



## **INVESTIGACIÓN SOBRE EL MATERIAL PARTICULADO AMBIENTAL EN CIUDAD DE PANAMÁ**

**Billy Mójica C.<sup>1</sup>, Bernardo Fernández<sup>2</sup>, Omayra Pérez<sup>2</sup> & Juan A. Jaén<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Escuela de Química, Escuela de Química, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología, Universidad de Panamá.

<sup>2</sup>Depto. de Física, Laboratorio de Radionucleidos RN 50, Edificio de Laboratorios Científicos-VIP, Universidad de Panamá.

<sup>3</sup>Depto. de Química Física, CITEN, Lab. N° 105, Edificio de Laboratorios Científicos-VIP, Universidad de Panamá.

### **RESUMEN**

Se estudiaron las partículas atmosféricas finas (PM<sub>10</sub>) con el propósito de conocer los niveles de concentración de los diferentes elementos presentes en nuestro ambiente y especificar los compuestos de hierro en el material particulado. Se determinaron los niveles de metales trazas (Fe, Ni, Cu, Zn y Pb), así como también la presencia de otros contaminantes. Las muestras fueron recolectadas en las épocas seca y lluviosa de los años 2005 y 2006, utilizando un muestreador de alto volumen situada a 70 m sobre el nivel del mar, en la azotea del edificio de la Colina, Universidad de Panamá. Se usó espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectroscopia Mössbauer. Las concentraciones de PM<sub>10</sub> en la ciudad de Panamá fueron, en general, bajas; manteniéndose por debajo del límite diario permisible de 50 µg m<sup>-3</sup>, pero excediendo el valor de 40 µg m<sup>-3</sup> recomendado internacionalmente. Por otra parte, en la época seca, los valores de PM<sub>10</sub> son mayores, mientras que los valores más bajos y por debajo del límite se detectaron en los meses lluviosos de Octubre y Noviembre. El material particulado tiene mayores concentraciones de Na, K, Mg, Ca y Fe, presentando un patrón estacional de mayores concentraciones durante la época seca; mientras tanto los otros elementos encontrados, con concentraciones mucho menores, no mostraron un patrón estacional definido. Con espectroscopia Mössbauer se identificaron óxidos de hierro (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de grano fino y ultrafino (tamaño nanométrico), oxihidróxidos férricos (α-FeOOH, γ-FeOOH) y silicatos de Fe<sup>3+</sup> y Fe<sup>2+</sup>. Independientemente de la época del año, las principales fuentes de material particulado son los suelos erosionados, el cemento, otros materiales de las industrias de construcción en la ciudad y emisiones de vehículos.

## **PALABRAS CLAVES**

Material particulado, metales trazas, especiación de compuestos de hierro.

## **ABSTRACT**

A study has been carried out in order to know the concentration levels of the different elements present in the fine atmospheric particles (PM<sub>10</sub>) and to speciate the iron compounds. The trace metal concentrations (Fe, Ni, Cu, Zn and Pb) were determined, as well as the presence of other polluting agents. The samples were collected during dry and rainy of 2005 and 2006, using a high volume air sampler located 70 m above sea level, in the roof of Colina building, University of Panama. ICP Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) and Mössbauer Spectroscopy were used. The concentrations of PM<sub>10</sub> in Panama City were generally low, staying below the permissible daily limit of 50 µg m<sup>-3</sup>, but above the recommended internationally value of 40 µg m<sup>-3</sup>. On the other hand, during dry season, the values of PM<sub>10</sub> are higher, whereas the lowest values, below the limit, were detected in the rainy months of October and November. The particulate matter has higher concentrations of Na, K, Mg, Ca and Fe, exhibiting a seasonal pattern of larger concentrations during dry season; meanwhile the other found elements, with much smaller concentrations, did not show a defined seasonal pattern. With the aid of Mössbauer spectroscopy iron oxides (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) of fine and ultra-fine grain size (nanometric), ferric oxyhydroxides (α-FeOOH, γ-FeOOH) and Fe<sup>3+</sup> and Fe<sup>2+</sup> silicates were identified. Disregarding the time of the year, the main sources of particulate matter are the eroded soils, cement and other materials from the construction industries in the city, and vehicle emissions.

## **KEYWORDS**

Particulate matter, trace metals, iron compounds speciation.

## **INTRODUCCIÓN**

En estudios recientes se han reportado relaciones entre el material particulado atmosférico y las tasas de mortalidad diaria (Dockery *et al.*, 1993). El material particulado atmosférico puede causar enfermedades pulmonares y de la tráquea así como enfermedades epidemiológicas. La toxicidad del material particulado está fuertemente relacionada con su tamaño y las especies químicas que se encuentran en él. Algunas especies pueden disolverse en fluidos pulmonares y entrar en el cuerpo por la corriente sanguínea. Las partículas con un diámetro aerodinámico < 10 µm (PM<sub>10</sub>) pueden ser inhaladas y ser absorbidas en la tráquea y en la mucosa respiratoria de los bronquios (Machado *et al.*, 2007; Adamson *et al.*, 1999).

El hierro es uno de los más importantes elementos de los aerosoles. La mayor parte de las partículas suspendidas contienen hierro, óxidos de hierro y otros compuestos de hierro procedentes de diversas fuentes naturales y antropogénicas locales y de lugares remotos. Consecuentemente, la concentración de hierro puede ser usada como un índice de contaminación del aire. La espectroscopia Mössbauer ha probado ser una metodología útil en el estudio del material particulado (Kopcewicz & Kopcewicz, 1998; Kopcewicz & Kopcewicz, 1995; Kopcewicz & Kopcewicz, 1986; Mahieu *et al.*, 1976; Tong *et al.*, 2001; Dedik & Hoffmann, 1992). Se puede determinar el tamaño de las partículas de hierro, el estado de oxidación de los compuestos y fases presentes, hacer consideraciones sobre la estructura que rodea al hierro e incluso la concentración de los compuestos de hierro.

En nuestro país, el Instituto de Análisis Ambiental (ubicado en Corozal) junto con el Instituto de Especializaciones y Análisis (IEA) de la Universidad de Panamá, realizan monitoreos y análisis del material particulado atmosférico, dando registros únicamente de los niveles de Pb en PM<sub>10</sub>, principal metal presente en las emisiones vehiculares hasta fechas recientes en las que se restringió el uso de la gasolina con plomo (Ley 36, 1996).

El objetivo de este trabajo es especiar los compuestos de hierro presentes en el material particulado de la ciudad de Panamá, determinar la composición de fases los tamaños de partícula. Para ello, usamos la espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) y espectrometría Mössbauer.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

El muestreo del material particulado se realizó con el sistema de recolección de partículas (aerosol atmosférico) JL - 900 Snow White. El sistema contiene sensores (dentro y fuera), con los cuales se puede monitorear en tiempo real las variables climáticas temperatura, presión, humedad, precipitación pluvial, rapidez y dirección del viento; así como también el flujo de aire absorbido.

El muestreo se realizó durante el período de época húmeda y seca (enero-diciembre 2005 y marzo-noviembre del 2006), utilizando una aspiradora de aire de alto volumen (situada a 70 m sobre el nivel del

mar, en la azotea del edificio de la colina de la Universidad de Panamá, Campus Octavio Méndez Pereira) que permite coleccionar partículas suspendidas en aire. Las características del sistema de recolección de partículas se han descrito previamente (Valmari, Mikael Moring, 1995). Para la recolección de las partículas se emplearon filtros atmosféricos Petrianov y 3M, los que han sido diseñados para atrapar con una eficiencia de  $84,42\% \pm 0,62\%$  partículas que tienen un tamaño que va desde  $0,12 \mu\text{m}$  hasta  $10 \mu\text{m}$  (Fernández & Pérez, 2007). Para el procesamiento asistido por microondas se tomaron muestras de aproximadamente  $2 \text{ cm}^2$  de los filtros atmosféricos previamente doblado según el protocolo para el monitoreo de radionucleidos ambientales de la estación RN 50. Se pesaron y se colocaron en los envases de teflón, adicionándoles 5,0 ml de ácido nítrico. Se utilizó un digestor cerrado OI Analytical modelo 7295, provisto de recipientes de Teflón. El sistema posee sensores de presión y temperatura para regular las condiciones de ataque. El análisis elemental se realizó en un ICP-OES Spectro Siros CCD, en el Instituto de Investigaciones Científicas Avanzadas y Servicio de Alta Tecnología (INDICASAT). Estos análisis se realizaron en las siguientes condiciones: Poder del Plasma 1 350 W, Flujo Refrigerante 14,0 l/min, Flujo del Nebulizador 0,95 l/min, Flujo auxiliar 1,0 l/min.

Los espectros Mössbauer se obtuvieron con un espectrómetro convencional de aceleración constante, con una fuente de  $^{57}\text{Co}$  (Rh) de 10 mCi. Los espectros de las muestras de aerosol fueron medidos a temperatura ambiente y a 80 K. El espectro Mössbauer fue analizado con el programa Recoil usando suma de líneas lorentzianas.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **Material particulado en la Ciudad de Panamá**

En la Tabla 1 se presentan los datos (con sus respectivas desviaciones estándares) meteorológicos promedio recopilados durante las épocas de medición. Puede observarse que ambas épocas climatológicas la humedad fue mayor que 70%. La humedad en la atmósfera origina un problema de dispersión de luz reduciendo la visibilidad. Así mismo en condiciones de elevada humedad relativa (si esta excede a 70 %), determinados tipos de partículas higroscópicas se convierten en núcleos de condensación originando niebla, lo cual favorece la formación de contaminantes secundarios particulados a partir de

contaminantes gaseosos peligrosos, tales como las sustancias responsables de la lluvia ácida. La dirección y rapidez del viento juegan un papel importante en el proceso de dispersión de los contaminantes.

Tabla 1. Parámetros Meteorológicos promedio en el periodo de muestreo.

Periodo	Rapidez del Viento (m/s)	Dirección del viento	Temperatura °C	Humedad %	Promedio diario de precipitación mm
Enero-Abril (2005)	2,6 ± 1,3	263,4 ± 92,8	26,8 ± 2,2	76,5 ± 5,8	9,7 ± 12,6
Mayo-Diciembre (2005)	2,3 ± 1,1	248,5 ± 92,9	26,8 ± 1,7	79,4 ± 8,3	13,5 ± 19,6
Enero-Abril (2006)	3,4 ± 1,6	281,2 ± 98,1	27,1 ± 2,6	69,8 ± 13,2	10,0 ± 17,0
Mayo-Diciembre (2006)	2,3 ± 1,3	260,4 ± 87,3	26,5 ± 2,2	80,2 ± 9,6	5,7 ± 1,3

Los organismos europeos normativos de la calidad del aire precisaron en 1999 (directiva 1999/30/CE) los valores límites para PM<sub>10</sub> que a través de Europa debían ser satisfechos en el 2005. El valor límite de 50 µg m<sup>-3</sup> en 24 h no debe ser excedido más de 35 veces al año y el promedio anual máximo se estableció como 40 µg m<sup>-3</sup>. Los resultados del año 2006 obtenidos en Panamá (Fig. 1) muestran que en general los niveles de partículas suspendidas están por debajo del límite diario de 50 µg m<sup>-3</sup>. Los valores de PM<sub>10</sub> son mayores en la época seca, mientras que los valores más bajos y por debajo del límite se obtienen en los meses lluviosos de Octubre y Noviembre. Los registros del Laboratorio de Radionucleidos RN 50 confirman que estos resultados son lo usual.

Las concentraciones medias de material particulado suspendido tienen un patrón similar al del tráfico vehicular. La situación se muestra en la Figura 9 para la época seca. Durante los días de la semana el valor promedio del material particulado es cerca de 60 µg m<sup>-3</sup>. Disminuye apreciablemente hasta casi los 50 µg m<sup>-3</sup> hacia los fines de semana. Se

plantea que esto es una consecuencia del alto tráfico vehicular durante los días de semana, que disminuye los sábados y domingos.

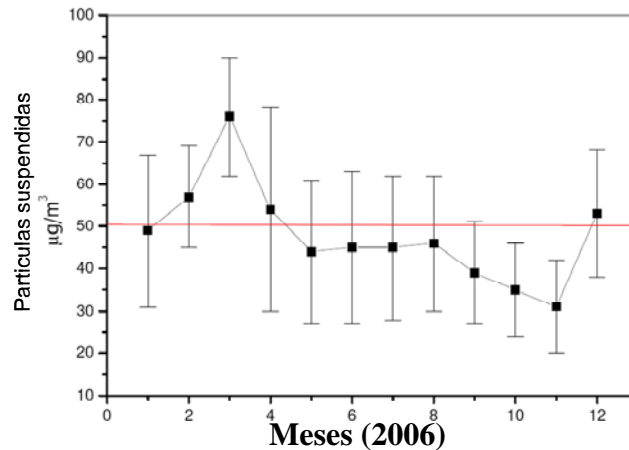


Fig. 1. Promedio mensual de partículas suspendidas en 2006 en la estación Colina Universidad de Panamá. La línea horizontal muestra el nivel aceptado internacionalmente como valor máximo recomendado.

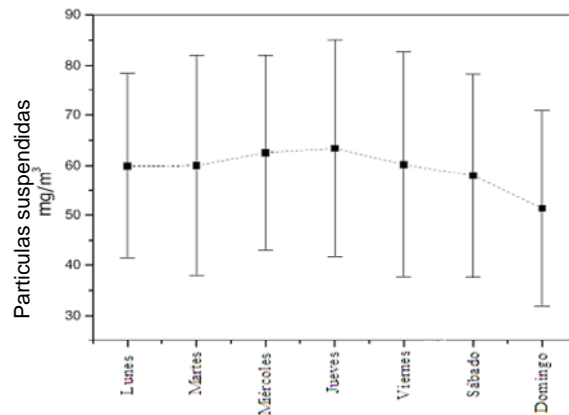


Fig. 2. Variación del promedio del material particulado como función del día de la semana durante la época seca de 2006.

### Niveles de metales en PM<sub>10</sub>

Las concentraciones promedio de los metales en estudio en el período de Enero-Diciembre del 2005 (analizados por ICP) se presentan en la Tabla 2. Se evidenció que el Na, K, Mg, Ca y Fe son los principales metales que se presentan en nuestro estudio, con concentraciones mayores durante la época seca para los elementos Na, Mg, Ca y Fe, tal

como se observa en las Figuras 3 y 4. Las concentraciones de los otros elementos estudiados resultaron mucho menores y sin patrones estacionales definidos (ver Tabla 2 y Fig. 4).

Es de destacar que los niveles de Fe son muchos menores a los que se observan en lugares con contaminación industrial. Por ejemplo, en Darmstadt (Alemania) (Weber *et al.*, 2000); determinaron por Fluorescencia de Rayos-X de Reflexión Total (FRXT) concentraciones de  $1900 \text{ ng m}^{-3}$ , proveniente en su mayor parte de emisiones industriales a gran distancia del sitio de monitoreo, pero que los vientos transportaron hasta los puntos de las áreas urbanas de muestreo. No obstante lo anterior, el valor de Fe alcanza valores altos en Marzo de 2006, lo que resulta crítico en la calidad del espectro Mössbauer del material particulado, como se presenta más adelante.

Los estudios sobre la situación de la atmósfera en Panamá y la composición del material particulado son escasos. Unos pocos trabajos previos indican dos cambios drásticos que recientemente se suceden en el país, y que pueden tener bastante importancia en las inferencias sobre la composición del material particulado y sus orígenes. La tasa de deposición de  $\text{Cl}^-$  varió de  $0,1 - 0,4 \text{ mg/m}^2\text{d}$  a  $4,9 - 12,4 \text{ mg/m}^2\text{d}$  de inicios de la década del '90 a mediados de la misma década. Simultáneamente los niveles de  $\text{SO}_2$  disminuyen de  $7,6 - 38,5 \text{ mg/m}^2\text{d}$  a  $8,7 - 10,8 \text{ mg/m}^2\text{d}$  en el mismo período (Jaén *et al.*, 1997; y Garibaldi, Jaén & Garibaldi, 2004). En término de los niveles de aportación al material particulado, se puede inferir que el alto desarrollo inmobiliario que experimenta el país y la construcción de edificaciones de gran altura ha modificado la circulación de los vientos y ejercido influencia sobre los cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) arrastrados por el viento desde las costas marinas. Por otro lado, la introducción de normas más estrictas sobre el combustible para automóviles ha reducido el nivel de contaminación por  $\text{SO}_2$ .

**Tabla 5.** Concentración Promedio Urbana Para Metales Trazas en los Períodos de Sequía y Lluvia del año 2005, 2006 en Ciudad de Panamá

Elementos	Enero ng/m <sup>3</sup>	Febrero ng/m <sup>3</sup>	Marzo ng/m <sup>3</sup>	Abril ng/m <sup>3</sup>	Mayo ng/m <sup>3</sup>	Junio ng/m <sup>3</sup>	Julio ng/m <sup>3</sup>	Agosto ng/m <sup>3</sup>	Sept. ng/m <sup>3</sup>	Octubre ng/m <sup>3</sup>	Nov. ng/m <sup>3</sup>	Dic. ng/m <sup>3</sup>	Marzo 2006 ng/m <sup>3</sup>	Nov. 2006 ng/m <sup>3</sup>
Na	3309.2	3304.5	957.6	3665.0	1980.4	538.4	N. D	N. D	N. D	1309.6	825.6	2149.8	2406.6	490.9
K	595.7	798.2	1681.3	861.5	791.0	813.0	1387.9	1750.0	1691.5	1007.0	1804.8	2139.8	557.9	341.1
Ca	764.3	2065.1	1629.9	1916.2	1611.9	648.0	4408.9	988.1	943.4	1288.2	1130.6	6834.0	2808	904.5
Mg	717.1	1253.9	846.1	996.5	583.8	253.3	599.6	490.0	502.4	357.3	507.9	636.5	889.1	220.7
Be	1.5	1.7	4.2	1.6	2.3	2.2	4.7	6.0	5.7	3.2	6.1	7.2	N. D	N. D
Fe	195.3	995.9	555.5	955.5	77.9	263.0	528.3	380.1	149.0	50.3	296.6	102.7	1012	436
Ni	3.6	18.9	5.6	12.6	2.4	20.8	23.1	10.7	26.3	5.7	11.4	5.0	21	76
Cu	70.7	150.3	193.8	118.7	98.9	91.5	178.1	82.5	91.7	70.1	182.0	162.0	17.7	17.8
Zn	56.3	127.7	304.5	156.4	101.4	106.7	249.4	214.8	94.6	107.9	N. D	315.1	40.9	42.6
Pb	4.4	7.1	12.9	95.5	17.1	9.3	143.6	54.5	59.7	N. D	26.4	41.8	8.2	10.8
Mo	6.0	6.4	17.1	8.5	5.3	6.5	25.4	21.2	31.5	7.5	23.2	37.9	N. D	5.5
Sb	N. D	11.1	61.1	18.8	4.0	117.9	31.4	N. D	32.6	20.4	20.2	4.3	N. D	7.5
As	N. D	14.8	5.5	26.1	42.7	N. D	40.3	67.9	N. D	4.8	N. D	38.9	8.2	21.3
Cd	1.4	2.9	13.0	4.0	4.2	4.6	7.0	16.1	8.4	3.9	4.4	15.4	N. D	N. D



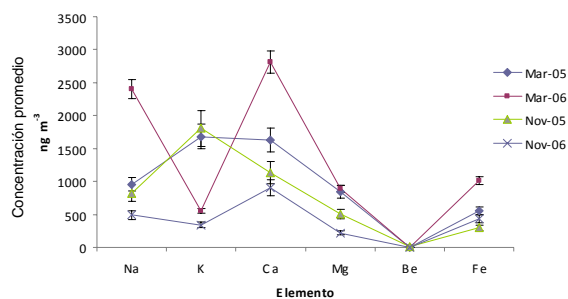


Fig. 3. Concentraciones promedio de los elementos Na, K, Mg, Be, Ca y Fe en PM<sub>10</sub> en la estación RN 50 durante los meses de Marzo y Noviembre de 2005 y 2006.

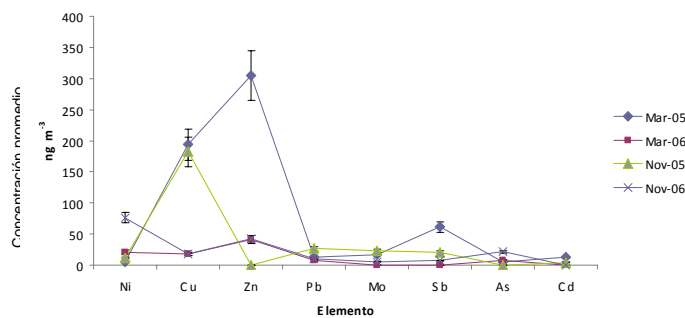


Fig. 4. Concentraciones promedio de los elementos Ni, Cu, Zn, Pb, Mo, Sb, As y Cd en PM<sub>10</sub> en la estación RN 50 durante los meses de Marzo y Noviembre de 2005 y 2006.

De todo lo anterior, y dadas las relaciones de concentraciones de elementos en la época de estudio (2005-2006), se puede suponer, aunque todavía con pocas evidencias, que el K, Ca y Fe se pueden asociar a polvo suspendido, suelo erosionado, material de las construcciones en las cuales se utiliza cemento, y un aporte del flujo vehicular.

En la Figura 5 se presenta una vista comparativa de la concentración de elementos específicos en el material particulado en diferentes localidades de Europa, Asia y Estados Unidos (Harrison & Yin, 2000) y los resultados promediados anuales en Panamá. La composición de

las partículas en Panamá y en Coimbra, Portugal, es relativamente similar. Coimbra es una ciudad mediana, de 100 000 habitantes, de uno de los países menos desarrollados de Europa Occidental pero con una economía de rápida expansión. Está localizada a unos 50 km del Océano Atlántico. El microclima de la ciudad es una transición entre el continental y el atlántico, con algunos días de invierno fríos y altas temperaturas durante el día en el verano. Muestras de aire colectadas alrededor del mundo tienen los mismos componentes mayoritarios, aunque en diferentes proporciones de acuerdo a la localización del muestreo. Estas similitudes deben ser interpretadas con relación al nivel de contaminación. Las fuentes de contaminación pueden variar grandemente según su naturaleza y origen. Los resultados sugieren que en las localidades de Anaheim, Birmingham, Coimbra y Panamá, las principales fuentes de contaminación son las causadas por las emisiones antropogénicas. En Arnhem, se tiene como fuente principal de emisión de contaminantes a la actividad industrial. Otros componentes mayoritarios que deben ser considerados son los siguientes: sulfatos, nitratos, amoniaco, cloruros, carbono elemental y carbono orgánico, material de la corteza y material biológicos.

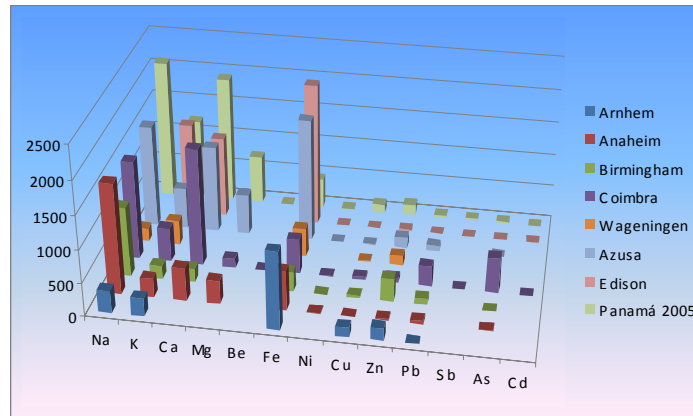


Fig. 5. Cuadro comparativo de la concentración de elementos específicos en el material particulado en diferentes localidades de Europa, Asia y Estados Unidos y los resultados promediados anuales en Panamá (Harrison & Yin, 2000).

La inclusión de otros resultados ponen en evidencia las diferencias que pueden existir en cuanto a los grados de contaminación, que puede variar en órdenes de magnitud, como se observa en el caso de Lahore, Pakistán, que tiene concentraciones masivas de material particulado en suspensión (Harrison & Yin, 2000).

### **Especiación Mössbauer del Material Particulado**

Los espectros Mössbauer obtenidos de las mediciones Mössbauer realizadas en muestras de material particulado PM<sub>10</sub> colectados en los meses de Marzo y Noviembre de 2005 y 2006 se muestran en las Figuras 6 a 9. Dada la mejor calidad estadística de la muestra de Marzo de 2006, consecuencia de la gran cantidad de material particulado colectado en este mes y de la mayor cantidad de Fe que se obtuvo, se realizó el ajuste de esta muestra inicialmente para usarla como modelo de ajuste del resto.

El espectro a 295 K exhibe tres componentes con los siguientes parámetros Mössbauer: a) un doblete central con desdoblamiento isomérico  $\delta = 0,36$  mm/s y un desdoblamiento cuadrupolar  $\Delta = 0,65$  mm/s que podría atribuirse a Fe<sup>3+</sup> en oxihidróxidos de hierro más partículas superparamagnéticas de óxidos u oxihidróxidos (Kuzmann *et al.*, 2003; Murad & Cashion, 2004) un doblete cuadrupolar con  $\delta = 1,01$  mm/s y  $\Delta = 2,44$  mm/s característico de Fe<sup>2+</sup> en sitios de coordinación octaédricas de silicatos (McCammon, 1995; Darby Dyar, 2006) y c) un sexteto con un campo hiperfino  $B_{hf} = 48,6$  T, un  $\delta = 0,39$  mm/s y  $\Delta = -0,01$  mm/s, el cual se atribuye a maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o magnetita subestequiométrica (Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>) (Kuzmann *et al.*, 2003). El valor reducido del campo magnético es indicativo de tamaño de partícula reducido.

Con el propósito de determinar el origen del doblete cuadrupolar de Fe<sup>3+</sup> se registró el espectro Mössbauer a 80 K. En el espectro a baja temperatura se observa un incremento del área espectral de los componentes magnéticos a expensas del doblete cuadrupolar férrico. Uno de los sextetos de ajuste, con  $B_{hf} = 47,7$  T, un  $\delta = 0,52$  mm/s y  $\Delta = -0,28$  mm/s, se atribuye a partículas de tamaño intermedio (cerca de 20 nm) de goethita ( $\alpha$ -FeOOH), que se ordenan magnéticamente a estas temperaturas (Leidheiser, Jr. & Svetozar, 1982; Barrero *et al.*,

1995). Además, el espectro a 80 K presentó dos dobletes relacionados, de acuerdo a sus parámetros hiperfinos, a  $\text{Fe}^{3+}$  de oxihidróxidos de hierro y otras partículas superparamagnéticas de óxidos u oxihidróxidos, y el otro que se debe a los silicatos de  $\text{Fe}^{2+}$ . El doblete relacionado a las partículas superparamagnéticas puede ser debido a fases como  $\gamma\text{-FeOOH}$ , SPM  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , SPM  $\alpha\text{-FeOOH}$ , SPM  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  o a un óxido férrico amorfo. Para SPM  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de partículas de 18 nm a temperatura ambiente se obtienen desdoblamientos cuadrupolares de 0,20 mm/s (Kündig *et al.*, 1966) lo que hace poco probable que este óxido esté contribuyendo al doblete central. La lepidocrocita  $\gamma\text{-FeOOH}$  a 80 K tiene un  $\Delta > 0,5$  mm/s y un  $\delta$  de 0,38 mm/s, por lo que se estima que puede haber una contribución de esta fase (Murad & Johnston, 1987). La lepidocrocita, la goethita y el compuesto amorfo am- $\text{Fe}(\text{OH})_3$  han sido reportados (Kopcewicz & Kopcewicz; 2000; Pehkonen *et al.*, 1993; Hoffmann, 1996) como componentes significativos del material particulado atmosférico en aerosoles urbanos; el material amorfo se transforma lentamente a  $\alpha\text{-FeOOH}$  y  $\gamma\text{-FeOOH}$  (Kopcewicz & Kopcewicz, 2001).

La fase SP  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de tamaño de grano de 10-16 nm exhibe a temperatura ambiente parámetros hiperfinos con el doblete cuadrupolar central; a bajas temperaturas, por debajo de la temperatura de bloqueo, se espera que el espectro sea el de un componente magnético. El otro sexteto a 80 K, con campo hiperfino  $B_{\text{hf}} = 51,7$  T, se asocia claramente a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La presencia de maghemita  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en el material particulado ha sido relacionada con el sistema de escape de los automóviles (Muxworthy, 2002). Estos autores encontraron partículas de hierro metálico de tamaño de grano entre 5 y 8 nm resultado del desgaste de los rieles del tranvía de la ciudad de Munich, Alemania. Es de destacar que estas partículas de hierro son potencialmente muy dañinas por su capacidad catalítica con producción de radicales libres que pueden producir inflamación de tejidos, tumores pulmonares, etc., aunque las cantidades de hierro metálico eran pequeñas comparada con las cantidades totales de PM.

Los otros espectros Mössbauer mostraron baja resolución a pesar de permitir el registro por unos diez días en cada caso. Usando la muestra de Marzo 2006 como referencia, se llegó a la conclusión de que en los espectros de las muestras Marzo 2005, Noviembre 2005 y Noviembre

2006 (Figuras 15, 16 y 18) están presentes los mismos componentes en cantidades variables. Los resultados Mössbauer se resumen en la Tabla 3. El sexteto muy ancho de las muestras Marzo 2005, Noviembre 2005 y Noviembre 2006, medidos a 80 K, se puede interpretar como una mezcla de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) superparamagnética. Obsérvese el valor elevado del desplazamiento cuadrupolar  $2\epsilon$ , que en espectros de calidad sugerirían altas distorsiones estructurales; en nuestro caso particular se puede asociar a la fase de goethita.

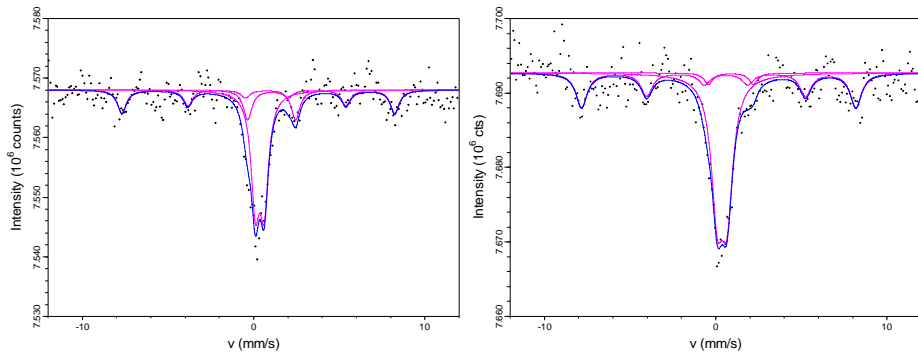


Fig. 6. Espectro Mössbauer para la muestra colectada en Marzo (época seca) del año 2005, medida a a) 295 K y b) 80 K.

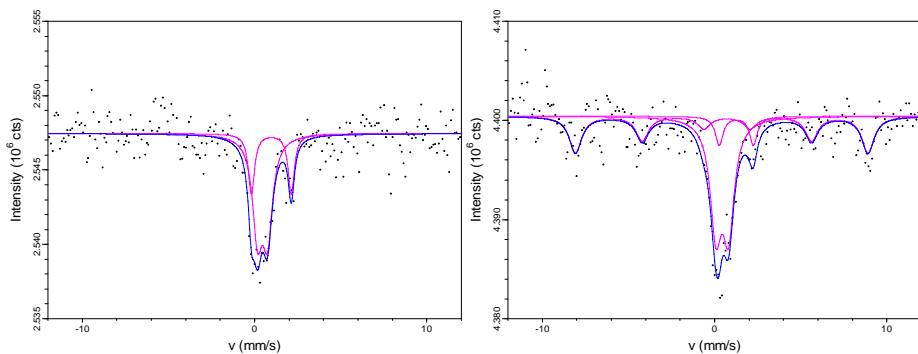


Fig. 7. Espectro Mössbauer para la muestra colectada en Noviembre (época lluviosa) del año 2005 medida a a) 295 K y b) 80 K.

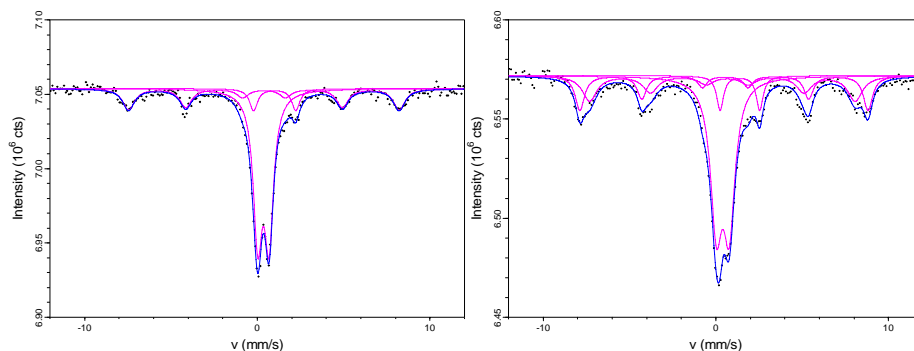


Fig. 8. Espectro Mössbauer para la muestra colectada en Marzo (época seca) del año 2006 medida a a) 295 K y b) 80 K.

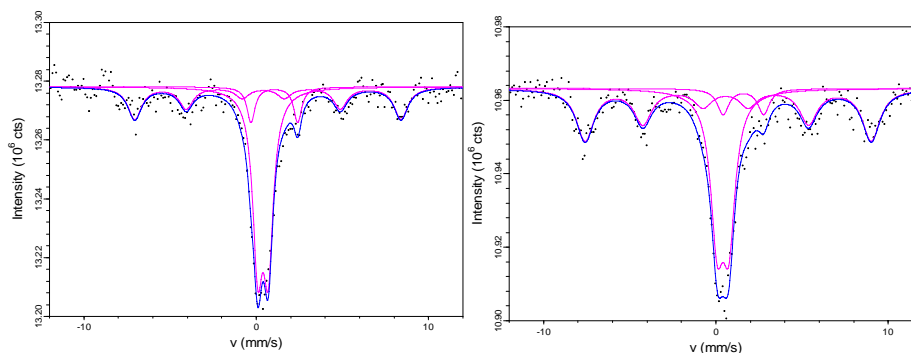


Fig. 9. Espectro Mössbauer para la muestra colectada en Noviembre (época lluviosa) del año 2006, medida a) 295 K y b) 80 K.

Es de interés destacar que en nuestro estudio no se detectó la presencia de magnetita y partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , especialmente ultrafinas, fases que comúnmente se observan en áreas muy contaminadas donde el aerosol que contiene hierro se produce en procesos industriales o en la quema de carbón para el calentamiento de hogares (Kopcewicz & Kopcewicz, 1992; Kopcewicz & Kopcewicz, 2001; Kopcewicz & Kopcewicz, 1998; Tong *et al.*, 2001). También se ha propuesto una correlación de ellas con la actividad meteorítica y con la radiactividad en el aire debida a explosiones nucleares en la atmósfera (Kopcewicz & Kopcewicz, 1991).

Tabla 3. Parámetros Mössbauer encontrados para las muestras de Marzo y Noviembre de los años 2005, 2006.

Muestra	$T$ K	Sitio	$\delta$ mm/s	$\Delta/2\varepsilon$ mm/s	$\Gamma$ mm/s	$H_{int}$ T	A %
<b>Marzo 05</b>	295	Doblete 1	0,36(6)	0,52(8)	0,30*	-	57,7
		Doblete 2	1,05(6)	2,80(33)	0,30*	-	16,0
		Sexteto 1	0,52(17)	-0,50(16)	0,31(26)	49,4(11)	26,0
	80	Doblete 1	0,37(7)	0,57(13)	0,42(13)	-	62
		Doblete 2	0,88(53)	2,6(10)	0,30*	-	4,2
		Sexteto 1	0,39(16)	-0,42(16)	0,40(26)	49,6(11)	33
<b>Noviembre 05</b>	295	Doblete 1	0,46(10)	0,58(16)	0,35*	-	72,0
		Doblete 2	0,97(9)	2,31(19)	0,22(15)	-	28,0
	80	Doblete 1	0,44(8)	0,73(17)	0,40(13)	-	52
		Doblete 2	1,26(24)	1,98(50)	0,27*	-	9,4
		Sexteto 1	0,57(16)	-0,30(16)	0,43(27)	52,6(11)	38
<b>Marzo 06</b>	295	Doblete 1	0,36(1)	0,65(2)	0,31(12)	-	63,2(19)
		Doblete 2	1,01(6)	2,44(11)	0,28(11)	-	8,7(3)
		Sexteto 1	0,39(4)	-0,01(4)	0,82(7)	48,6(3)	28,1(5)
	80	Doblete 1	0,40(1)	0,74(3)	0,41(2)	-	50,4(18)
		Doblete 2	1,39(4)	2,29(9)	0,24(6)	-	7,3(2)
		Sexteto 1	0,51(4)	-0,04(4)	0,32(9)	51,7(4)	19,6(8)
		Sexteto 2	0,52(7)	-0,28(7)	0,51(13)	47,7(8)	22,7(9)
<b>Noviembre 06</b>	295	Doblete 1	0,39(3)	0,61(4)	0,35*	-	58,1
		Doblete 2	1,05(9)	2,71(17)	0,28(13)	-	10,1
		Sexteto 1	0,54(10)	0,26(10)	0,49(16)	47,9(7)	31,8
	80	Doblete 1	0,41(4)	0,68(6)	0,45*	-	45,2
		Doblete 2	1,59(17)	2,35(33)	0,40*	-	7,6
		Sexteto 1	0,64(83)	0,14(8)	0,62(13)	51,2(5)	47,2

$\delta$ : corrimiento isomérico con respecto al  $\alpha$ -Fe

$\Delta$ : desdoblamiento cuadrupolar

$\varepsilon$ : corrimiento cuadrupolar

$\Gamma$ : anchura lorentziana a mitad de altura

$H$ : campo hiperfino magnético

A: área del componente del espectro

\* Parámetro fijo durante el ajuste

Tampoco se observaron fases ricas en azufre, tales como FeS, FeS<sub>2</sub> (pirita) y Fe<sub>1-x</sub>S, que se observan en PM producto de procesos pirolíticos incompletos en los que el carbón rico en azufre no se transforma completamente en óxidos de hierro y SO<sub>2</sub> (Kopcewicz & Kopcewicz, 2000). Tampoco se determinó la presencia de sulfatos férricos que pueden formarse de reacciones químicas de óxidos de hierro con ácidos y que se reporta bajo determinadas condiciones, e.g. reacciones con lluvia ácida (Tong *et al.*, 2001).

La presencia de óxidos de hierro y oxihidróxidos ( $\alpha$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH) y de Fe<sup>3+</sup> y Fe<sup>2+</sup> en silicatos, confirman que el tráfico en la ciudad contribuye significativamente a la contaminación del aire, lo mismo que las erosiones de los suelos y el cemento y otros materiales de las industrias de construcción en la ciudad. Se supone que el suelo de los alrededores de la ciudad contiene magnetita, hematita, goethita y Fe (II) y Fe (III) en estado iónico. La mayor parte de la goethita en la corteza terrestre es de origen natural, aunque se puede formar de reacciones entre hematita o magnetita con el agua atmosférica, en cuyo caso puede ser de origen antropogénico. Las altas fracciones de hierro observadas, junto con tamaños pequeños de grano son típicas de un medioambiente urbano.

## CONCLUSIONES

Los niveles de partículas suspendidas PM<sub>10</sub> en la ciudad de Panamá están, en general, por debajo del límite diario de 50  $\mu\text{g m}^{-3}$ , pero exceden el valor de 40  $\mu\text{g m}^{-3}$  recomendado internacionalmente. Los valores de PM<sub>10</sub> son mayores en la época seca, mientras que los valores más bajos y por debajo del límite se obtienen en los meses lluviosos de Octubre y Noviembre.

El material particulado tiene mayores concentraciones de Na, K, Mg, Ca y Fe, con un patrón estacional de mayores concentraciones durante la época seca. Los otros elementos estudiados Be, Ni, Cu, Zn, Pb, Mo, Sb, As, Cd tienen concentraciones mucho menores y no muestran un patrón estacional definido.

La presencia de óxidos de hierro ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) grano fino y ultrafino (tamaño nanométrico), identificados con Espectroscopia Mössbauer,



muestran que el tráfico en la ciudad contribuye significativamente a la contaminación del aire. De la misma manera, en aportes no determinados en este trabajo, los oxihidróxidos ( $\alpha$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH) y los silicatos de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , independientemente de la época del año, apuntan hacia la erosión de los suelos y el cemento y otros materiales de las industrias de construcción en la ciudad como fuente principal de material particulado. Las principales fuentes antropogénicas del material particulado en la ciudad son el parque automotor y la industria de la construcción. Los niveles de Pb, Ni y Cd, son bajos y no representan un peligro para la salud de la población.

### **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen al Instituto de Investigaciones Científicas Avanzadas y Servicio de Alta Tecnología (INDICASAT) y al Lic. Félix Rodríguez por la colaboración con los análisis ICP-OES.

### **REFERENCIAS**

Directiva 1999/30/CE del Consejo de Europa, del 22 de abril de 1999, relativa a la fijación de los valores límites para el anhídrido sulfuroso, el dióxido de nitrógeno y los óxidos de nitrógeno, las partículas suspendidas en el aire y el plomo en el aire del ambiente.

Adamson, I. Y. R., H. Frieditis & R. Vincent. 1999. Pulmonary toxicity of an atmospheric particulate sample is due to the soluble Fraction. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 157: 43-50.

Barrero, C., C. Vandenberghe, R. De Grave, E. & G. Pérez. Un estudio Mössbauer sobre goethitas sintéticas: primeros resultados. *Rev. Col. Fis* 27 (2): 387-390 (1995).

Darby Dyar, M., D.G. Agresti, M.W. Schaefer, C.A. Grant & C. Elizabeth. 2006. Mössbauer Spectroscopy of earth and planetary materials. *Sklute, Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 34: 83–125.

Dedik, A. N. & P. Hoffmann. 1992. Chemical characterization of iron in atmospheric aerosols. *Atmos. Environ.* 26A (14): 2545 2548.

Dockery, D. W., C. Arden Pope III, X. Xu, J. D. Spengler, J. H. Ware, M. E. Fay, B. G. Ferris Jr. & F. E. Speizer. 1993. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities, *N. Eng. J. Med.*, 329 (24): 1753 – 1759.

Fernández, B. & O. Pérez. 2007. Contaminación global por partículas totales en la ciudad de Panamá. II Congreso Nacional de Física, Panamá Julio-Agosto.

Harrison, R.M. & Y. Jianxin. 2000. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *Sci. Total Environ.* 249: 85-101.

Hoffmann, P., A. N. Dedik, J. Enslin, S. Weinbruch, S. Weber, T. Sinner, P. Gütlich & H. M. Ortner. 1996. Speciation of iron in atmospheric aerosol samples. *J. Aerosol. Sci.* 27 (2): 325 – 337.

Jaén, J.A., M.S. de Villalaz, L. de Araque & A. de Bósquez. 1997. Kinetics and structural studies of the atmospheric corrosion of carbon steels in Panama. *Hyp. Int.* 110: 93-99.

Jaén, J.A. & G. Garibaldi. 2004. Estudio del efecto estacional sobre la corrosión atmosférica inicial de aceros de bajo carbono en la Ciudad de Panamá. *Tecnociencia* 6 (2): 137-152.

Kopcewicz, B. & M. Kopcewicz. 1986. Air pollution studied by Mössbauer spectroscopy. *Hyp. Int.* 29: 1141-1144.

Kopcewicz, B. & M. Kopcewicz. 1991. Mössbauer study of iron-containing atmospheric aerosols. *Struct. Chem.* (2): (95)303-(104)312.

Kopcewicz, B. & M. Kopcewicz. 1992. Seasonal variations of iron concentration in atmospheric aerosols. *Hyp. Int.* 71: 1457-1460.

Kopcewicz B. & M. Kopcewicz. 1995. Mössbauer study of iron-containing atmospheric aerosols, *Struct. Chem.* 2: 303-312.

Kopcewicz, B. & M. Kopcewicz. 1998. Iron-containing atmospheric aerosols, *Hyp. Int.* 111: 179-187.

Kopcewicz, B. & M. Kopcewicz. 2000. Ecological aspects of Mössbauer study of iron-containing atmospheric aerosols. *Hyp. Int.* 126: 131–135.

Kopcewicz, B. & M. Kopcewicz. 2001. Long-term measurements of iron-containing aerosol by Mössbauer spectroscopy in Poland. *Atmos. Environ.* 35: 3739 -3747.

Kuzmann, E., S. Nagy & A. Vertes. 2003. Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples. *Pure Appl. Chem.* 75 (6): 801–858.

Kündig, W., H. Bömmel, G. Constabaris & R. H. Lindquist. 1966. Some Properties of Supported Small  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles determined with the Mössbauer effect. *Phys. Rev.* 142: 327 – 333.

Leidheiser, Jr. H. & S. Músic. 1982. The atmospheric corrosion of iron as studied by Mössbauer. *Corr. Sci.* 22 (12): 1089-1096.

Ley 36 de 17 de Mayo de 1996. Por la cual se establecen controles para evitar la contaminación ambiental ocasionada por combustibles y plomo.

Long, G. & F. Granjean. 1987. En E. Murad & J.H. Johnston, eds.: *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*. Plenum Press, New York/London. p. 507.

Machado, A., H. Velasquez, N. Cèzra García, L. Acosta, A. Cordova & M. Linares. 2007. Metales en PM<sub>10</sub> y su dispersión en una zona de alto tráfico vehicular, *Interciencia* 32 (5): 312-317.

Mahieu, B., J. Ladriere & G. Desaedeleer, 1976. Mössbauer spectroscopy of airborne particulate matter. *J. Phys.* 37 (12): C6-837.

McCammom, C. 1995. Mössbauer spectroscopy of minerals. American Geophysical Union, Washington, DC. p. 332.

Murad, E. & J. Cashion. 2004. Mössbauer spectroscopy of environmental materials and their industrial utilization. Dordrecht: Kluwer. p.p. 417.

Muxworthy, A. R., E. Schmidbauer & N. Petersen. 2002. Magnetic properties and Mössbauer spectra of urban atmospheric particulate matter: a case study from Munich, Germany. *Geophys. J. Int.* 150 (2): 548 – 570.

Pehkonen, S.O., R. Siefert, Y. Erel, S. Webb & M.R. Hoffmann. 1993. Photoreduction of iron oxyhydroxides in the presence of important atmospheric organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 27: 2056.

Raj, D. & S. Kumar. 1985. Mössbauer Chemical Phase Characterization of Iron aerosols. *Radioanal Nucl. Chem. Letters* 94 (3): 171-176.

Tong Y., A. Li, Y. Cai, X. Ni, Y. Zhang, J.Wang, P. Guo, X. Li & G. Zhang. 2001. Mössbauer study of atmospheric aerosols of Shanghai. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1432-1436.

Valmari, T. & M. Moring. 1995. Testing of different types of flat filtering media for IMS radionuclide stations; STUK - Radiation and Nuclear Safety Authority Research and Environmental Surveillance, Airborne Radioactivity.

Weber, S., P. Hoffmann, J. Ensling, A. N. Dedik, S. Weinbruch, G. Mieke, P. Gütlich & H. M. Ortner. 2000. Characterization of iron compounds from urban and rural aerosol sources. *J. Aerosol Sci.* 31 (8): 987 – 997.

*Recibido septiembre de 2008, aceptado noviembre de 2008.*