

Características químicas y ópticas del material PM_{2.5} y del carbono orgánico soluble en agua (WSOC) colectado en una zona del Área Metropolitana de Monterrey

Lucy T. González^{1*}, F. E. Longoria-Rodríguez², Karim Acuña Askar³, J. M. Alfaro-Barbosa⁴, Boris Kharisov⁴, Alberto Mendoza¹

¹Tecnologico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Ave. Eugenio Garza Sada 2501 Sur, Monterrey, N.L., México. C.P. 64890.

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV-Mty), Unidad Monterrey, Alianza Norte 202, Apodaca, N.L. México. C.P. 66628.

³Universidad Autónoma de Nuevo León, Laboratorio de Biorremediación Ambiental, Facultad de Medicina, C.P. 64460 Monterrey, N.L., México

⁴ Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Código Postal 64570, Monterrey, N.L.

*email: lucy.gonzalez@tec.mx

Recibido 30 octubre 2022, Aceptado 30 noviembre 2022

Resumen

En este trabajo se reporta la composición química y las propiedades ópticas de las partículas finas (PM_{2.5}) y el carbono orgánico soluble en agua (WSOC) de estas partículas. Las muestras se colectaron en un sitio urbano del Área Metropolitana de Monterrey en México durante el invierno 2020 y se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (ATRFTIR), espectroscopía de reflectancia difusa de infrarrojo cercano ultravioleta-visible (UV-Vis-NIR-DRS), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). La concentración promedio de PM_{2.5} en San Bernabé sobrepasó el límite de la NOM-025-SSA1-2014, lo cual representa un riesgo potencial a la salud de la población expuesta. Los análisis ATR-FTIR permitieron la identificación de iones inorgánicos (por ejemplo, CO₃²⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻), grupos funcionales orgánicos [por ejemplo, carbonilos (C=O), hidroxilo orgánico (C-OH), ácido carboxílico (COOH)] e hidrocarburos alifáticos aromáticos e insaturados. Los resultados obtenidos por XPS revelaron la presencia de especies químicas orgánicas e inorgánicas en PM_{2.5}. Los espectros de reflectancia difusa proporcionaron las bandas de absorción en la región UV para CaSO₄, CaCO₃ y aluminosilicatos. Los valores del coeficiente de absorción a 365 nm (Abs₃₆₅) y del exponente de absorción de Ångström (AAE) obtenidos para los extractos acuosos sugieren que muchos de los compuestos orgánicos solubles en agua correspondían a cromóforos de carbono marrón (BrC). Los valores del MAE₃₆₅ hallados en esta investigación fueron más bajos que los reportados en ciudades altamente contaminadas.

Palabras claves: PM_{2.5}, XPS, carbono orgánico soluble en agua (WSOC), México.

Abstract

In this work, the chemical composition and optical properties of fine particles (PM_{2.5}) and the water-soluble organic carbon (WSOC) of these particles are reported. The samples were collected at an urban site in the Monterrey Metropolitan Area in Mexico during the winter of 2020 and were characterized by attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), near-infrared ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis-NIR-DRS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The average concentration of PM_{2.5} in San Bernabé exceeded the limit of NOM-025-SSA1-2014, which represents a potential risk to the health of the exposed population. ATR-FTIR analyzes allowed the identification of inorganic ions (for example, CO₃²⁻, SO₄²⁻ and NO₃⁻), organic functional groups [for example, carbonyls (C=O), organic hydroxyl (C-OH), carboxylic acid (COOH)] and aliphatic aromatic and unsaturated hydrocarbons. The results obtained by XPS revealed the presence of organic and inorganic chemical species in PM_{2.5}. Diffuse reflectance spectra provided the absorption bands in the UV region for CaSO₄, CaCO₃ and aluminosilicates. The values of the absorption coefficient at 365 nm (Abs₃₆₅) and the Ångström absorption exponent (AAE) obtained for the aqueous extracts suggest that many of the organic compounds soluble in water corresponded to brown carbon

chromophores (BrC). The MAE₃₆₅ values found in this investigation were lower than those reported in highly polluted cities.

1. Introducción

Actualmente, el Área Metropolitana de Monterrey (AMM) está considerada como la ciudad más contaminada de México y una de las más contaminadas en Latinoamérica debido, principalmente, a la alta actividad industrial y al intenso tráfico vehicular que se registra en la zona [1]. Entre los contaminantes de la atmósfera, el material particulado menor a 2.5 micras (PM_{2.5}) ha sido el más ampliamente estudiado debido a los efectos adversos que causa a la salud de los seres humanos y a los ecosistemas. Además, este contaminante tiene efectos importantes en el cambio climático, ya que sus componentes pueden dispersar y absorber la luz y la radiación infrarroja, alterando así el equilibrio radiativo de la atmósfera [2].

Es bien conocido que la composición del PM_{2.5} depende de la región; en ciudades altamente industrializadas se compone por sulfatos, nitratos, material de la corteza terrestre, residuos metálicos y material carbonoso (carbono orgánico y carbono elemental). El carbono elemental (EC) es el principal componente del material carbonoso que absorbe radiación en el rango del visible al infrarrojo cercano; sin embargo, estudios recientes indican que una cierta fracción del carbono orgánico (OC), a menudo llamado "carbono marrón (BrC)" también puede absorber radiación de manera significativa en el rango UV y en la región visible a longitudes de onda más cortas [3]. Algunos autores han clasificado el OC según su solubilidad, como soluble en agua (WSOC) e insoluble en agua (WIOC), [4]. El analizar las propiedades ópticas que presentan ambas fracciones ha permitido identificar sus posibles fuentes de emisión y así brindar estrategias útiles para su emisión controlada. Recientemente, diversos investigadores a nivel mundial han caracterizado las propiedades ópticas de PM_{2.5} y su fracción soluble en agua aplicando las técnicas FTIR, UV-Vis, espectroscopía de fluorescencia [5]. En el AMM la información que se tiene sobre la composición química del PM_{2.5} es muy limitada [6-8], en particular, las propiedades ópticas del PM_{2.5} ha sido poco investigadas y específicamente, las características químicas y ópticas del WSOC no han sido reportadas en México. En base a lo anterior, el objetivo del presente estudio fue estudiar tanto la composición química como las propiedades ópticas de PM_{2.5} colectado en un área urbana del AMM mediante el uso de las siguientes técnicas analíticas: FTIR-ATR, UV-VIS-DRS y XPS.

2. Metodología

2.1. Muestreo de material particulado

El muestreo se realizó en el área urbana de San Bernabé, específicamente en la estación del Sistema Integral de Monitoreo Ambiental (SIMA, 25° 45' 24.86" N, 100° 21' 56.95" O, 551 m.s.n.m.). Este sitio está a favor del viento proveniente de fuentes industriales del AMM y está rodeado de un área altamente poblada. Las muestras se colectaron semanalmente durante el invierno del 2020 (enero-marzo 2020) de acuerdo con el Método IO-2.1 USEPA [9]. Se utilizó un muestreador de alto volumen (HiVol 3000 Ecotech) y filtros de fibra de vidrio (EPM 2000 of 8" × 10"); ambos calibrados y condicionados según el método mencionado. Los parámetros meteorológicos promedios registrados durante todo el período fueron: humedad relativa 59.5 ± 20.6 %, radiación solar 145.4 ± 222.8 W/m², temperatura 21.1 ± 6.3 °C y velocidad del viento de 8.6 ± 4.7 KMPH.

2.2. Análisis de grupos funcionales mediante la técnica ATR-FTIR

Se identificaron los grupos funcionales por Espectrometría Infrarroja de Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR) usando un espectrofotómetro Nicolet omnic iS50 de Thermo Fisher Scientific y un accesorio ATR Smart Orbit. Todos los espectros se registraron con resolución de 4 cm⁻¹ en un rango de 4000 a 400 cm⁻¹, posicionando el filtro boca abajo sobre el cristal de ATR y aplicando presión. La corrección de fondo se efectuó restando el espectro de absorción del filtro con muestra menos el espectro de filtro. Los resultados fueron procesados con el software SpectraGryph 1.2 Spectroscopy.

2.3. Absorción UV-Vis de PM_{2.5}

Análisis de PM_{2.5} por UV-Vis-NIR-DRS

Se caracterizaron las muestras de PM_{2.5} mediante la técnica de Espectroscopía de Reflectancia Difusa en Ultravioleta-Visible e Infrarrojo Cercano (UV-Vis-NIR-DRS). La medición se realizó directamente en el filtro, posicionando un área de 0.3 cm² en un espectrómetro Agilent Modelo Cary 5000 con una esfera de integración externa DRA 2500. Antes de cada medición, se corrigió la línea base a 0% y 100% transmitancia. El análisis se llevó a cabo en un rango de 200 a 2500 nm con una resolución de 2 nm.

Análisis de la fracción WSOC por UV-Vis

La extracción del WSOC se realizó colocando el 10% del área de cada filtro en un vaso con 30 mL de agua ultra-

pura Milli-Q (Merck Millipore, Burlington, MA, USA) el cual se colocó en un baño de ultrasonido durante 15 min. El procedimiento se repitió dos veces. Los extractos se filtraron usando un filtro de jeringa con tamaño de poro de 0.22 μm (de Tisch Scientific). Se vertieron aproximadamente 3 mL de la solución en una cubeta de cuarzo de 1 cm, y se escaneó de 200 a 800 nm (con incrementos de 1 nm) en el espectrómetro UV-Vis-NIR. El agua Milli-Q se usó como blanco y línea base.

El coeficiente de absorción de luz (Abs_{λ} , $\text{M}\cdot\text{m}^{-1}$) se determinó según la siguiente ecuación [10]:

$$Abs_{\lambda} = (A_{\lambda} - A_{700}) \frac{VI}{V_a \times L} \times \ln(10)$$

donde A_{λ} and A_{700} corresponden con la absorción de los extractos a las longitudes de onda de λ y 700 nm, respectivamente. VI representa el volumen de solvente que la muestra remueve del filtro, V_a es el volumen del aire, y L es la longitud del camino óptico (1 cm). En este estudio, el coeficiente de absorción de luz a 365 nm (Abs_{365}), se usó como indicador de BrC [11,12]. Además, se evaluó el coeficiente de absorción de masa a 365 nm (MAE_{365} , $\text{m}^2\text{g}^{-1}\text{C}$), el cual describe la habilidad de absorción de diferentes cromóforos, según la siguiente ecuación (Chen et al., 2018):

$$MAE_{365} = \frac{Abs_{365}}{C_{WSOC}}$$

donde C_{WSOC} representa la concentración de WSOC en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Por otro lado, la dependencia de la longitud de onda y la absorción de luz de los extractos acuosos se investigaron con el exponente de absorción de Ångström (AAE), usando la siguiente ecuación [13]:

$$AAE = \frac{\ln(Abs_{\lambda 2}) - \ln(Abs_{\lambda 1})}{\ln(\lambda 2) - \ln(\lambda 1)}$$

2.4 Caracterización de PM_{2.5} por XPS

Análisis de la composición superficial de PM_{2.5} por XPS

La composición química a nivel superficial de las partículas PM_{2.5} se determinó aplicando la técnica de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Para este propósito, se usó un espectrómetro Thermo Scientific Escalab 250Xi con detector de seis canales y una fuente monocromática Al ($K\alpha$ 1486.68 eV). Se analizó una porción de cada uno de los filtros (parte central, 1 cm^2), la cual se colocó en un portamuestras de acero, utilizando una cinta de carbón. Las mediciones se realizaron en un rango de 1100 eV con una resolución de 1 eV por paso, 100 ms, y 150 eV como energía de paso. Para las especies químicas de interés, se colectaron espectros de alta resolución con 0.1 eV por paso y 20 eV como energía de paso. La asignación de las bandas se

realizó con datos de la literatura y del National Institute of Standards and Technology (NIST).

3. Resultados

3.1 Concentración de las partículas PM_{2.5} en San Bernabé

La concentración diaria promedio de PM_{2.5} fue de $25.04 \pm 3.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$. El límite máximo permisible en México para concentraciones diarias promedio es de $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NOM-025-SSA1-2014 [14], por lo que este estudio revela una mala calidad del aire en la zona de San Bernabé en la época de invierno. La alta concentración de PM_{2.5} se podría atribuir a la combinación de varios factores como son el mayor consumo de energía tanto a nivel industrial como residencial (debido al uso de la calefacción), así como al mayor consumo de combustibles fósiles y a los cambios en las condiciones meteorológicas. En invierno la velocidad del viento fue notablemente baja, y se registraron pocas precipitaciones, lo cual, aunado al efecto de la inversión térmica, favoreció el estancamiento de partículas en el aire ambiente.

3.2. Propiedades ópticas y caracterización de PM_{2.5}

3.2.1. Identificación de grupos funcionales por FTIR-ATR.

En la Figura 1, se muestran los espectros obtenidos para las muestras de PM_{2.5}. Se registraron bandas de absorción entre 612 y 615 cm^{-1} , además de bandas entre 1080 y 1135 cm^{-1} . Estas pueden ser atribuidas a la presencia de iones SO_4^{2-} [15,16]. Es probable que estos iones provengan de CaSO_4 , cuyo origen es secundario, ya que el CaSO_4 en las partículas está asociado a reacciones fotoquímicas que suceden en la atmósfera [17]. Es importante mencionar que el CaSO_4 posee un efecto radiativo negativo, es decir, causa un enfriamiento en la atmósfera, con lo cual altera el equilibrio de temperatura de la tropósfera [18]. Por otro parte, en la mayoría de las muestras se observaron señales propias del ion CO_3^{2-} tales como la banda ancha en 1412 cm^{-1} y el pico en 872 cm^{-1} [19]. Se ha comprobado que el CO_3^{2-} afecta el clima directamente puesto que puede dispersar y absorber radiación (solar y terrestre), afectando el albedo y la vida útil de las nubes. Asimismo, se observaron señales débiles (traslapadas con las de CO_3^{2-}) entre 1320-1330 y 820-830 cm^{-1} en algunas muestras, las cuales sugieren la presencia de iones NO_3^- . También se encontraron señales entre 1000-1044 cm^{-1} y 800 cm^{-1} , que corresponden con las vibraciones de estiramiento asimétrico y de flexión de enlaces O-Si-O, respectivamente [16]. Asimismo, el pico en 900-920 cm^{-1} , asociado a las vibraciones Al-(OH) de aluminosilicatos [20], en ocasiones estuvo traslapado con las bandas de carbonato a 877 cm^{-1} .

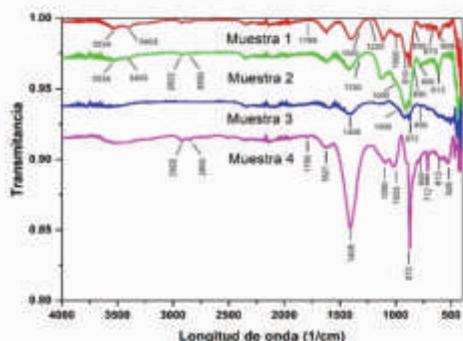


Figura 1. Espectro ATR-FTIR de muestras de PM_{2.5} seleccionadas, colectadas en filtros de fibra de vidrio.

La banda en 3400 cm⁻¹ se puede relacionar con la presencia de agua, o también con compuestos hidroxilados (alcoholes, polioles de fuentes biogénicas y combustión de biomasa). Además de esta señal, la banda entre 1617 y 1640 cm⁻¹ confirma la presencia de agua en las muestras. En la Figura 1, se puede observar banda ancha en 1617-1640 cm⁻¹, el cual indica un traslape de grupos funcionales como aromáticos C=C o enlaces C=O. Algunos autores lo atribuyen también a organonitratos, amidas aromáticas y aminas orgánicas [19]. Por otro parte, la banda ancha en 3534-3560 cm⁻¹ puede atribuirse a las vibraciones O-H presentes en alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos [21]. De hecho, la señal débil en 1798-1800 cm⁻¹, ha sido asociada al grupo C=O de ácidos carboxílicos [19]. Por último, se observaron picos a 2920 y 2850 cm⁻¹, que pueden ser asociados con los enlaces CH₂.

3.2.2 Determinación de la composición elemental de la superficie de PM_{2.5} por XPS

En la Tabla 2, se muestra la composición elemental de la superficie de las muestras de PM_{2.5}. Los elementos en mayor proporción a nivel superficial fueron C, O, y Si, y en menor proporción se detectaron los elementos S, N, Ca, Mg, Cl. El alto porcentaje de carbono en las partículas está relacionado con el alto consumo de combustibles fósiles en la industria y en la calefacción residencial, así como el alto tráfico vehicular. Además, se realizó la especiación de las señales de C y S mediante la deconvolución de las bandas como se muestra en la Figura 2. Para C_{1s} (280-295 eV), se encontraron ocho estados de carbono oxidado en ambas estaciones: alifático (C-C, 285 eV), aromático (C=C, 284.7 eV), carbono elemental (284 eV), carbonilo (C=O, 288 eV), carburos (283.6 eV), carboxílicos (O-C=O, 289 eV), carbonatos (289.5 eV), y éter/alcohol (C-O, 296.5 eV). Estos grupos han sido reportados en el material particulado por otros autores [22]. Como se observa en la Tabla 3, los hidrocarburos aromáticos fueron los

principales contribuyentes a la señal C_{1s}, seguidos por EC e hidrocarburos alifáticos. Esto demuestra que la mayoría del carbono en la superficie de PM_{2.5} es de naturaleza orgánica y puede atribuirse a la quema de combustibles fósiles. En relación a la señal del S_{2p}, se identificaron dos contribuyentes a la señal total, uno a 168.4 eV asociado a los sulfatos y otro 172.3 eV atribuido a azufre orgánico. Los altos porcentajes de sulfatos (80%) en las partículas se puede atribuir a la alta humedad relativa y baja velocidad del viento que predominaron en los meses fríos.

Tabla 2. Composición elemental de la superficie de PM_{2.5} colectado en invierno por XPS.

Invierno									
Elemento (% Atómico)									
C1s	O1s	S2p	N1s	Ca2p	Na1s	Zn2p	Cl2p	Si2p	Mg1s
47.25	34.44	2.26	1.23	0.92	3.79	0.58	0.02	9.13	0.38
37.36	39.35	4.35	1.63	0.99	2.40	0.33	0.37	12.64	0.58
28.43	41.99	4.19	0.66	0.59	6.82	0.29	0.52	15.56	0.94
48.59	32.95	2.10	2.20	2.16	2.72	0.57	0.56	7.66	0.47
46.04	33.76	3.51	2.15	1.48	2.37	0.67	0.72	8.76	0.55
27.12	42.86	4.23	0.92	1.31	5.55	0.30	0.56	15.90	1.25
33.00	40.08	4.05	1.01	0.97	5.55	0.55	0.26	13.64	0.89
42.20	36.17	2.57	2.05	1.38	4.17	0.47	0.37	10.07	0.54

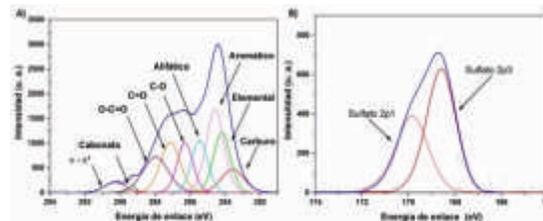


Figura 2. Deconvolución de los espectros de alta definición en la región de las señales (a) C_{1s} y (b) S_{2p}, de PM_{2.5}.

Tabla 3. Porcentaje atómico para los contribuyentes a la señal del C_{1s} y S_{2p}.

Elemento [% Atómico]	Muestra								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
C _{1s}	Carburo	0.1	6.2	7.9	13.4	14.2	0.1	14.0	0.1
	Elemental	13.7	21.9	14.7	20.1	21.6	24.8	29.8	22.3
	Aromático	23.7	19.7	24.8	10.3	14.5	22.6	22.1	35.5
	Alifático C-H	20.6	16.3	12.4	16.7	13.3	23.1	15.3	14.7
	C-O	17.4	14.2	11.5	12.5	13.6	19.7	8.9	7.9
	C=O	17.0	14.2	14.7	13.5	15.1	5.0	6.2	16.3
	O-C-O	5.7	2.0	13.4	8.3	4.8	3.1	2.5	3.0
	Carbonato	1.9	5.5	0.8	5.3	2.9	1.6	1.3	0.2
S _{2p}	Sulfato	80.0	74.7	57.4	72.1	92.8	56.2	58.2	55.7
	Azufre Orgánico	20.0	25.3	42.6	27.9	7.2	43.8	41.8	44.3

3.2.3. Espectroscopía Ultravioleta-Visible por Reflectancia Difusa (UV-Vis-DRS)

La técnica de DRS es una metodología ampliamente utilizada para caracterizar de forma cualitativa y cuantitativa los materiales sólidos. En muestras ambientales, se ha reportado mayormente su uso en el análisis de minerales en suelos [23]. En la Figura 3a se puede notar una atenuación de la señal en la región visible (400-800 nm) en todos los espectros; esto indica la existencia de grupos cromóforos de material carbonáceo en el PM_{2.5} examinado. Los espectros se convirtieron usando la función Kubelka-Munk y se obtuvo la segunda derivada siguiendo el proceso de Torrent y Barrón (2015) [23], obteniendo los resultados de la Figura 3b. En tres muestras de invierno se observó una banda de absorción a 250 nm que puede relacionarse con la presencia de CaSO₄, cuya banda de absorción está en 250-350 nm [24]. Asimismo, se encontró una banda de absorción entre 220 y 230 nm, que corresponde con la energía de banda prohibida del CaCO₃ [25], y otras adicionales alrededor de 330 nm que se pueden relacionar con las transiciones electrónicas de los aluminosilicatos [26]. Todos estos resultados concuerdan con los obtenidos por FTIR y XPS.

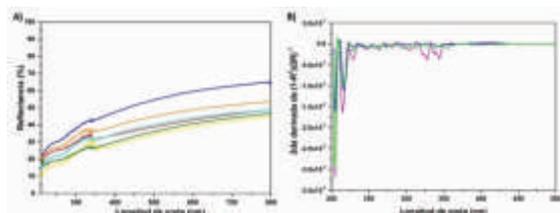


Figura 3. (A) Espectros por UV-Vis-DRS de PM_{2.5}, (B) segunda derivada de la función Kubelka–Munk.

Absorción UV-Vis de la fracción WSOC

La Figura 4a muestra la variación del coeficiente de absorción (Abs) respecto a la longitud de onda. Las intensidades de absorción disminuyeron notablemente a longitudes de onda largas, lo cual indica una alta dependencia con la longitud de onda, característico del BrC. Esto se confirmó dados los altos valores de correlación obtenidos para invierno, $r=0.89$, (Figura 4b), los cuales indican que muchos de los compuestos orgánicos solubles en agua corresponden a cromóforos de BrC. Por su parte, el Abs₃₆₅ promedio (relacionado con el coeficiente de absorción del BrC), fue de $1.5 + 0.49 \text{ Mm}^{-1}$. Estos valores fueron comparables a los informados por Liu et al. (2018) [27] para muestras obtenidas en la ciudad de Guangzhou, China, y por Liu et al. (2013) [28] en Atlanta, Estados Unidos. Sin embargo, nuestros valores fueron inferiores a los informados por

Satish et al. (2017) [29] para muestras obtenidas de las ciudades de Indo-Gangeti Plain, India.

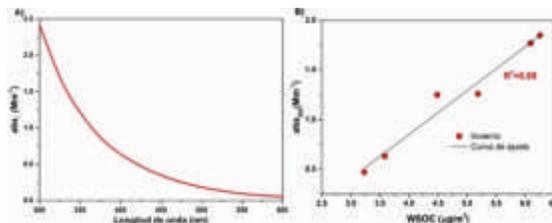


Figura 4. (A) Espectros de absorción promedio de la fracción de carbono orgánico soluble en agua (WSOC) (B) Gráfico de dispersión de Abs₃₆₅ en función de WSOC.

El valor promedio del MAE₃₆₅ fue de $0.23 \pm 0.05 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, indicando una relativa alta absorción del BrC en los meses fríos. Los valores MAE₃₆₅ observados fueron más bajos que los informados para ciudades con índices de contaminación más altos, como Beijing, China [30], Xi'an, China [31] y Nueva Delhi, India [32]. Además, nuestros valores se acercaron más a los valores informados para Seúl, Corea [33] y Atlanta, Estados Unidos [34]. En cuanto al exponente de absorción de Ångström (AAE), su valor promedio fue 6.3 ± 0.78 . De acuerdo con la literatura, un valor AAE mayor a 1 es atribuido a recubrimientos de BC o una mezcla de BrC con BC [35]; mientras que valores entre 5 y 9 revelan la predominancia de BrC en el aerosol. Los altos valores de AAE y la buena correlación entre el Abs₃₆₅ y la concentración de WSOC; evidencian la significativa contribución de los cromóforos de BrC a la fracción WSOC [31].

4. Conclusiones

En este estudio se determinaron las propiedades ópticas y composición química de PM_{2.5} y su fracción soluble en agua (WSOC). La concentración de PM_{2.5} en San Bernabé sobrepasó los límites de la NOM-025-SSA1-2014, por lo que representa un riesgo potencial a la salud. La presencia de especies inorgánicas como CaCO₃, CaSO₄, SiO₂ y aluminosilicatos fueron identificadas por ATR-FTIR y XPS. El alto porcentaje de CaSO₄ encontrado en invierno se puede atribuir a la alta humedad relativa y baja velocidad del viento.

Asimismo, la fracción WSOC presentó una fuerte dependencia de la longitud de onda entre 300 y 600 nm. Los parámetros ópticos (Abs₃₆₅ and AAE) y las altas correlaciones entre Abs₃₆₅ y WSOC demostraron una alta proporción de cromóforos de BrC. Los valores del MAE₃₆₅ hallados en esta investigación fueron más bajos que los reportados en ciudades altamente contaminadas como Beijing y Nueva Delhi. Por su parte, los contribuyentes principales a la señal C_{1s} por XPS fueron los hidrocarburos aromáticos, seguidos del EC y los alifáticos, demostrando que en la superficie el carbono que predomina es de naturaleza orgánica, asociada a la quema de combustibles fósiles.

5. Referencias

- [1] Clean Air Institute, 2012. Air Quality in Latin America: An Overview.
- [2] Chen, P., Kang, S., Li, C., Zhang, Q., Guo, J., Tripathee, L., Zhang, Y., Li, G., Gul, C., Cong, Z., Wan, X., Niu, H., Panday, A.K., Rupakheti, M., Ji, Z., 2019. Carbonaceous aerosol characteristics on the Third Pole: A primary study based on the Atmospheric Pollution and Cryospheric Change (APCC) network. *Environ. Pollut.* 253, 49–60. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.112>
- [3] Bond, T.C., Streets, D.G., Yarber, K.F., Nelson, S.M., Woo, J.H., Klimont, Z., 2004. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *J. Geophys. Res. Atmos.* 109, 1–43. <https://doi.org/10.1029/2003JD003697>
- [4] Miyazaki, Y., Kondo, Y., Shiraiwa, M., Takegawa, N., Miyakawa, T., Han, S., Kita, K., Hu, M., Deng, Z.Q., Zhao, Y., Sugimoto, N., Blake, D.R., Weber, R.J., 2009. Chemical characterization of water-soluble organic carbon aerosols at a rural site in the Pearl River Delta, China, in the summer of 2006. *J. Geophys. Res. Atmos.* 114. <https://doi.org/10.1029/2009JD011736>
- [5] Wu, G., Fu, P., Ram, K., Song, J., Chen, Q., Kawamura, K., Wan, X., Kang, S., Wang, X., Laskin, A., Cong, Z., 2021. Fluorescence characteristics of water-soluble organic carbon in atmospheric aerosol☆. *Environ. Pollut.* 268, 115906. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115906>
- [6] González, L.T., Longoria-Rodríguez, F.E., Sánchez-Domínguez, M., Leyva-Porras, C., Acuña-Askar, K., Kharisov, B.I., Arizpe-Zapata, A., Alfaro-Barbosa, J.M., 2018. Seasonal variation and chemical composition of particulate matter: A study by XPS, ICP-AES and sequential microanalysis using Raman with SEM/EDS. *J. Environ. Sci. (China)* 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.02.002>
- [7] González, L.T., Rodríguez, F.E.L., Sánchez-Domínguez, M., Cavazos, A., Leyva-Porras, C., Silva-Vidaurre, L.G., Askar, K.A., Kharisov, B.I., Chiu, J.F.V., Barbosa, J.M.A., 2017. Determination of trace metals in TSP and PM2.5 materials collected in the Metropolitan Area of Monterrey, Mexico: A characterization study by XPS, ICP-AES and SEM-EDS. *Atmos. Res.* 196, 8–22. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.05.009>
- [8] Mancilla, Y., Paniagua, I.Y.H., Mendoza, A., 2019. Spatial differences in ambient coarse and fine particles in the Monterrey metropolitan area, Mexico: Implications for source contribution. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 69, 548–564. <https://doi.org/10.1080/10962247.2018.1549121>
- [9] U.S. EPA. Environmental Protection Agency Methods, 1999. Compendium Method IO-2.1.
- [10] Teich, M., Van Pinxteren, D., Wang, M., Kecorius, S., Wang, Z., Müller, T., Močnik, G., Herrmann, H., 2017. Contributions of nitrated aromatic compounds to the light absorption of water-soluble and particulate brown carbon in different atmospheric environments in Germany and China. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 1653–1672. <https://doi.org/10.5194/acp-17-1653-2017>
- [11] Mo, Y., Li, J., Cheng, Z., Zhong, G., Zhu, S., Tian, C., Chen, Y., Zhang, G., 2021. Dual Carbon Isotope-Based Source Apportionment and Light Absorption Properties of Water-Soluble Organic Carbon in PM2.5 Over China. *J. Geophys. Res. Atmos.* 126. <https://doi.org/10.1029/2020JD033920>
- [12] Wu, G., Ram, K., Fu, P., Wang, W., Zhang, Y., Liu, X., Stone, E.A., Pradhan, B.B., Dangol, P.M., Panday, A.K., Wan, X., Bai, Z., Kang, S., Zhang, Q., Cong, Z., 2019. Water-Soluble Brown Carbon in Atmospheric Aerosols from Godavari (Nepal), a Regional Representative of South Asia. *Environ. Sci. Technol.* 53, 3471–3479.
- [13] Moosmüller, H., Chakrabarty, R.K., Ehlers, K.M., Arnott, W.P., 2011. Absorption Ångström coefficient, brown carbon, and aerosols: Basic concepts, bulk matter, and spherical particles. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 1217–1225. <https://doi.org/10.5194/acp-11-1217-2011>
- [14] SSA, 2014. NOM-025-SSA1-2014. “Salud ambiental. Valores límites permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM10 y PM2.5 en el aire ambiente y criterios para su evaluación”, México, D.F.
- [15] Yu, X., Song, W., Yu, Q., Li, S., Zhu, M., Zhang, Y., Deng, W., Yang, W., Huang, Z., Bi, X., Wang, X., 2018. Fast screening compositions of PM2.5 by ATR-FTIR: Comparison with results from IC and OC/EC analyzers. *J. Environ. Sci.* 71, 76–88. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.11.021>
- [16] Zeb, B., Alam, K., Sorooshian, A., Blaschke, T., Ahmad, I., Shahid, I., 2018. On the morphology and composition of particulate matter in an urban environment. *Aerosol Air Qual. Res.* 18, 1431–1447. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.09.0340>
- [17] Aldabe, J., Elustondo, D., Santamaría, C., Lasheras, E., Pandolfi, M., Alastuey, A., Querol, X., Santamaría, J.M., 2011. Chemical characterisation and source apportionment of PM2.5 and PM10 at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain). *Atmos. Res.* 102, 191–205. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.07.003>
- [18] Martin, S.T., Hung, H.M., Park, R.J., Jacob, D.J., Spurr, R.J.D., Chance, K. V., Chin, M., 2004. Effects of the physical state of tropospheric ammonium-sulfate-nitrate particles on global aerosol direct radiative forcing. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 183–214. <https://doi.org/10.5194/acp-4-183-2004>
- [19] Siciliano, T., Siciliano, M., Malitesta, C., Proto, A., Cucciniello, R., Giove, A., Iacobellis, S., Genga,

- A., 2018. Carbonaceous PM10 and PM2.5 and secondary organic aerosol in a coastal rural site near Brindisi (Southern Italy). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 23929–23945. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2237-2>
- [20] Ravisankar, R., Kiruba, S., Eswaran, P., Senthilkumar, G., Chandrasekaran, A., 2010. Mineralogical Characterization Studies of Ancient Potteries of Tamilnadu, India by FT-IR Spectroscopic Technique. *E-Journal Chem.* 7, 643218. <https://doi.org/10.1155/2010/643218>
- [21] Shaka', H., Saliba, N.A., 2004. Concentration measurements and chemical composition of PM10-2.5 and PM2.5 at a coastal site in Beirut, Lebanon. *Atmos. Environ.* 38, 523–531. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.10.009>
- [22] Atzei, D., Fantauzzi, M., Rossi, A., Fermo, P., Piazzalunga, A., Valli, G., Vecchi, R., 2014. Applied Surface Science Surface chemical characterization of PM 10 samples by XPS. *Appl. Surf. Sci.* 307, 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.178>
- [23] Torrent, J., Barrón, V., 2015. Diffuse reflectance spectroscopy. *Methods Soil Anal. Part 5 Mineral. Methods* 5, 367–385. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.5.c13>
- [24] Nagabhushana, H., Nagaraju, G., Nagabhushana, B.M., Shivakumara, C., Chakradhar, R.P.S., 2010. Hydrothermal synthesis and characterization of CaSO4 pseudomicrospheres. *Philos. Mag. Lett.* 90, 289–298. <https://doi.org/10.1080/09500831003636051>
- [25] Al Omari, M.M.H., Rashid, I.S., Qinna, N.A., Jaber, A.M., Badwan, A.A., 2016. Chapter Two - Calcium Carbonate, in: Brittain, H.G. (Ed.), *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology*. Academic Press, pp. 31–132. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/bs.podrm.2015.11.003>
- [26] Zent, A.P., Ichimura, A.S., Quinn, R.C., Harding, H.K., 2008. The formation and stability of the superoxide radical (O₂⁻) on rock-forming minerals: Band gaps, hydroxylation state, and implications for Mars oxidant chemistry. *J. Geophys. Res. Planets* 113. <https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2007JE003001>
- [27] Liu, C., Chung, C. E., Yin, Y., and Schnaiter, M. (2018). The Absorption Ångström Exponent of Black Carbon: from Numerical Aspects. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 6259–6273. doi:10.5194/acp-18-6259-2018
- [28] Liu, J., Bergin, M., Guo, H., King, L., Kotra, N., Edgerton, E., et al. (2013). Sizeresolved Measurements of Brown Carbon in Water and Methanol Extracts and Estimates of Their Contribution to Ambient Fine-Particle Light Absorption. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 12389–12404. doi:10.5194/acp-13-12389-2013.
- [29] Satish, R., Shamjad, P., Thamban, N., Tripathi, S., and Rastogi, N. (2017). Temporal Characteristics of Brown Carbon over the Central Indo-Gangetic Plain. *Environ. Sci. Technol.* 51, 6765–6772. doi:10.1021/acs.est.7b00734.
- [30] Yan, G., Kim, G., 2017. Speciation and Sources of Brown Carbon in Precipitation at Seoul, Korea: Insights from Excitation–Emission Matrix Spectroscopy and Carbon Isotopic Analysis. *Environ. Sci. Technol.* 51, 11580–11587. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02892>
- [31] Yuan, W., Huang, R.J., Yang, L., Guo, J., Chen, Z., Duan, J., Wang, T., Ni, H., Han, Y., Li, Y., Chen, Q., Chen, Y., Hoffmann, T., O'Dowd, C., 2020. Characterization of the light-Absorbing properties, chromophore composition and sources of brown carbon aerosol in Xi'an, northwestern China. *Atmos. Chem. Phys.* 20, 5129–5144. <https://doi.org/10.5194/acp-20-5129-2020>
- [32] Kirillova, E. N., Andersson, A., Tiwari, S., Srivastava, A. K., Bisht, D. S., and Gustafsson, Ö. (2014). Water-soluble Organic Carbon Aerosols during a Full New Delhi Winter: Isotope-Based Source Apportionment and Optical Properties. *J. Geophys. Res. Atmos.* 119, 3476–3485. doi:10.1002/2013JD020041
- [33] Kim, H., Kim, J.Y., Jin, H.C., Lee, J.Y., Lee, S.P., 2016. Seasonal variations in the light-absorbing properties of water-soluble and insoluble organic aerosols in Seoul, Korea. *Atmos. Environ.* 129, 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.01.042>
- [34] Hecobian, A., Zhang, X., Zheng, M., Frank, N., Edgerton, E.S., Weber, R.J., 2010. Water-soluble organic aerosol material and the light-absorption characteristics of aqueous extracts measured over the Southeastern United States. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 5965–5977. <https://doi.org/10.5194/acp-10-5965-2010>
- [35] Pokhrel, R.P., Beamesderfer, E.R., Wagner, N.L., Langridge, J.M., Lack, D.A., Jayarathne, T., Stone, E.A., Stockwell, C.E., Yokelson, R.J., Murphy, S.M., 2017. Relative importance of black carbon, brown carbon, and absorption enhancement from clear coatings in biomass burning emissions. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 5063–5078. <https://doi.org/10.5194/acp-17-5063-2017>