altura de la columna 800 m)	Este día se seleccionó el filtro para análisis.
27/01/2019	Emisión de ceniza volcánicas (altura de la columna 800 m)	El filtro del 28 de enero fue seleccionado para análisis.
6/02/2019	Emisión de ceniza volcánicas (altura de la columna 1500 m)	El filtro del sábado 9 de febrero fue seleccionado para análisis.