

## **Avances en Análisis por Técnicas de Rayos X**

### **Volumen XIII**

*Anales del IX Seminario Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X (SARX 2004)*

## **ANÁLISIS DE AEROSOLES ATMOSFÉRICOS DE LA CIUDAD DE SAN LUIS MEDIANTE XRF, XRD Y SEM**

*Alejo C. Carreras<sup>(1,4)</sup>, María Torres Deluigi<sup>(2,4)</sup> y José A. Riveros<sup>(3,4)</sup>*

- (1) Instituto de Investigaciones en Tecnología Química, UNSL. CC290, (5700) San Luis, Argentina. E-mail: [acarreras@unsl.edu.ar](mailto:acarreras@unsl.edu.ar)
- (2) Departamento de Física, Facultad de Ciencias Físico, Matemáticas y Naturales, Universidad Nacional de San Luis, Argentina.
- (3) Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.
- (4) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

### **RESUMEN**

En este trabajo se utilizan distintas técnicas analíticas en la caracterización de muestras de material particulado atmosférico de la ciudad de San Luis. Para ello se colectaron partículas de polvo atmosférico en filtros de celulosa, controlando el volumen de aire filtrado. Se analizaron las muestras así obtenidas mediante XRF, XRD y SEM, con imágenes SEI y BEI. Se estudió el origen de los aerosoles colectados, encontrándose que dichas partículas provienen principalmente de la erosión del suelo. No se detectaron niveles importantes de contaminación de origen antropogénico.

### **ABSTRACT**

In this work the characterization of atmospheric particulate material samples of San Luis city by means of several analytical techniques were performed. For this purpose, atmospheric dust particles were collected in cellulose filters, monitoring the filtered air volume. Samples obtained were analysed by XRF, XRD and SEM, with

SEI and BEI images. The origin of the collected aerosols were studied finding that these particles correspond mainly to soil erosion. No important levels of anthropogenic contamination was found.

---

## I. INTRODUCCIÓN

Se denomina material particulado atmosférico o aerosoles atmosféricos a las partículas sólidas y pequeñas gotas líquidas suspendidas en el aire. El rango de tamaños de estas partículas es muy amplio, abarcando desde unos nanómetros hasta centenas de micrones, y su composición varía entre elementos livianos como aluminio, silicio, potasio, calcio y elementos más pesados como hierro, cinc, vanadio, titanio, plomo, además de compuestos orgánicos de variada toxicidad[1]. Los efectos nocivos de las partículas de polvo atmosférico sobre la salud humana dependen fuertemente de características morfológicas (tamaño y forma) que determinan el grado de penetración en el sistema respiratorio, y de su composición (elementos y compuestos presentes) que define el nivel de toxicidad.

El material particulado puede originarse a través de fuentes naturales, como la erosión del suelo, las erupciones volcánicas, la evaporación de agua de mar, o bien a través de las llamadas fuentes antropogénicas, que corresponden a las emisiones generadas por el hombre.

En este trabajo se estudian muestras de aerosoles atmosféricos de la ciudad de San Luis (Argentina) con el propósito de caracterizarlos e identificar su origen. Se utilizan las técnicas de fluorescencia de rayos x (FRX), difracción de rayos x (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para detectar los elementos presentes en las muestras, identificar las fases cristalinas que forman dichos elementos y analizar cualitativamente rasgos de morfología y de contraste químico de las partículas. Mediante FRX se analiza la presencia de elementos que pueden formar compuestos tóxicos y luego se estudia en detalle la forma espectral del grupo de líneas de emisión  $K\beta$  del azufre que, al originarse en transiciones que involucran la capa de valencia de la molécula, contiene información del entorno químico del átomo, de la especiación y en consecuencia, de la posible toxicidad del compuesto que forma[2].

## II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### Colección de muestras

Con el fin de detectar posibles diferencias en la composición de aerosoles de distintos tamaños, se implementaron dos métodos de colección de muestras. Por un lado, se utilizó la técnica de filtrado simple para coleccionar pequeñas partículas en suspensión. El equipo colector consta básicamente de una bomba de vacío, un medidor de volumen (del tipo de los utilizados para la medición del gas de red) y una cámara donde se coloca una membrana filtrante [3]. Mediante la bomba de vacío se conduce un determinado volumen de aire a través de dicha membrana. Las partículas en suspensión que inciden sobre el filtro quedan atrapadas en sus poros, formando un depósito cuya densidad se controla con el tiempo de colección, que oscila típicamente entre unas horas (tiempo adecuado para la observación con microscopía electrónica) y algunos días (tiempo requerido para el posterior análisis con FRX y DRX). En este trabajo se utilizaron filtros Millipore de celulosa regenerada de 47 mm de diámetro externo y 0,45  $\mu\text{m}$  de tamaño medio de poro. Por otro lado, se coleccionaron partículas de mayor tamaño en recipientes adecuados ubicados al aire libre. Los depósitos así obtenidos fueron molidos en mortero y prensados en pastillas para su posterior análisis. A través de estos dos mecanismos de muestreo, en consecuencia, se obtuvieron depósitos de pequeñas partículas en filtros de celulosa, y pastillas de polvo de mayor granulometría.

Los aerosoles analizados fueron colectados en una zona céntrica de la ciudad de San Luis, próxima a una playa de estacionamiento de automóviles y a 1 metro del suelo aproximadamente.

### Procedimiento

Primeramente se observaron las partículas en un microscopio electrónico de barrido LEO 1450 VP. Se grabaron imágenes con electrones secundarios (SEI) y retrodifundidos (BEI) de una serie de campos de distintos filtros, con el fin de identificar las partículas orgánicas e inorgánicas y estudiar características generales de morfología y de contraste químico. Los filtros analizados por SEM, previamente fueron cubiertos con una delgada película de oro para asegurar la conductividad superficial, evitando así efectos en las imágenes por falta de conducción eléctrica y térmica en las muestras. Una consecuencia del metalizado es que en las imágenes BEI se alcanzan a apreciar las partículas orgánicas.

Luego se obtuvieron difractogramas de las muestras en filtros y en pastillas con un equipo Rigaku D-Max IIIc, utilizando un tubo de rayos x de cobre operado a 40 kV y 30 mA, para detectar la presencia de fases minerales.

Por último, se adquirieron espectros de FRX de todas las muestras estudiadas, en un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda Philips PW 1400, con el fin de identificar los elementos presentes en las mismas. Se utilizaron cristales PET ( $2d=8.7420 \text{ \AA}$ ), Ge ( $2d=6.5320 \text{ \AA}$ ) y LiF200 ( $2d=2.8480 \text{ \AA}$ ), y un haz incidente proveniente de un tubo de rodio a 50 kV y 50 mA. En particular, con el cristal de Ge, se realizaron espectros más detallados del grupo  $K\beta$  del azufre (barriendo el intervalo angular en el modo step scan con pasos de  $0,01^\circ$  y 5 segundos de medición por paso) para poder apreciar la estructura de líneas presentes en los picos característicos y estudiar los compuestos que forma.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### Análisis por SEM

La figura 1 muestra micrografías de un filtro que ofrecen una vista general de los aerosoles y dos ejemplos de partículas típicamente encontradas. En estas imágenes se puede apreciar la presencia de partículas inorgánicas, provenientes de la erosión del suelo, y de partículas orgánicas de origen vegetal. Las figuras 1b y 1c muestran respectivamente, un grano de mica y uno de polen. Este último se encuentra en abundancia en la atmósfera en la época en que fue colectada la muestra (comienzos de la primavera).

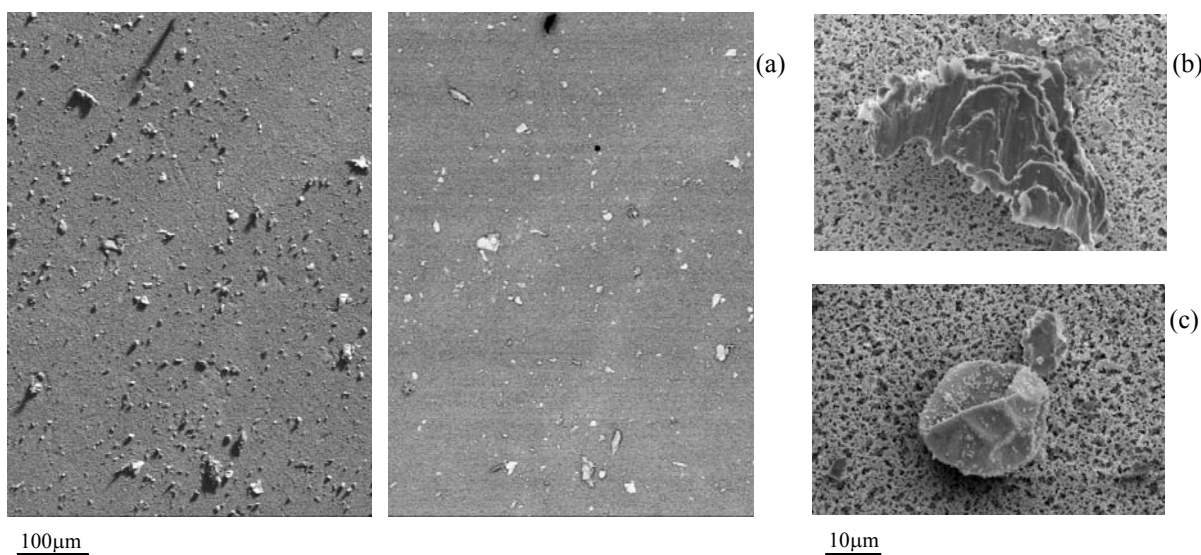


Figura 1: Micrografías de un filtro con aerosoles atmosféricos: (a) vista general obtenida con electrones secundarios (a la izquierda) y con electrones retrodifundidos (a la derecha), (b) grano de mica y (c) grano de polen.

El origen de los aerosoles se distingue por su aspecto morfológico, manifestado principalmente en la imagen de electrones secundarios, y por el tono de gris que presenta en la imagen de contraste químico obtenida con electrones retrodifundidos. Las partículas orgánicas, al estar compuestas de elementos más livianos, tienen un número atómico medio menor que las inorgánicas, por lo cual aparecen más oscuras en las imágenes de contraste químico.

#### Análisis por DRX

La figura 2 muestra difractogramas típicos de aerosoles en pastilla y en filtro. En la figura 2a se observa claramente la presencia de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), mica ( $((\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{KAl}_2(\text{OH})_2)$ ), feldespato (del tipo albita:  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , o bien ortoclasa:  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) y calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). En la figura 2b se alcanzan a apreciar estas fases pero con alguna dificultad, por contar los filtros con una cantidad de muestra relativamente escasa para el análisis por DRX. Todas estas fases corresponden a minerales de erosión que se encuentran en abundancia en las sierras de San Luis. El intenso fondo que se observa en la figura 2b corresponde a la estructura amorfa del filtro, lo que se comprobó mediante el análisis de DRX de un filtro limpio.

Los picos señalados con 1 y 2 en los difractogramas de la figura 2 corresponden a las posiciones angulares de máxima intensidad del cuarzo y el feldespato, respectivamente. Los señalados con 3, 4 y 5 también

corresponden a posiciones angulares del feldespato, pero analizando sus intensidades relativas (con respecto al pico 2), se ve que en las posiciones 3 y 5 se encuentran contribuciones de mica y calcita, respectivamente. En particular, en el difractograma del filtro (figura 2b) la contribución del feldespato en los picos 3 y 5 es insignificante (lo que también se deduce de la relación de intensidades con respecto al pico 2), por lo cual dichos picos están identificados solamente como mica y calcita. Más aún, el pico 4 ni siquiera se aprecia en la figura 2b. Resulta interesante el hecho de que la calcita se detecte con mayor intensidad en las muestras de filtros que en las pastillas, seguramente debido a que este mineral se encuentra mayoritariamente en suspensión por su pequeña granulometría.

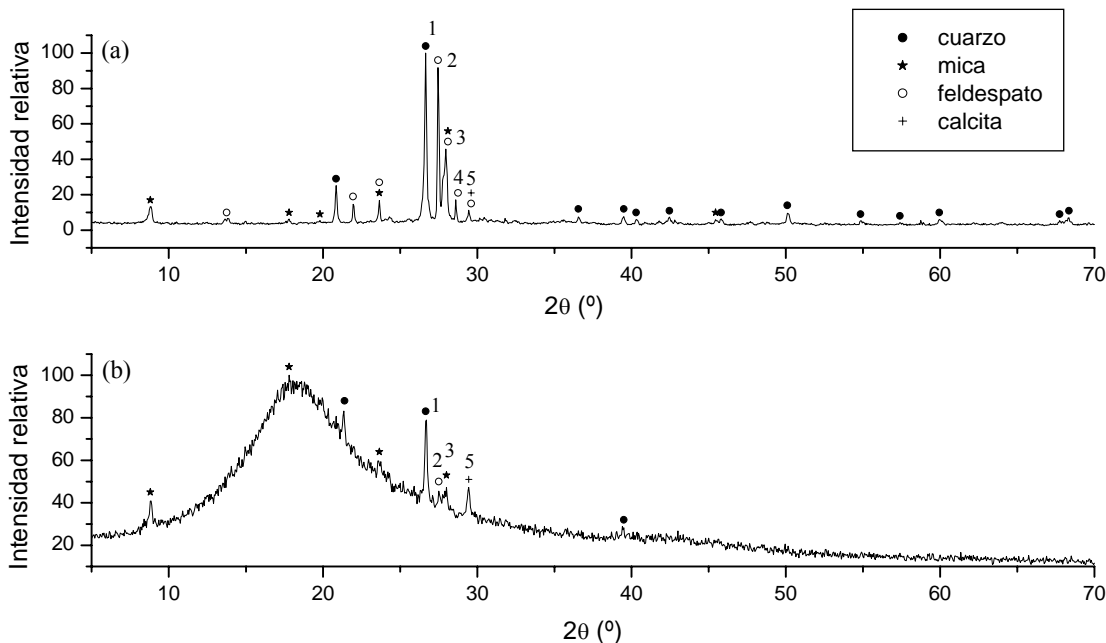


Figura 2: Difractogramas de las muestras de polvo atmosférico (a) en pastilla y (b) en filtro.

### Análisis por FRX

Los espectros de emisión obtenidos en escala angular se convirtieron a la escala de energía. La figura 3 muestra espectros típicos de FRX de partículas en filtros y pastillas, realizados con cristales PET y Ge, en los que se observan picos característicos de Al, Si, P, S y Cl. La detección de algunos de estos elementos, además de Ca y Fe analizados con un cristal de LiF, confirma la presencia de las fases observadas por difracción de rayos x. El análisis por FRX evidencia, además, la presencia de elementos que no forman ninguna fase cristalina observable por difracción, sino más bien, estructuras amorfas.

Los espectros realizados con el cristal PET (figuras 3a y 3b) presentan un aspecto similar, salvo por un factor de escala en la intensidad de los picos que se debe a la diferente cantidad de muestra presente en los filtros y en las pastillas. En cambio, en el caso de los espectros realizados con el cristal de Ge (figuras 3c y 3d) se observa en el filtro una mayor intensidad de los picos de azufre, posiblemente debido a que este elemento se encuentra en partículas pequeñas que pueden mantenerse en suspensión y que podrían provenir de fuentes de origen antropogénico, tales como la combustión de motores diesel. Su grado de toxicidad depende del tipo de compuesto que forme, por ejemplo, el sulfato de sodio ( $\text{SO}_4\text{Na}_2$ ) no presenta efectos apreciables sobre la salud pero el sulfato ácido de sodio ( $\text{SO}_4\text{NaH}$ ) podría derivar en un compuesto nocivo. Para determinar el tipo de compuesto en el que se encuentra este elemento resulta útil estudiar el espectro  $SK\beta$ , que contiene información del entorno químico del átomo, del estado de oxidación y del tipo de ligadura.

El estado de oxidación de un elemento afecta la estructura fina de aquellas líneas de rayos x que corresponden a transiciones que involucran el nivel de valencia de la molécula, como en el caso del azufre, cuyo espectro  $K\beta$  ha sido ampliamente estudiado[4,5]. En particular se ha observado que los sulfuros ( $\text{S}^{-2}$ ) se distinguen de los sulfatos ( $\text{S}^6$ ) y de los sulfitos ( $\text{S}^4$ ) por la ausencia de la línea satélite  $K\beta'$  de menor energía. A su vez los sulfatos se diferencian de los sulfitos por la intensidad de la línea satélite  $K\beta''$  situada a la derecha del pico principal  $K\beta_{1,3}$  (ver figura 4a)[6]. Generalmente, en la atmósfera se encuentra muy poco sulfito ya que rápidamente se oxida a sulfato[2], por lo cual, el problema en la práctica es distinguir sulfato de sulfuro.

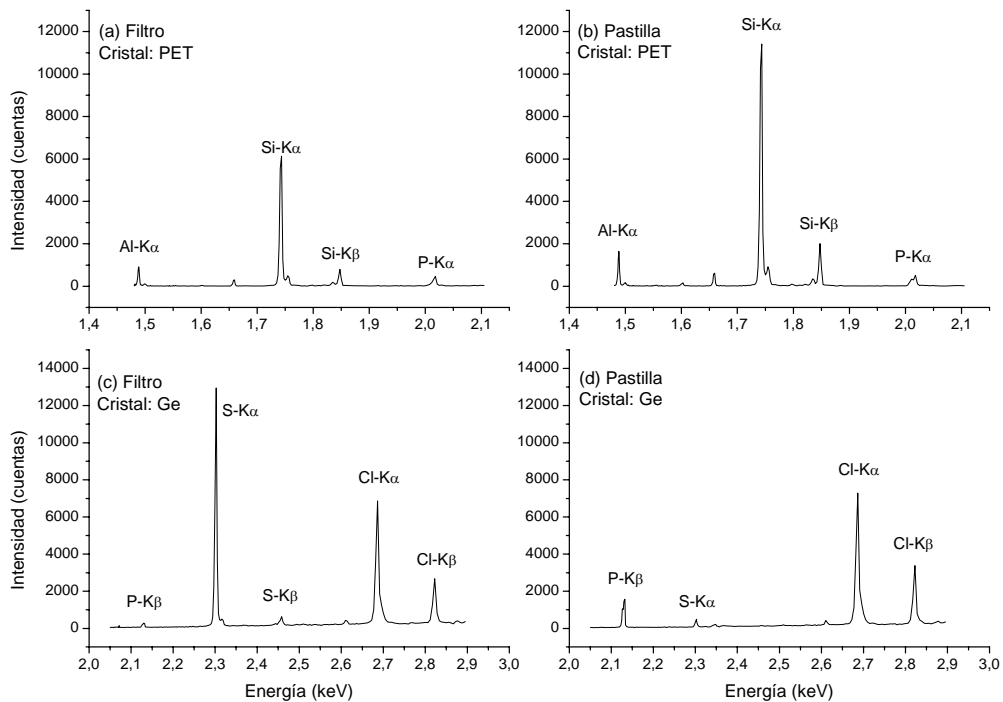


Figura 3: Espectros de FRX de aerosoles atmosféricos (a) en filtro con cristal PET, (b) en pastilla con cristal PET, (c) en filtro con cristal de Ge y (d) en pastilla con cristal de Ge.

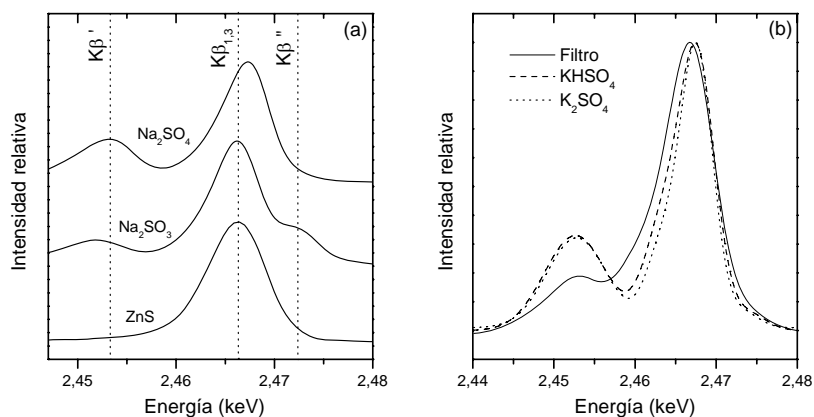


Figura 4: (a) Estructura fina del grupo de líneas  $SK\beta$  para compuestos sulfato, sulfito y sulfuro. Se señalan las posiciones energéticas de la línea principal  $K\beta_{1,3}$  y de las líneas satélites  $K\beta'$  y  $K\beta''$ . (b) Comparación del espectro  $SK\beta$  de un filtro con los correspondientes a los compuestos sulfato de potasio ( $K_2SO_4$ ) y sulfato ácido de potasio ( $KHSO_4$ ).

En la figura 4b se compara el espectro  $SK\beta$  obtenido de los aerosoles atmosféricos retenidos en un filtro con los correspondientes a los compuestos sulfato de potasio ( $K_2SO_4$ ) y sulfato ácido de potasio ( $KHSO_4$ ). Como se puede observar, el espectro del filtro presenta la línea satélite  $K\beta'$ , por lo cual se descarta la posibilidad de que sea un sulfuro puro. Además, la intensidad relativa de la línea  $K\beta'$  no corresponde a la de un sulfato puro. También se observa un corrimiento de la línea  $K\beta_{1,3}$  hacia la izquierda, típica de los sulfuros, por lo cual se deduce que podría tratarse de una mezcla sulfuro-sulfato. En el espectro  $K\beta$  del anión sulfato ( $SO_4$ )<sup>2-</sup> las líneas  $K\beta_{1,3}$  y  $K\beta'$  son independientes del catión, el cual no puede identificarse a través de las estructuras de estas líneas. Sin embargo, a la izquierda del pico principal  $K\beta_{1,3}$  aparece un hombro que es más intenso para el  $KHSO_4$  que para el  $K_2SO_4$ . Se ha observado que ese hombro está influenciado por las condiciones del enlace químico y que aumenta su intensidad cuando se incrementa el número de hidrógenos o de grupos hidroxilos que

remplazan a los cationes [7,8]. Consecuentemente es probable que el espectro  $SK\beta$  de los aerosoles estudiados en este trabajo, corresponda a una mezcla de sulfuros y sulfatos ácidos.

#### IV. CONCLUSIONES

Se estudiaron muestras de aerosoles atmosféricos de la ciudad de San Luis mediante DRX, FRX y SEM. El análisis por DRX permitió detectar la presencia de cuarzo, mica, feldespato y calcita, originados por la erosión del suelo. A través del análisis por FRX se detectó la presencia de P, S y Cl en estructuras amorfas no observables por difracción, además de los elementos presentes en las fases minerales.

Se encontró una mayor concentración de azufre en los filtros que en las pastillas, lo que significa que este elemento se encuentra mayoritariamente en partículas en suspensión. A través del estudio de la estructura fina del espectro de emisión  $SK\beta$  se pudo determinar el estado de oxidación del azufre y se obtuvo información sobre el posible entorno químico del anión sulfato ( $SO_4$ )<sup>2-</sup>. Mediante un procedimiento similar podría estudiarse la forma espectral de las líneas  $K\beta$  del cloro y el fósforo, realizando para ello espectros detallados de los correspondientes picos característicos.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Jorge González por la colaboración brindada en los análisis por DRX. El presente estudio fue financiado por la Universidad Nacional de San Luis (UNSL), la Universidad Nacional de Córdoba, el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (FONCYT) (PICT-BID), de la República Argentina. Los equipos utilizados en los diferentes análisis pertenecen al Instituto de Investigaciones en Tecnología Química, al área de Química Analítica y al Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis, de la UNSL.

#### REFERENCIAS

- [1] M. Préndez, J. Ortiz, S. Zolezzi, C. Campos y N. Apabla, *Revista Chilena de Enfermedades Respiratorias*, **7** (4), 224 (1991).
- [2] L. S. Birks y J. V. Gilfrich, *Spectrochimica Acta* **33B**, 305 (1978).
- [3] J. Britch, Caracterización de partículas de polvo atmosférico mediante XRF, EPMA y XRI. *Tesis doctoral*. Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba (1998).
- [4] E. Uda, J. Kawai y M. Uda, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **75**, 4 (1993).
- [5] M. Mogi, A. Ota, S. Ebihara, M. Tachibana y M. Uda. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **75**, 20 (1993).
- [6] L. S. Birks, *X-ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples*, Ed. T. G. Dzubay, p.57, Ann Arbor Press., Ann Arbor, Mich. (1977).
- [7] K. Taniguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 915 (1984).
- [8] M. Torres Deluigi, E. Perino, R. Olsina y A. Riveros de la Vega, *Spectrochimica Acta Part B* **58**, 1699 (2003).