

# UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Geología

DIAGNÓSTICO DE PRESENCIA DEL MINERAL CROCOÍTA EN PINTURAS AMARILLAS Y SUELOS DE PARQUES DE HERMOSILLO, SONORA, MÉXICO.

## TESIS

Que para obtener el Grado de:  
Geóloga



**P R E S E N T A:**  
**HERNÁNDEZ VALDEZ**  
**LILIÁN FERNANDA**

**Hermosillo, Sonora, Agosto**  
**del 2017**

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

*A mi tata, Don José Valdez Zayas †*

## **Agradecimientos**

Le agradezco infinitamente a Lázaro Hernández Flores y María Isabel Valdez López, mis amados padres, por el gran apoyo que me han brindado toda la vida, pero sobre todo el amor incondicional que me han hecho sentir.

A mi hermana Mayra, por todos los momentos de felicidad que pasamos juntas y que a pesar de distancia siempre está presente en mi corazón.

A mis pequeños y adorados hermanos, Adrián y Daniel, gracias por ser mis compañeros de vida, los amo con todo mi corazón. No sé qué haría sin ustedes.

Le agradezco a mi novio Carlos por ser un complemento esencial en mi vida y por todo su apoyo, también le agradezco por haber sido parte fundamental para concluir este trabajo, gracias por todas las enseñanzas, gracias al Chevy por ser un guerrero y llevarnos por todo Hermosillo a muestrear los parques.

Y a mi familia en general, pero especialmente a mis tías Edelmira e Ildelisa, por siempre estar para mí con su apoyo incondicional.

A la Dra. Diana Meza, gracias por permitir realizar este trabajo y por el apoyo brindado siempre resolviendo mis dudas, también agradezco sus buenos y sabios consejos. Gracias por ser un gran ejemplo a seguir.

A la Universidad de Sonora y el departamento de geología por haberme brindado un espacio como estudiante y por permitirme utilizar sus instalaciones para llevar a su fin esta tesis.

A la Estación Regional del Noroeste-UNAM, por brindarme un espacio para poder realizar el tratado de las muestras de este estudio.

A mis amigos que siempre me han dado alegrías y aprendizajes, en especial a Rocío por todo el apoyo y momentos bonitos a su lado.

# INDICE

|   |    |
|---|----|
| Lista de figuras .....  | 1  |
| Lista de tablas .....   | 3  |
| Capítulo 1. Generalidades.....  | 4  |
| 1.1. Introducción.....  | 4  |
| 1.2. Objetivo .....   | 7  |
| 1.2.1. General .....  | 7  |
| 1.2.2. Particular.....  | 7  |
| 1.3. Descripción del sitio de estudio .....                             | 7  |
| 1.3.1. Localización.....  | 7  |
| 1.3.2. Clima.....   | 8  |
| 1.3.3. Aspectos ambientales.....  | 9  |
| 1.3.4. Geología .....   | 9  |
| 1.3.5. Edafología.....  | 12 |
| 1.4. Marco Teórico.....   | 14 |
| Capítulo 2. Antecedentes.....   | 15 |
| 2.1 Descripción Mineralógica de la Crocoíta .....                       | 15 |
| 2.2. Normatividad a nivel nacional e internacional sobre pinturas ..... | 19 |
| 2.2.1. Trabajos previos sobre pinturas .....                            | 23 |
| 2.3. Trabajos previos sobre suelos.....                                 | 24 |
| Capítulo 3. Metodología .....   | 26 |
| 3.1. Búsqueda Bibliográfica .....                                       | 26 |
| 3.2. Muestreo y preparación de muestra .....                            | 27 |
| 3.2.1 Muestreo de suelos .....  | 28 |
| 3.2.2. Muestreo de pinturas .....                                       | 29 |
| 3.3. Preparación de muestra .....                                       | 31 |
| Capítulo 4. Métodos analíticos .....                                    | 33 |
| 4.1. Fluorescencia portátil de rayos X.....                             | 33 |
| 4.1.2. Control de calidad .....   | 35 |
| 4.2. Microscopio electrónico de barrido .....                           | 37 |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>4.3. Difracción de rayos X (DRX).....</b>             | <b>38</b> |
| <b>4.4. Espectroscopía Raman .....</b>                   | <b>39</b> |
| <b>Capítulo 5. Resultados y Discusión .....</b>          | <b>39</b> |
| <b>5.1. Caracterización de crocoíta en pinturas.....</b> | <b>40</b> |
| <b>5.2. Resultados de suelos .....</b>                   | <b>51</b> |
| <b>Capítulo 6. ....</b>                                  | <b>55</b> |
| <b>Conclusión y recomendaciones.....</b>                 | <b>55</b> |
| <b>Bibliografía.....</b>                                 | <b>57</b> |

## **Lista de figuras**

- Figura 1.** Localización del área de estudio. **Página 8**
- Figura 2.** Litología general del área de estudio edición propia con información de Rodríguez, *et al.* (1983) y González Sandoval (2005). **Página 11**
- Figura 3.** Edafología del área de Hermosillo, Sonora generada a partir de datos de INEGI. **Página 13**
- Figura 4.** Muestra de cristales de crocoíta de color rojo oscuro. Mide aproximadamente 30 mm x 20 mm x 25 mm. Las imágenes de la muestra muestran el hábito séctil y cristalino de la muestra. Tomada de Mirofoss.com **Página 16**
- Figura 5.** Principales yacimientos de crocoíta en el mundo. **Página 17**
- Figura 6.** A) Estructura monoclinica de la crocoíta, B) Máxima birrefringencia de la crocoíta, C) Composición elemental de la crocoíta. **Página 19**
- Figura 7.** Concentraciones de Pb permitidas en pinturas en el mundo, imagen editada de “Global Report on the Status of Legal Limits on Lead in Paint” de la United Nations Environment Programme, 2016. **Página 21**
- Figura 8.** Área urbana y localización de muestras recolectadas; los puntos indican las claves indicadas para las muestras, además se enmarcan las calles o avenidas principales de la mancha urbana. **Página 27**
- Figura 9.** Muestreo de suelos tomado según el método de tresbolillo especificado en la NOM-132. **Página 28**
- Figura 10.** Toma de muestra de pintura. **Página 29**
- Figura 11.** Secado de suelos en horno. **Página 31**

**Figura 12.** Tamices utilizados (a) y Ro-tap (b) para la separación de muestras de suelo en fracciones homogéneas de interés, baño ultrasónico utilizado para la limpieza de tamices (c) y resultado final de muestras tamizadas (d). **Página 32**

**Figura 13.** Principio de la técnica de Fluorescencia de rayos X. **Página 34**

**Figura 14.** Imagen tomada de información del equipo Niton FXL “A Health Physics Overview of Handheld and Portable X-Ray Fluorescence Analyzers”. **Página 35**

**Figura 15.** Fotografías ilustrando sitios de muestreo tanto de suelos como de equipos de parque. **Página 41**

**Figura 16.** Grafica de concentraciones de Pb y Cr en pinturas de parques de Hermosillo, Sonora. **Página 43**

**Figura 17.** Mapas de concentraciones de Pb en pinturas muestreadas en parques. **Página 44**

**Figura 18.** Mapas de concentraciones de Cr en pinturas muestreadas en parques. **Página 45**

**Figura 19.** Gráfica de Pb en pinturas del presente estudio comparadas con estudios a nivel internacional. **Página 46**

**Figura 20.** Gráfica de Cr en pinturas del presente estudio comparadas con estudios a nivel internacional. **Página 46**

**Figura 21.** Muestra Pn-2, ubicado al Nw de la Ciudad de Hermosillo en la que se observa A) imagen BSE y B) espectro EDS correspondiente a la composición Pb-Cr, imagen obtenida en el equipo Phenom cortesía de Petroservicios. **Página 47**

**Figura 22.** Imágenes obtenidas BSE del equipo SEM Hitachi TM3030 Plus que muestran pintura amarilla de calle recolectada en Hermosillo mostrando, A) muestra de pintura amarilla degradada, B) muestra de pintura fresca y sus espectros EDS respectivos en los que se destaca la composición de Pb y Cr de este mineral. Con tonalidades blancuzcas se ve este mineral de aspecto elongado y fibroso ya que debido al alto número atómico del Pb y Cr se resalta de esta forma por el detector BSE del SEM. Cabe destacar la ausencia de los cristales en la imagen B) con respecto a la imagen A), ya que de una muestra recolectada presentaba mayor erosión que la otra lo que es un claro proceso de liberación de este en el medio ambiente. **Página 48**



**Figura 23.** Difractograma resaltando la mineralogía de interés en este estudio tales como, crocoíta y otros óxidos de Pb y Cr que muestran la presencia de estos minerales en el polvo urbano, junto con otras fases mineralógicas no señaladas (inédito Meza-Figueroa *et al.*).

**Página 49**

**Figura 24.** Espectro Raman de crocoíta en pintura la interpretación del espectro fue hecha usando Lab Spec software and Sigmaplot 11.0 (Función pseudo voigt).

**Página 50**

**Figura 25.** Gráfica de comparación de Pb en suelos de parques vs suelos naturales.

**Página 51**

**Figura 26.** Gráfica de comparación de Cr en suelos de parques vs suelos naturales.

**Página 51**

**Figura 27.** Concentración de Plomo en suelos de parques muestreados.

**Página 52**

**Figura 28.** Concentración de Cromo en suelos de parques muestreados.

**Página 53**

## **Lista de tablas**

**Tabla 1.** Descripción del mineral crocoíta.

**Página 18**

**Tabla 2.** Comparativa de estudios de Pb en pinturas a nivel internacional vs este estudio.

**Página 22**

**Tabla 3.** Comparativa de estudios de Cr en pinturas a nivel internacional vs este estudio.

**Página 22**

**Tabla 4.** Localización de parques muestreados.

**Página 30**

**Tabla 5.** Control de calidad, de precisión y exactitud según el método 6200 de USEPA.

**Página 37**

**Tabla 6.** Concentraciones de todos elementos analizados en el equipo de fluorescencia de rayos x para muestras de pintura (“LOD” Limite de detección no detectada).

**Página 42**

**Tabla 7.** Concentraciones de estudios previos en pinturas.

**Página 42**

**Tabla 8.** Composición a nivel global de rocas, la concentración de cada elemento es en mg/Kg, datos tomados de Wilson, 2007.

**Página 54**

# Capítulo 1. Generalidades

## 1.1. Introducción

El destino ambiental de minerales utilizados en productos generados por el hombre ha sido poco explorado por lo que se desconoce el efecto que estos pueden tener tanto en los ecosistemas como en la salud humana y animal. Un ejemplo claro de esto es el uso del mineral crocoíta (cromato de plomo) como un pigmento que se agrega a distintos tipos de pintura.

Existen trabajos publicados en los cuales muestran que la pintura a base de plomo es una fuente importante de exposición al plomo en la infancia, aunque la exposición al plomo también afecta a los adultos, los niños sufren daños aún en presencia de cantidades mucho más pequeñas y absorben hasta 5 veces más el plomo ingerido que los adultos. Las deficiencias nutrimentales en la infancia provocan que el niño absorba más rápidamente el plomo (WHO, 2010).

Este metal entra al organismo de un infante ya sea por medio de ingestión o inhalación y en algunos casos a través de la placenta y durante la lactancia. Una vez que el plomo está dentro del organismo tiene el potencial de dañar varios sistemas y vías de carácter biológico. Un niño expuesto al plomo puede tener afectaciones en el sistema nervioso central y el cerebro, aunque también puede afectar el sistema circulatorio, los riñones y el esqueleto (Needleman, 2004; Bellinger, 2008).

El plomo también se clasifica como sustancia química que altera las glándulas endócrinas (Iavicoli *et al.*, 2009)

Según información de la OMS sobre la intoxicación por plomo, “No existe un nivel de exposición al plomo que pueda considerarse seguro”.

Se han encontrado evidencias de déficit de atención por la exposición de plomo a temprana edad, cuando un menor de edad queda expuesto al plomo, el daño a su sistema nervioso aumenta las probabilidades de que experimente dificultades en el entorno escolar y exhiba un comportamiento impulsivo y violento. La exposición al plomo en etapas tempranas de la vida

también se asocia frecuentemente a hiperactividad, falta de atención, desórdenes de comportamiento, delincuencia juvenil (Prüss-Üstün *et al.*, 2006; Mielke *et al.*, 2012; WHO, 2010).

A medida que las pinturas se deterioran o están sujetas a fricción o impacto tienden a dañarse y liberan partículas finas de compuestos de plomo al polvo y el suelo (WHO, 2010).

La pintura es una mezcla de pigmentos, solventes, y otros aditivos y el termino se utiliza para distintos tipos productos que incluyen los barnices, tintas, esmaltes y otras revestaduras, inhibidores de corrosión y pigmentos para color u opacidad (Gottesfeld *et al.*, 2014; Jeffs y Jones, 1999). Las formas de plomo más comunes en las pinturas se presentan en blanco ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ), rojo ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), sulfato básico de Pb ( $\text{PbO} \cdot 2\text{PbSO}_4$ ), amarillo de plomo-estaño ( $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ), antimoniato de plomo ( $\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2$ ) ó ( $\text{Pb}(\text{SbO}_4)_2$ ), amarillo de plomo (PbO), óxido de cloruro de plomo ( $\text{PbCl}_2 \cdot 6\text{PbO}$ ), rojo fuego mineral ( $7\text{Pb} \cdot \text{CrO}_4$ ) ( $2\text{PbSO}_4$ ) ( $1\text{Pb} \cdot \text{CrO}_4$ ) (Mass *et al.*, 2012; Heaton, 1940; Doerner, 1977).

Muchos objetos de metal en ambientes domésticos, urbanos, industriales y rurales con los que tiene contacto el humano, están recubiertos con pinturas que tienen cantidades significativas de plomo (Martínez, 2000).

El plomo es un metal altamente versátil y ampliamente utilizado, pero tóxico. Sobre todo, en el último siglo, su uso ha dado lugar a que se convierta en un contaminante medioambiental global (Meyer *et al.*, 2008).

La producción mundial de cromo se concentra en algunas regiones. De las 16.400.000 toneladas producidas en todo el mundo, se producen 15,376,000 toneladas en siete países: Sudáfrica, India, Kazajistán, Zimbabue, Finlandia, Brasil y Turquía. Aunque los Estados Unidos, no son un importante productor primario de cromo, es uno de los principales importadores y productores mundiales de compuestos de cromo, con aproximadamente 3,400 instalaciones que producen 170,000 toneladas métricas de compuestos que contienen cromo. Se utilizan para la conservación de la madera (52%), el curtido del cuero (13%), el acabado del metal (13%), los pigmentos de pintura (12%) y otras aplicaciones (USGS, 2014). El uso de este mineral es relativamente escaso, se utiliza como pigmento en la pintura, siendo idéntico en la composición

con el producto artificial de cromo amarillo, debido a su rareza en la naturaleza otro uso de esta es el coleccionismo (Mirofoss.com, 2017; Naturaleza y turismo, 2017). La fabricación de la crocoíta, así como su origen natural es difícil determinarlo en el ámbito comercial, ya que existen exportadores de este compuesto y algunos comercializan crocoíta natural, y otros cuentan con sus laboratorios para fabricar este producto. Los yacimientos de crocoíta más importantes se encuentran en Vulture, Arizona, E.U.A., España, Montes Urales, Rusia y Tasmania, Australia (Naturaleza y turismo, 2017).

El cromato de plomo se identificó por primera vez en 1766 por Lehmann y años más tarde fue introducido como un pigmento de cromo color amarillo brillante, su fórmula  $PbCrO_4$  y su composición es de PbO 69%,  $CrO_3$  31% y tiene una estructura monoclinica. La crocoíta ocurre de manera natural como una fase secundaria en las partes oxidadas de los sistemas hidrotermales por la circulación de líquidos ricos en Cr de rocas ultramáficas. Los yacimientos más importantes se encuentran en Tasmania (Mugnaini, 2006; Frost, 2004; Crane *et al.*, 2001).

La crocoíta se ha utilizado en pinturas europeas desde el siglo XIX para tener una mejor preservación de las obras artísticas. (Mugnaini, 2006)

Es común encontrar crocoíta en pintura de las carreteras. Se descubrieron partículas que contenían Cr, Pb, entre otros componentes importantes en el polvo de una carretera muy utilizada (Murakami *et al.* 2007).

Recientemente se ha reportado cromato de plomo como una fuente importante de Pb y Cr en pintura utilizada en parques del Sur de Inglaterra. (Turner *et al.*, 2016). En algunos países como Austria, Alemania, Dinamarca, entre otros, las regulaciones no permiten plomo en pinturas. En cambio, en México se tiene un vacío legal en las regulaciones del uso de pinturas que contienen plomo. Se desconoce la magnitud del pasivo ambiental, así como la distribución actual en el ambiente de estos materiales por lo que es importante evaluar las fuentes y destino ambiental de los cromatos de plomo.

En consecuencia, el presente estudio se enfoca en parques ya que representan un lugar de exposición a población vulnerable (niños) y a la fecha no se ha explorado en México las pinturas

en estos sitios. Este trabajo busca proporcionar las metodologías de diagnóstico ambiental de la presencia de crocoíta en pinturas, y su presencia en muestras de suelo.

## **1.2.Objetivo**

### **1.2.1. General**

- Determinar la presencia del mineral crocoíta en pinturas de juegos en parques.

### **1.2.2. Particular**

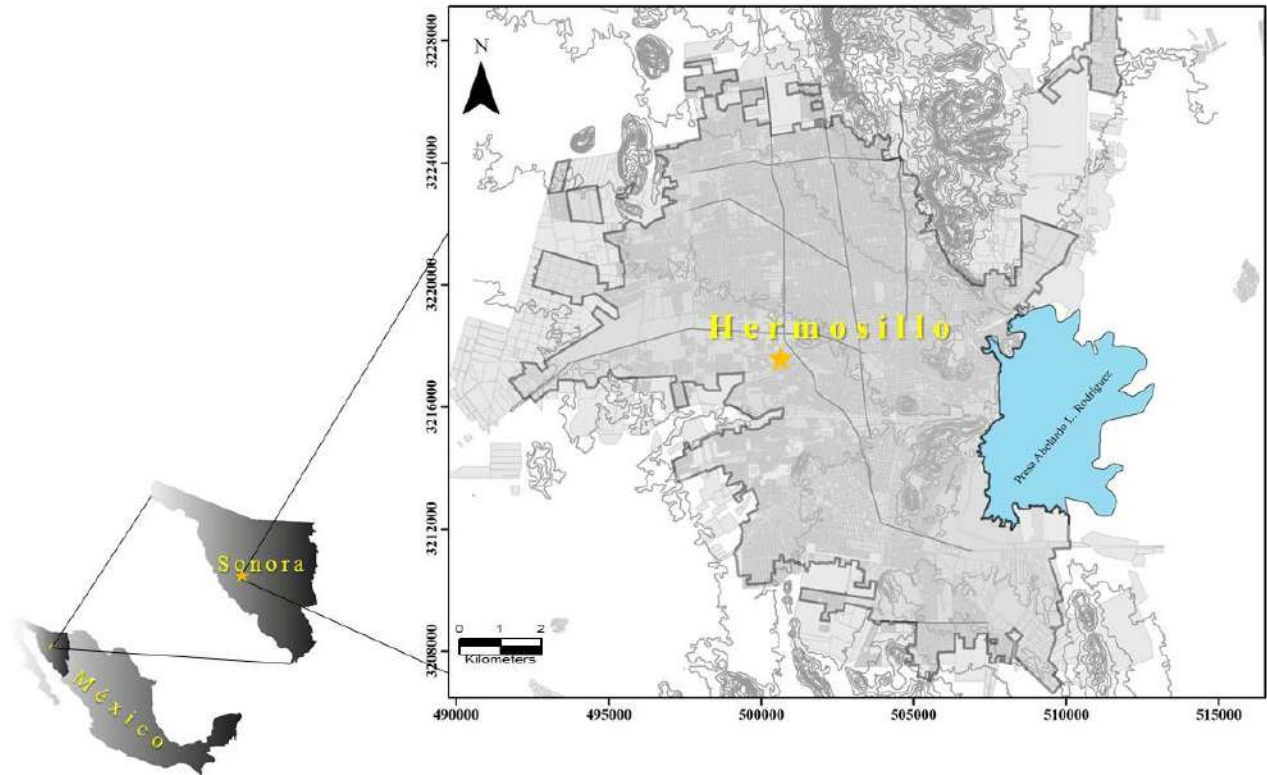
- Determinar composición de metales en pinturas de juegos.
- Determinar la concentración de Pb y Cr en pinturas.
- Hacer una revisión bibliográfica de la normatividad en el tema de pinturas.

## **1.3.Descripción del sitio de estudio**

### **1.3.1. Localización**

Hermosillo se localiza al NW de México dentro del desierto de Sonora el cual abarca parte de Arizona y California en Estados Unidos, representando una de las zonas áridas más importantes en el mundo (Figura 1). La altitud de esta ciudad es de 210 metros sobre el nivel del mar (García-Rico *et al.*, 2015; Meza-Figueroa *et al.*, 2007)

El área urbana comprende los 146 km<sup>2</sup> y tiene una población de 715,061 habitantes (INEGI, 2010).



**Figura 1.** Localización del área de estudio.

### 1.3.2. Clima

El clima en Hermosillo se caracteriza por tener altas temperaturas durante el verano que varían entre los 35 a 49°C y de 8 a 5°C durante el invierno. El clima es caracterizado como árido a semiárido con una precipitación anual baja (75-300 mm) pero la mayor parte del año el clima es seco y esto afecta a la región por las cortas, pero intensas lluvias durante el monzón de verano. El potencial de erosión presentado por el Monzón de Norte América en Hermosillo intensifica la emisión de los polvos principalmente en el área urbana (Meza-Figueroa *et al.*, 2016; Moreno-Rodríguez *et al.*, 2015; Del Río Salas *et al.*, 2012).

La ciudad de Hermosillo está incluida en el desierto de Sonora y se ubica dentro del cinturón de las principales regiones desérticas emisoras de polvo a nivel mundial. La región de Sonora integra el golfo de California al oeste, donde la fuente emisora de polvo es natural, y en la parte este, la fuente de polvo es antrópica. Las regiones desérticas más grandes del planeta están

dentro de este cinturón de polvo, colocando una gran cantidad de material particulado, contaminantes y alérgenos potenciales en suspensión que son transportados por el viento y otros medios a través de kilómetros desde su fuente emisora. (Prospero, 2002; Goudie, 2014).

### **1.3.3. Aspectos ambientales**

Desde 1970 Hermosillo ha tenido un incremento en su actividad industrial y en su agricultura, algunas de sus industrias son: una planta ensambladora de autos, molinos de harina, cerámica, maquiladoras de ropa/textiles, procesadoras de metales, dos plantas cementeras, plantas de productos electrónicos, tres subestaciones eléctricas, una panificadora, una embotelladora de refrescos, aeropuerto, central de autobuses y una de las más importantes minas de wollastonita. La mayoría de la actividad industrial se concentra al sureste de la ciudad en el parque industrial. (Meza-Figueroa *et al.*, 2007; Del Río-Salas *et al.*, 2012; Moreno-Rodríguez *et al.*, 2015)

### **1.3.4. Geología**

En una descripción general de la geología de Hermosillo encontramos rocas de diversas edades y orígenes. Al lado este de Hermosillo se extiende en la Sierra Espinazo Prieto un cinturón de rocas graníticas orientado a NW-SE. Las rocas sedimentarias/metamórficas (calizas, mármoles con wollastonita, hornfels), y granitos afloran en el Cerro de la Campana. Esta característica topográfica orientada al NW-SE actúa como una barrera natural al polvo transportado por el aire (Del Río-Salas *et al.*, 2012).

Afloran rocas carbonatadas paleozoicas en el cerro la Campana, la Cementera, Tecoripa, Agualurca, y Lomas el Rayo (Rodríguez-Castañeda, 1981). En algunos lugares afectadas por metamorfismo de contacto formando hornfels y mármoles los cuales presentan fenocristales de vesubianita y ocasionalmente cristales de wollastonita.

De edad mesozoica se encuentran limolitas, calizas, calizas arcillosas, calcarenitas y microconglomerados (Triásico-medio), afloran en la Sierra La Flojera.

El Cretácico aflora un intrusivo que varía de composición de granito a granodiorita principalmente en la Sierra Bachoco, además también aflora en otras áreas como en los cerros el Mariachi, el Coloso, el Ranchito, cerro Piedra Bola y al Sur del cerro la Cementera (González-Sandoval, 2005).

Diques de diversas composiciones (riolíticos, de andesita-diorita, pegmatita-aplita y lamprófidos) afloran asociados al intrusivo de la Sierra el Bachoco, en el cerro la Cementera y cerro el Ranchito aflora granito-granodiorita. Por relaciones cortantes estos diques son más jóvenes que el intrusivo (Terciario o más joven).

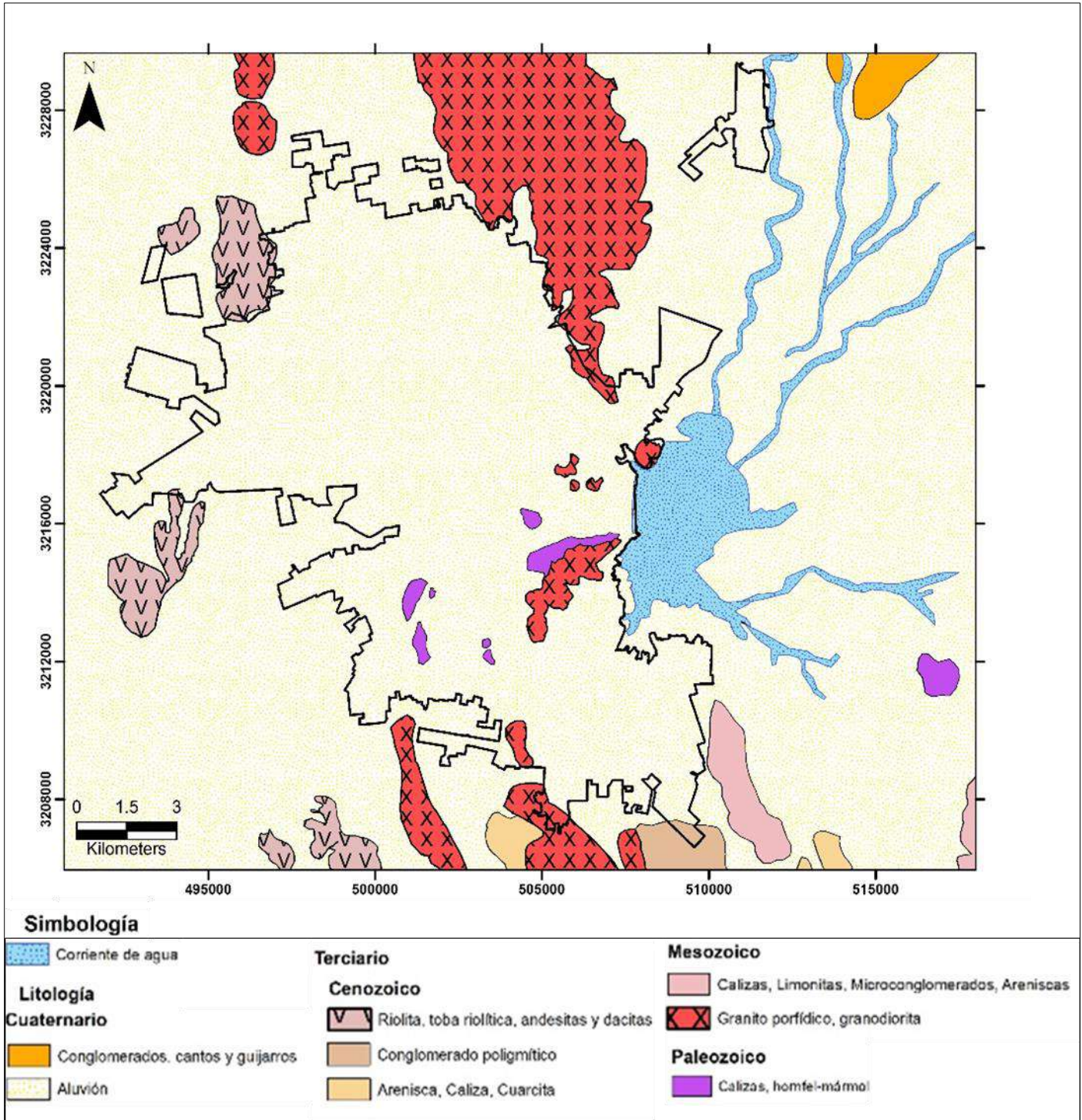
En los cerros las Cuevitas y Cerro Colorado afloran riolitas, ignimbritas, y una variedad de rocas félsicas de edad cenozoica.

Al NE de Hermosillo aflora una unidad conglomerática (polimíctico).

De edad cenozoica (Terciario) hay una variedad de rocas volcánicas representadas por derrames piroclásticos-riolíticos, tobas, brechas volcánicas, andesitas y dacitas afloran al sur de Hermosillo.

En el cerro las Víboras aflora un conglomerado del cuaternario, además también hay gravas, arenas y limos, producto de erosión. El aluvión (arcillas, arenas y otros sedimentos no consolidados) constituyen la unidad más joven (Figura 2).





**Figura 2.** Litología general del área de estudio edición propia con información de Rodríguez, *et al.* (1983) y González Sandoval (2005).

### **1.3.5. Edafología**

En el área de estudio se toman en cuenta los suelos Calcisol, Regosol, Cambisol, Phaeozem y Vertisol, en referencia a los principales grupos de suelos del World Reference Base of Soil Resources (WRB) el cual es el estándar internacional de sistema de Clasificación de suelos respaldado por la International Union of Soil Sciences

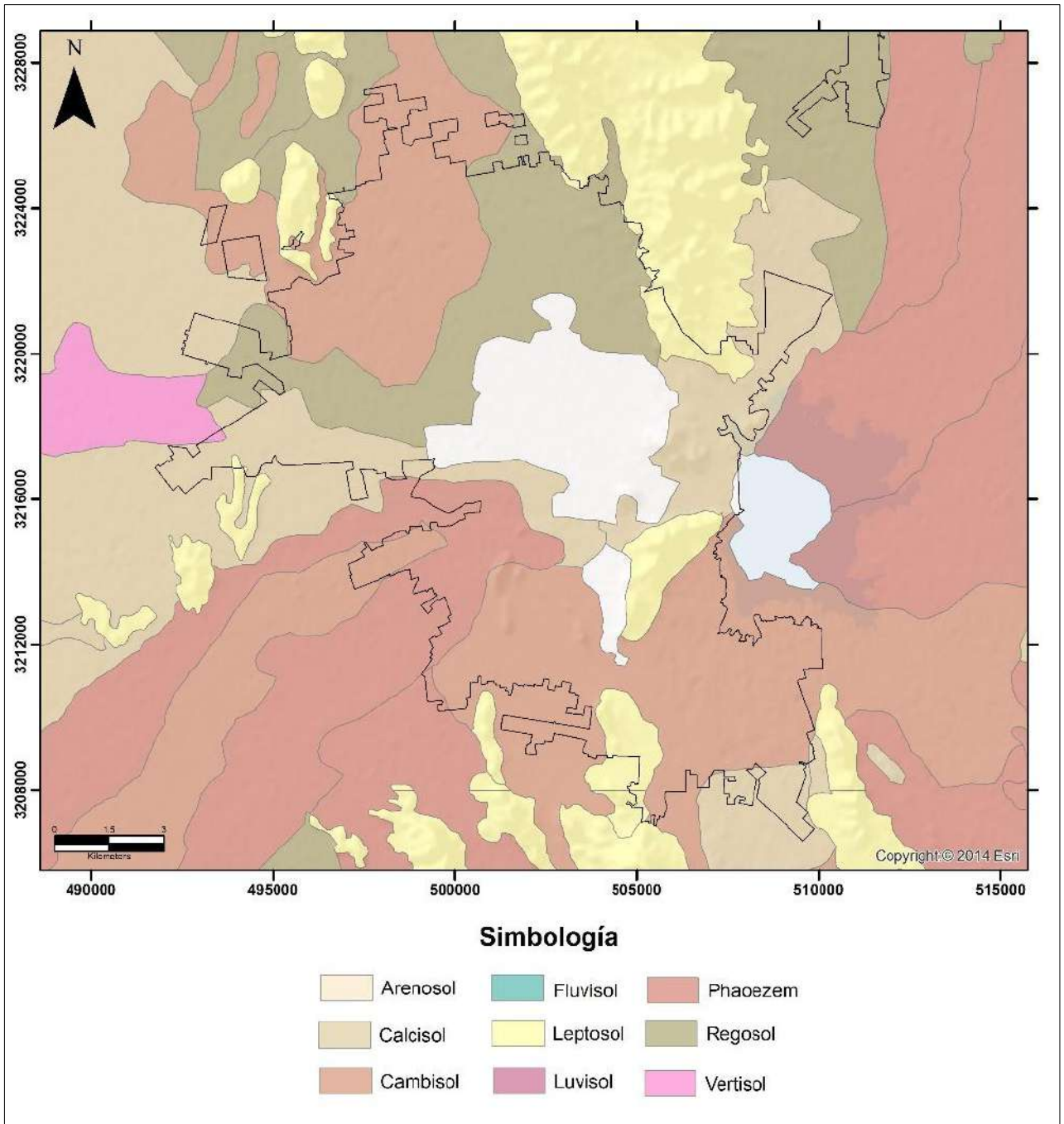
Los suelos con más abundancia en el área son los Calcisoles, los cuales tienen ocurrencia en zonas áridas y semiáridas, donde la falta de humedad provoca la acumulación de material calcáreo secundario (WRB, 2014).

Los Regosoles son suelos que dan en todo tipo clima, pero son más comunes en zonas áridas-semiáridas, es un suelo relativamente joven y pedregoso, son pobres en materia orgánica y son parecidos a las rocas que les da origen (WRB 2014; INEGI, guía para la interpretación de cartografía edafológica).

Los suelos Phaeozem se caracterizan por ser suelos bien desarrollados con horizonte superficial oscuro, con potencial agrícola por su alto contenido en materia orgánica. Están más intensamente lixiviados a comparación de otros suelos de desarrollo similar (Chernozems y Kastanozems) (SEMARNAT, 2012).

Los Vertisoles, son suelos influenciados por presencia de agua y se dan en ambientes fluviales, lacustres y marinos. Presentan un alto contenido de arcillas que tienen la propiedad de expandirse con la humedad y contraerse en temporada de sequía. Su ocurrencia es en climas templados y cálidos.

Los Cambisoles es otro de los grupos de suelos que se encuentran en el área de estudio y son caracterizados por una capa con terrones que presentan vestigios del tipo de roca subyacente y que además puede contener pequeñas acumulaciones de arcilla, carbonato de calcio, fierro o manganeso (INEGI, guía para la interpretación de cartografía edafológica) (Figura 3).



**Figura 3.** Edafología del área de Hermosillo, Sonora generada a partir de datos de INEGI.

#### 1.4. Marco Teórico

Diversos trabajos han evaluado la cantidad de metales potencialmente tóxicos y sus compuestos utilizados en la elaboración de pinturas normalmente conocidos como inhibidores de corrosión y pigmentos para color u opacidad (Abel, 2000).

La pintura es una mezcla de pigmentos, solventes, y otros aditivos. Se utiliza para distintos tipos de productos que incluyen los barnices, tintas, esmaltes y otras revestaduras, inhibidores de corrosión y pigmentos para color u opacidad, también se utiliza en industrias y en menor cantidad en pinturas contemporáneas (Gottesfeld et al., 2014; Jeffs y Jones, 1999).

Informes recientes sugieren que las nuevas pinturas que contienen pigmentos a base de Pb todavía están disponibles en algunas partes del mundo (Lin *et al.*, 2009).

Trabajos previos han identificado metales tales como plomo (Pb), zinc (Zn), cadmio (Cd), manganeso (Mn), níquel (Ni), cobre (Cu), cobalto (Co), Cromo (Cr), y Vanadio (V) en pinturas utilizadas en construcciones, casas, áreas recreativas y otras construcciones públicas (Mielke *et al.* 2008).

El problema de contenidos anómalos o muy altos de los metales antes mencionados es el riesgo que representa la liberación a través del desgaste de los materiales y eminente integración a los medios como suelo y/o polvos que sirven como reservorios. Los medios por los que puede ocurrir el desgaste de las pinturas en construcciones pueden ser por diferentes fenómenos como abrasión, desgaste por radiación ultravioleta (UV) y humedad.

Los medios por los cuales ocurre el desgaste de estos materiales pueden ser, a través de abrasión o degradarse por radiación UV y humedad la pintura empieza a romperse y desprenderse y las partículas eventualmente a integrarse al ambiente (suelos y polvos).

El plomo se agrega a la pintura en pigmento (para color) y agentes de secado, el color por sí solo no es suficiente para predecir su concentración de plomo (Gottesfeld, *et al.*, 2014).

Sin embargo, muy poca atención se ha puesto a las rutas y grados de exposición de Pb y otros metales en niños que potencialmente tienen las pinturas en parques públicos (Takaoka *et al.*, 2006; Mathee *et al.*, 2009) (Turner A., *et al.*, 2016).

Los niños, los animales y los pájaros tienen mayor riesgo a la exposición de los suelos que están contaminados con polvos de pintura (Finkelstein *et al.*, 2003; Takaoka *et al.*, 2006; Turner *et al.*, 2009).

Partículas de metales potencialmente tóxicos que se desprenden de la pintura se encuentran en la superficie de las carreteras en Kobe, Japón y son reconocidos como un contaminante importante. En Niigata, Japón, se encontraron partículas de pintura amarilla en polvo que se aerotransportan, contribuyendo de un 0.3% al 0.1% como contaminante (Fukuzaki *et al.*, 1986; Adachi y Tainosho, 2004).

## Capítulo 2. Antecedentes

En esta sección se analizan trabajos previos sobre pinturas, enfocándose en plomo y cromo y haciendo una comparativa de la normatividad a nivel nacional e internacional. También se hace referencia a trabajos previos de investigación que se enfocan en pinturas.

### 2.1 Descripción Mineralógica de la Crocoíta

La crocoíta es un mineral de cromato de plomo poco común, fue descubierto en el depósito de Berezovsky cerca de Ekaterinburg en los Montes Urales de Rusia en 1766 por Lehmann. Este mineral fue originalmente nombrado crocoise por FS Beudant en 1832, del griego κροκος, (azafrán), en alusión a su color, un nombre primero alterado a crocoisite para después ser nombrado, crocoíta. El oro se encuentra a menudo asociado a este mineral. Se han encontrado ejemplos excepcionales de cristales de crocoíta en la mina Adelaida en Dundas, Tasmania (Figura 4); tiene un hábito en muestra de mano a prismas largos y delgados, de 7,5 a 10 cm de largo, con un brillante brillo y color. La crocoíta es también el emblema mineral oficial de Tasmania (Mugnaini, 2006.; Mirofoss.com, 2017). Los yacimientos de crocoíta ocurren como una fase secundaria en las partes oxidadas de los sistemas hidrotérmicos por la circulación de líquidos ricos en Cr de rocas ultramáficas (Frost, 2004).

Describiéndolo composicionalmente, este es un mineral de plomo, cromo y oxígeno que cristaliza en el sistema monoclinico. La relativa rareza de la crocoíta está relacionada a condiciones específicas requeridas para su formación; una zona de oxidación de mineral de plomo y la presencia de rocas ultramáficas que sirven como fuente de cromo (cromita). Para la formación de crocoíta es necesaria la oxidación de la cromita y la descomposición de la galena u otros minerales de plomo primarios (Tabla 1) (Mirofoss.com, 2017).

El uso de este mineral es relativamente escaso, se utiliza como pigmento en la pintura, siendo idéntico en la composición con el producto artificial (sintético) de cromo amarillo, debido a su rareza en la naturaleza otro uso de esta es el coleccionismo (Mirofoss.com, 2017; Naturaleza y turismo, 2017)

Estar en contacto con este mineral produce un riesgo a la salud, ya que los minerales de cromato de plomo contienen el ion cromato considerado ensimismo carcinogénico y mutagénico (cromo VI) y plomo. También presenta peligro ambiental ya que puede causar daño al ecosistema local si se vierte en el suministro de agua (Mirofoss.com, 2017).

Los yacimientos de crocoíta más importantes se encuentran en Vulture, Arizona, E.U.A., España, Montes Urales, Rusia y Tasmania Australia (Figura 5) (Naturaleza y turismo, 2017).



**Figura 4.** Muestra de cristales de crocoíta de color rojo oscuro. Mide aproximadamente 30 mm x 20 mm x 25 mm. Las imágenes de la muestra muestran el hábito séctil y cristalino de la muestra. Tomada de Mirofoss.com.

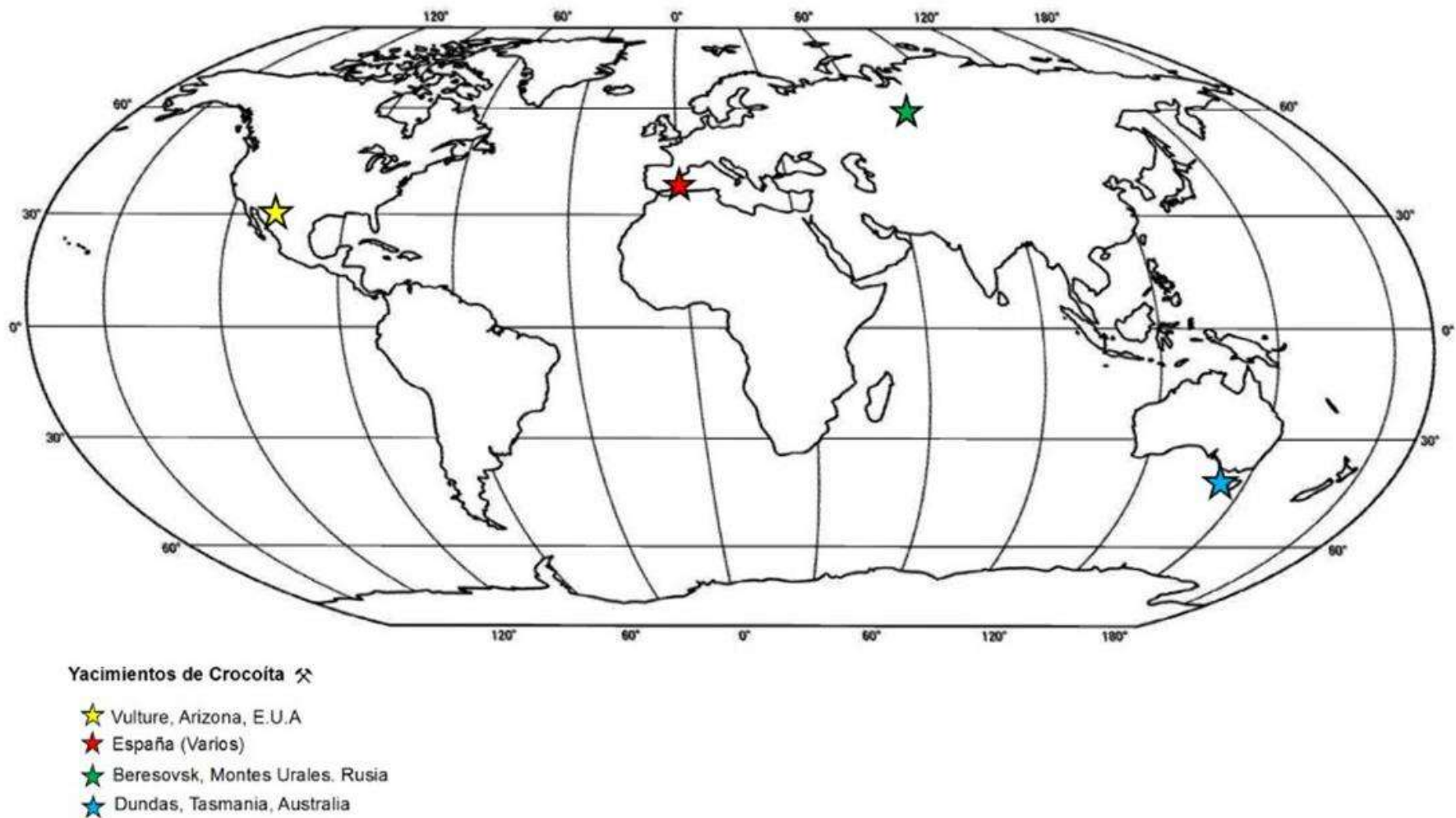
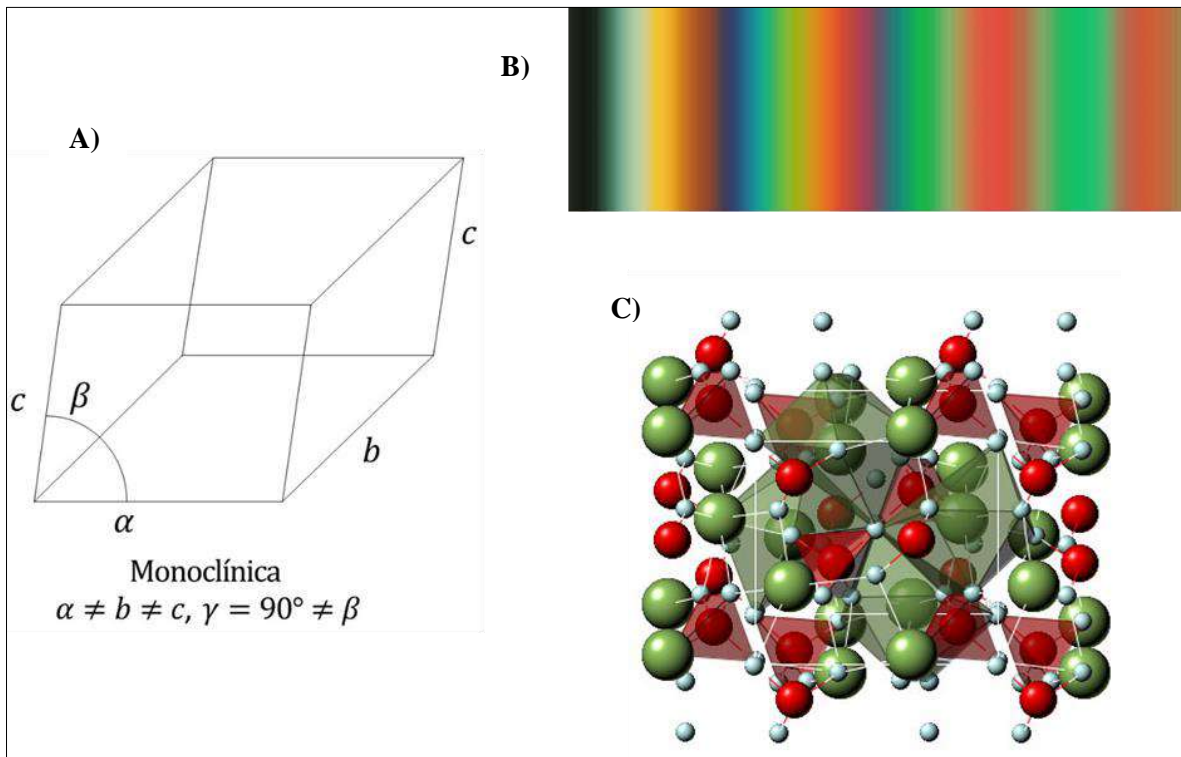


Figura 5. Principales yacimientos de crocoíta en el mundo.

**Tabla 1.** Descripción del mineral crocoíta.

| <b><i>Crocoíta</i></b>             |  |
|------------------------------------|--|
| <b>Propiedades Físicas</b>         |  |
| <b>Exfoliación:</b>                | Primera exfoliación: <i>Notable</i> en [110]<br>Segunda exfoliación: <i>Notable</i> en [001]<br>Tercera exfoliación: <i>Notable</i> en [100] |
| <b>Color:</b>                      | Naranja, rojo o amarillo   |
| <b>Color en sección fina:</b>      | Incolora   |
| <b>Densidad:</b>                   | 5.90kg/m <sup>3</sup> a 6.10kg/m <sup>3</sup>  |
| <b>Transparencia:</b>              | Translúcido  |
| <b>Fractura:</b>                   | Séctil   |
| <b>Dureza (Mohs):</b>              | 2.5-3  |
| <b>Luminiscencia</b>               | No fluorescente  |
| <b>Lustre:</b>                     | Adamantino   |
| <b>Raya:</b>                       | Amarillo-naranja   |
| <b>Hábito:</b>                     | Acicular a séctil cristalino   |
| <b>Radioactividad:</b>             | No radioactivo   |
| <b>Magnetismo:</b>                 | No magnético   |
| <b>Composición química</b>         |  |
| <b>Fórmula empírica:</b>           | PbCrO <sub>4</sub>   |
|                                    | Cromo (Cr) 16.09% ●  |
| <b>Composición elemental:</b>      | Plomo (Pb) 64.11% ● (ver Figura 6 [C])   |
|                                    | Oxígeno (O) 19.80% ●   |
| <b>Impurezas comunes:</b>          | Sulfuro (S)<br>Zinc (Zn)   |
| <b>Cristalografía</b>              |  |
| <b>Sistema cristalino:</b>         | Monoclínico (ver Figura 6 [A])   |
| <b>Clase:</b>                      | Prismático   |
| <b>Ejes axiales:</b>               | a: b: c = 0.9569: 1: 0.9139  |
| <b>Grupo espacial:</b>             | P2(1) /n   |
| <b>Parámetros de la celda</b>      | a=7,12Å b=7,44Å c=6,8Å   |
| <b>Estructura del cristal</b>      | β=77, 55°  |
| <b>Volumen de unidad de celda:</b> | V 351,74Å  |
| <b>z:</b>                          | 4  |
| <b>Datos ópticos</b>               |  |
| <b>Tipo:</b>                       | Biaxial (+)  |
| <b>Pleocroísmo (x):</b>            | No   |
| <b>pleocroísmo (y):</b>            | No   |
| <b>RL valores</b>                  | n <sub>α</sub> = 2,31; n <sub>β</sub> = 2,37; n <sub>γ</sub> = 2,66  |
| <b>2V:</b>                         | 57°  |
| <b>Máxima birrefringencia:</b>     | δ = 0,370 (ver Figura 6 [B])   |
| <b>Dispersión:</b>                 | Very strong, r>v, inclined   |





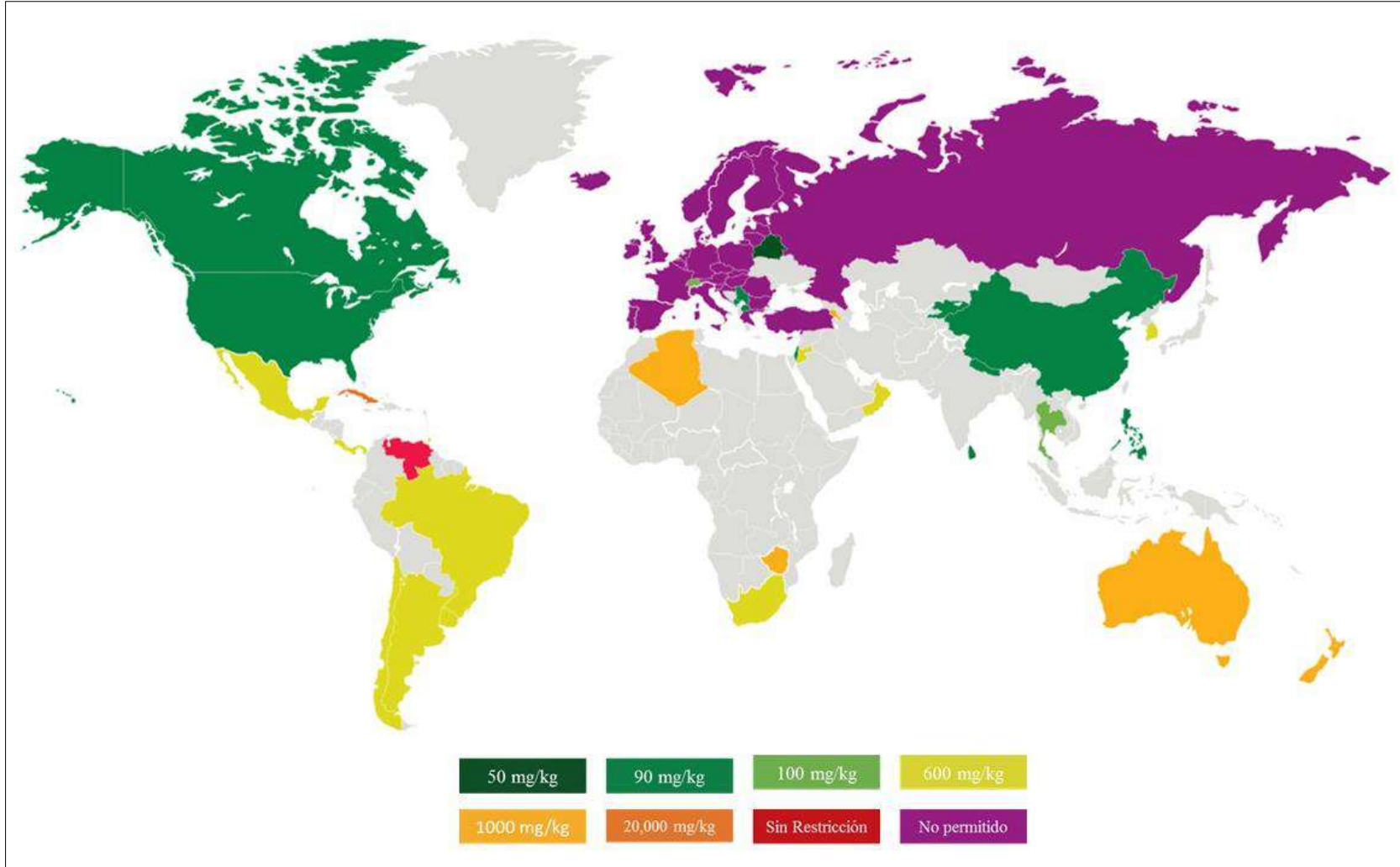
**Figura 6.** A) Estructura monoclinica de la crocoíta, B) Máxima birrefringencia de la crocoíta, C) Composición elemental de la crocoíta.

## 2.2. Normatividad a nivel nacional e internacional sobre pinturas

En el año 2016 el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP, por sus siglas en inglés), realizó un reporte en el cual ofrecen una visión global del progreso de los países en la aprobación de leyes y fabricación, importación, exportación, venta y uso de pinturas de plomo. También ilustra una gama de enfoques legales que intentan limitar el uso de pintura que contenga plomo y las regulaciones sobre el plomo en la pintura (Figura 7).

En dicho reporte se presentan las cantidades permitidas de plomo en pinturas de diferentes países que se enlistan a continuación:

- Bielorrusia permite 50 mg/Kg.
- Canadá, China, Israel, Kirguistán., República de Macedonia, Montenegro, Nepal, Filipinas, Serbia, Sri Lanka y Estados Unidos permiten 90 mg/Kg.
- Suiza, Tailandia permiten 100 mg/Kg
- Argentina, Brasil, Chile, Costa Rica, Dominica, Jordania, México, Omán, Panamá, Sudáfrica, República de Corea, Trinidad y Tobago y Uruguay permiten 600 mg/Kg
- Argelia, Armenia, Australia, Nueva Zelanda y Zimbabue 1000 mg/Kg
- Cuba 20000 mg/Kg
- Antigua y Barbuda, Venezuela y Fiyi no tienen límite en cantidades de plomo en pintura.
- Austria, Bélgica, Bulgaria, Croacia, Chipre, República Checa, Dinamarca, Estonia, Finlandia, Francia, Alemania, Grecia, Hungría, Islandia, Italia, Irlanda, Letonia, Liechtenstein, Lituania, Luxemburgo, Malta, Mónaco, Países Bajos, Noruega, Polonia, Portugal, Rumania, Rusia, Eslovaquia, Eslovenia, España, Suecia y Turquía no permiten el uso de pinturas a base de plomo.



**Figura 7.** Concentraciones de Pb permitidas en pinturas en el mundo, imagen editada de “Global Report on the Status of Legal Limits on Lead in Paint” de la United Nations Environment Programme, 2016.

Sin embargo, en publicaciones científicas se han detectado concentraciones en pinturas aplicadas a estructuras de parques, construcciones, casas, que difieren de los límites establecidos previamente para plomo (Tabla 2).

**Tabla 2.** Comparativa de estudios de Pb en pinturas a nivel internacional vs este estudio.

| País                   | Valor (mg/Kg) |         | Autor(es)                                   | Observaciones  |
|------------------------|---------------|---------|---|--|
|                        | Max           | Min     |   |  |
| Nepal, Asia            | 200,000       | 60      | Gottesfeld P., Pokhrel D., Pokhrel A., 2014 | Pintura fresca (no intemperizada)                    |
| South West England, UK | 129, 000      | 50, 000 | Turner A., Kearl E., Solman K., 2015        | Railing (Ramp)                                       |
| Plymouth, UK           | 2,990         | 20      | Turner A., Sogo Y., 2012                    | Pintura amarilla de calle- Pintura de pared amarilla |
| New Orleans, USA       | 317, 000      | 464     | Mielke H., Gonzales C., 2008                | Tipo de pintura no especificada (color)              |
| Tokio, Japón           | 46, 100       | 30      | Takaoka <i>et al.</i> , 2006                | Laberinto (juego)                                    |
| Este estudio           | 173, 136-     | 23, 306 | -   | Pintura amarilla parque                              |

En la actualidad no se encuentran reguladas las concentraciones a nivel internacional del nivel de cromo en pinturas, sin embargo, se describen las concentraciones encontradas por diversos autores (Tabla 3).

**Tabla 3.** Comparativa de estudios de Cr en pinturas a nivel internacional vs este estudio.

| País                   | Valor (mg/Kg) |       | Autor(es)                            | Observaciones  |
|------------------------|---------------|-------|--------------------------------------|--|
|                        | Max           | Min   |                                      |  |
| Plymouth, UK           | 775           | 7.2   | Turner A., Sogo Y., 2012             | Pintura amarilla de calle- Pintura de pared amarilla |
| South West England, UK | 24, 800       | 1,580 | Turner A., Kearl E., Solman K., 2015 | Railing (Ramp)                                       |
| Este estudio           | 23, 346       | 58.38 | -                                    | Pintura amarilla parque                              |

### 2.2.1. Trabajos previos sobre pinturas

Se han realizado varias investigaciones en pinturas enfocadas al estudio de metales potencialmente tóxicos como plomo y cromo, y cómo estos podrían causar daños sobre la salud humana, específicamente en niños. Dichos estudios se han realizado en diferentes localidades del mundo.

La Consumer Product Safety Commission (1996) evaluó 26 patios recreativos en 13 ciudades de Estados Unidos y encontró que los equipos de 16 parques infantiles concentraciones de Pb en revestimientos superficiales superiores a 5,000 mg/Kg.

Takaoka *et. al.*, (2006), realizaron una investigación de suelos superficiales en 31 parques de Tokio, el objetivo fue examinar si las partículas desprendidas de las pinturas de los equipos tenían relación en la concentración elevada de Pb en los suelos de los parques. Los resultados indicaron que aproximadamente 30-40% de la variación de la concentración de Pb en los parques viene de la gasolina mientras que un 10% viene de las partículas de pintura.

Mielke *et. al.*, (2008), realizaron una investigación con el propósito de describir la combinación de Hg y Pb existente en pinturas interiores y exteriores de casas en la ciudad Nuevo Orleans. Para el estudio tomaron 15 muestras interiores y 25 exteriores de casas construidas de madera. El total de muestras fue de 40 que molieron en polvo en un mortero de porcelana. Se tomó de Hg y Pb un duplicado que posteriormente evaluaron por la correlación de Spearman, para establecer las diferencias de dichos elementos se utilizó Mann-Whitney Rank Sum test. Revelando que pintura interior tiene una cantidad mediana 35,000 mg/kg, y la exterior es mayor 76603 mg/Kg.

Mathee *et. al.*, (2009) midieron Pb en pintura de 49 patios de recreo en el centro Sudáfrica y encontró concentraciones variables hasta 10.4mg cm<sup>-2</sup> (Equivalente a >50,000 mg/Kg).

Turner y Sogo, (2012), investigaron en fragmentos de pinturas recolectadas de varias estructuras (paredes, poste de luz, puertas, resbaladillas en parques, etc.) de entornos urbanos en Plymouth, UK. Midieron las concentraciones de metales y evaluaron bioaccesibilidad de metales usando simuladores de condiciones químicas del estómago e intestino humano.

Gottesfeld *et. al.*, (2014) realizaron un estudio en el cual compraron 75 pinturas de 21 marcas diferentes en diversos establecimientos de Nepal para analizar la cantidad de plomo de éstas. Las muestras se eligen para representar el gran número de marcas y colores disponibles en tiendas de Nepal. Aunque la mayoría de los productos se fabrican en Nepal, de las 75 muestras, 76% de las pinturas dieron concentraciones de plomo superiores a 90 mg/Kg y solo 20% de las muestras 200,000 mg/Kg. Los resultados indican que la pintura contiene plomo por encima del nivel regulatorio de EUA (90 mg/Kg). Los resultados de este estudio indican que la pintura con plomo se vende comúnmente en Nepal sin advertencias a los consumidores.

Turner *et. al.*, (2015), realizaron un estudio en el SW de Inglaterra. El estudio se conformó por 47 muestras tomadas en varios parques de Plymouth las cuales fueron analizadas mediante fluorescencia de rayos X e ICP-espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) que se enfocan en el Pb, Cr, Cd y Sb, que tienen como resultado medianas y grandes concentraciones de estos metales en los diferentes equipos muestreados en parques.

La NOM-003-SSA1-2006, considera productos con plomo a pinturas, tintas, barnices, lacas y esmaltes si la concentración total es  $>600$  mg/Kg en la parte no volátil del producto o en una película seca del mismo.

### **2.3. Trabajos previos sobre suelos**

Las condiciones áridas presentes en la ciudad de Hermosillo han sido de particular interés para varios investigadores ya que las características del clima y actividades antropogénicas en la ciudad ayudan la resuspensión, transporte y repoblación de polvo. Debido a esto se han realizado varios estudios que se describen a continuación:

Meza-Figueroa *et al.*, (2007), realizaron una investigación en la ciudad de Hermosillo donde se estudió la distribución de metales como Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, V y Zn, para evaluar la calidad del polvo. Como resultados indican que los niveles totales de partículas suspendidas son más altos al norte, pero en la parte sur los niveles de metales son más altos, esto

comprueba que al norte de la ciudad las partículas suspendidas totales tienen mayor influencia geogénica que en la parte sur.

Del Río-Salas *et al.*, (2012), realizaron una investigación para determinar la distribución espacial de la concentración de Pb en la ciudad de Hermosillo donde muestrearon polvo suspendido y polvo sedimentado en techos de escuelas, y utilizaron end-members de las composiciones isotópicas de Pb en rocas, suelos y polvos urbanos. Las conclusiones de esta investigación indican que las zonas del noroeste, centro y sur de la ciudad mostraron una mayor afinidad a un origen antropogénico y el resto del área urbana muestra una gran influencia de componente geogénico. Los resultados indican una asociación del polvo sedimentado en techos y gasolina con Pb que dejó de ser usada hace 20 años. Esto demuestra resuspensión/sedimentación por procesos de erosión, tráfico y topografía del área urbana.

García-Rico *et al.*, (2015), llevaron a cabo una investigación de polvos en la ciudad de Hermosillo, un área urbanizada localizada en el Desierto Sonorense en la que son comunes los procesos de resuspensión y emisión de polvo. Se tomaron muestras de polvo en patios de juegos, techos y calles para representar los medios de exposición de contenido de metales como arsénico (As), cromo (Cr), manganeso (Mn) y plomo (Pb). Los niveles de metal en el polvo se encontraron en el orden de Mn>Cr>Pb>As con el más alto contenido de metal encontrado en el polvo de la carretera. Los resultados del índice de geoacumulación indican que las muestras de polvo están contaminadas moderadamente, a excepción de Pb en el polvo de la carretera, que es considerablemente alto. El factor de enriquecimiento sugiere un origen antropogénico para todos los metales estudiados excepto para Mn. El índice de riesgo para el riesgo no carcinogénico es >1 en esta población y por lo tanto representa un riesgo potencial para la salud.

Moreno-Rodríguez *et al.*, (2015), en este trabajo realizado en Hermosillo, los autores analizaron tendencias históricas de partículas suspendidas totales. Se basaron en parámetros meteorológicos en un periodo de 12 años (2000-2012) y muestreos de TSP y PM<sub>10</sub> en cuatro sitios de monitoreo de aire, además de muestras en dos plantas cementeras, muestras de caliza, y wollastonita utilizada en la elaboración de estos productos y seis muestras de suelo natural fuera del área urbanizada, para establecer el fondo geoquímico natural, concluyendo

que el comportamiento del monzón aumenta la emisión del polvo del área urbana y el nulo sistema de drenaje pluvial, la escorrentía superficial, el depósito de sedimentos, el mal uso de suelos promueve la resuspensión del polvo.

Meza-Figueroa *et al.*, (2016), llevaron a cabo un estudio en el cual analizaron Material Particulado Suspendido Total a nivel techo y peatonal con datos efectuados en un año. En este trabajo reportan que los valores mínimos se encontraron en temporada del Monzón e invierno, y los valores máximos mostraron una distribución bimodal, con el incremento y decremento de temperatura y decremento en humedad.

## **Capítulo 3. Metodología**

En esta sección se describirán todos los materiales utilizados y procedimientos efectuados desde el inicio del trabajo en campo hasta la culminación con el trabajo de laboratorio.

### **3.1. Búsqueda Bibliográfica**

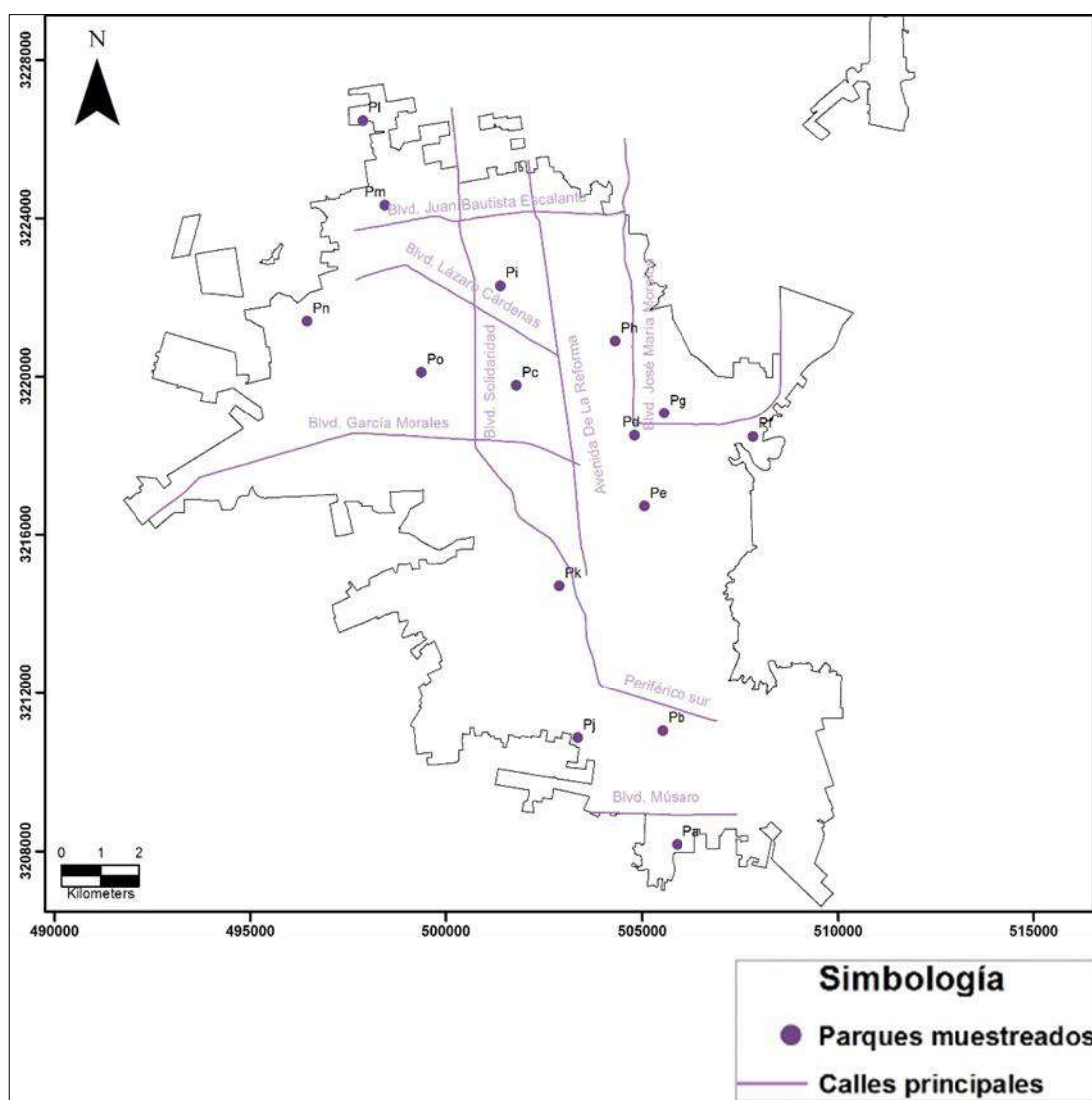
La búsqueda de la bibliografía se realizó mediante el buscador de artículos indexados, Web of science y Science direct de donde se extrajeron publicaciones de diferentes autores que sirvieron para ampliar las expectativas del presente trabajo, también se consultaron las páginas de organismo público, INEGI y CONAGUA que fueron de gran utilidad para extraer información general para la descripción del sitio de estudio.



### 3.2. Muestreo y preparación de muestra

Para la recolección de muestras se utilizó el siguiente material: cuchara de aluminio y pica para la recolectar la muestra, bolsa para recolectar la muestra, plumas, marcadores y etiquetas, cinta métrica, cámara fotográfica, libreta de campo, herramientas SIG'S, Gps.

La selección de parques se hizo utilizando herramientas SIG'S para tener una distribución uniforme a lo largo de la mancha urbana y un total de 15 sitios fueron muestreados. (Figura 8).

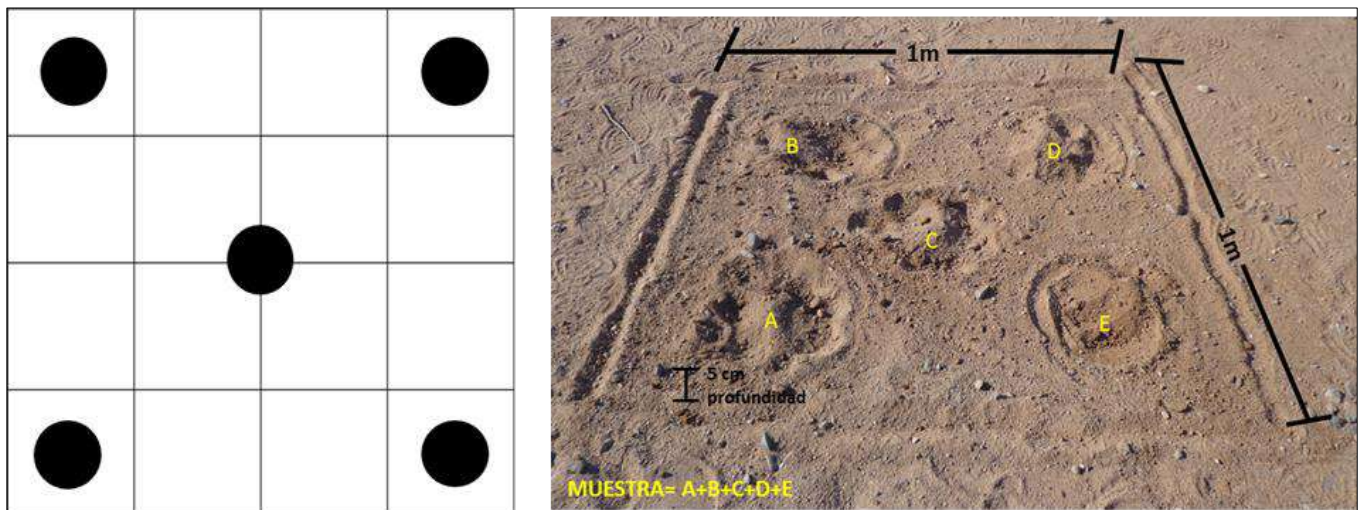


**Figura 8.** Área urbana y localización de muestras recolectadas; los puntos indican las claves indicadas para las muestras, además se enmarcan las calles o avenidas principales de la mancha urbana.

### 3.2.1 Muestreo de suelos

Para la toma de muestras de suelo superficial se tomó en cuenta las especificaciones que da la NOM-132 (Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra).

Se tomaron 15 muestras de suelo, en parques o áreas recreativas a lo largo de la mancha urbana. Los sitios de muestreo fueron ampliamente distribuidos para tener una toma de muestra esparcidamente uniforme abarcando toda la ciudad. La muestra de suelo es compuesta y tomada en tresbolillo recogidas de 5 puntos individuales en una rejilla de 1m<sup>2</sup> posteriormente se mezclaron en igual peso para representar la cuadrícula (Figura 9).



**Figura 9.** Muestreo de suelos tomado según el método de tresbolillo especificado en la NOM-132.

Un total de 5 suelos superficiales de referencia fueron recolectados fuera del área urbana, para hacer una comparación con los suelos de parque muestreados en el presente estudio como se verá en la sección de resultados. Aunque los suelos inclusive fueran del área urbana pueden tener cierto impacto de actividad humana como ha sido descrito por Ochoa-Contreras (2017).

### 3.2.2. Muestreo de pinturas

Para recolectar la muestra de pintura se utilizó una navaja, con ésta se raspó la superficie del equipo a muestrear y se obtuvieron laminillas o capas de pintura para posteriormente guardarlas en bolsas de polietileno (Figura 10), un total de 15 sitios fueron muestreados, pero solamente 14 sitios pudieron ser analizados.



**Figura 10.** Toma de muestra de pintura.

De cada muestra recolectada de suelo y pintura se tomaba una fotografía y se anotaba en una tabla con un formato donde se describía la información del lugar, así como la ubicación la muestra para tener un control de las muestras (Tabla 4).

**Tabla 4.** Localización de parques muestreados.

| Muestra   | Ubicación  |             | Dirección           | Hora, Fecha y Observaciones  |
|-----------|------------|-------------|---------------------|--|
|           | X          | Y           |                     |  |
| <b>Pa</b> | 505890.00  | 3208161.00  | Cancha Polivalente  | 4:43 p.m. 31-mayo-2016 Suelo muy duro, la capa de arriba con color café, ya escarbandola se tornó color rojizo   |
| <b>Pb</b> | 505518.80  | 3211029.40  | Club Oasis del Sur  | 5:44 p.m. 31-mayo-2016 Suelo, la muestra de pintura puede presentar partes de la estructura metálica   |
| <b>Pc</b> | 501788.20  | 3219771.60  | Parque Copacabana   | 8:44 a.m. 01-junio-2016, La capa superior de la tierra es fina y de color café claro, la tierra al escarbar solo cambia el tono a café un poco más oscuro y es fina también. |
| <b>Pd</b> | 504793.00  | 3218497.00  | Parque Morelos      | 9:28 a.m. 01-junio-2016, Suelo muy duro, color café y tierra en grumos, cuando se escarbo el tono de la tierra era café medio oscuro.  |
| <b>Pe</b> | 505050.00  | 3216708.00  | Parque Madero       | 9:59 a.m. 01-junio-2016, La capa de la parte superior del suelo era relleno, ya escarbando era muy blanda  |
| <b>Pf</b> | 507838.90  | 3218462.20  | Parque Amapolas     | 8:46 a.m. 02-junio-2016 Suelo blando. La muestra de pintura puede tener partes de estructura de metal  |
| <b>Pg</b> | 505552.80  | 3219060.80  | Parque Pitic        | 9:35 a.m. 02-junio-2016 En este parque lo juegos no utilizan pinturas. El suelo se encontró húmedo, medianamente suelto con partes de granito.                               |
| <b>Ph</b> | 504303.50  | 3220885.80  | Parque Bugambilias  | 10:08 a.m. 02-junio-2016 Suelo muy suelto y con mucha materia orgánica (hojas de árbol y palitos de ramitas)   |
| <b>Pi</b> | 501379.20  | 3222281.90  | Parque Lucas Alamán | 10:51 a.m. 02-junio-2016 Suelo suelto  |
| <b>Pj</b> | 503348.80  | 3210846.00  | Parque Casa Linda   | 7:04 p.m. 02-Junio-2016 Suelo muy blando. En los juegos pintura naranja  |
| <b>Pk</b> | 502886.00  | 3214694.60  | Parque las Praderas | 7:37 p.m. 02-junio-2016 Algunos juegos con pintura naranja y otros con amarilla. La muestra de suelo conto   |
| <b>Pl</b> | 497864.10  | 3226466.50  | Parque San Vicente  | 9:41 a.m. 03-junio-2016 Suelo muy duro y color rojizo  |
| <b>Pm</b> | 4984280.00 | 32241338.90 | Villa Mágica        | 10:22 a.m. 03-junio-2016 Suelo muy blando y café oscuro con poca materia orgánica. La muestra de pintura se tomó de aparatos para hacer ejercicio.                           |
| <b>Pn</b> | 496439.00  | 3221387.10  | Parque Puerta Real  | 11:08 a.m. 03-junio-2016 Suelo muy suelto color rojizo   |
| <b>Po</b> | 499373.10  | 3220098.10  | Deportivo           | 11:45 a.m. 03-junio-2016 Suelo blando  |

### 3.3. Preparación de muestra

La preparación de muestras se llevó a cabo en el laboratorio de Geoquímica y Mineralogía del Departamento de Geología de la Universidad de Sonora y en el laboratorio de tamizado de la Estación Regional del Noroeste (ERNO) de la Universidad Autónoma de México (UNAM).

Las muestras de suelo se secaron en un horno de secado VWR 1600 HAFO Series a 37°C durante un día para eliminar la humedad contenida en estas (Figura 11).



**Figura 11.** Secado de suelos en horno.

Una vez las muestras secas fueron tamizadas, para homogeneizar la muestra en diferentes tamaños de partícula con mallas de acero inoxidable que corresponden a las fracciones: 125 $\mu$ m, 63 $\mu$ m, 45 $\mu$ m, 20 $\mu$ m y <20 $\mu$ m. Para separar las fracciones se utilizó un ro-tap que ayudo a separar las muestras en las fracciones mencionadas; cada fracción se guardó en una bolsa y se pesaron individualmente. Para cada muestra los tamices se lavaron y limpiaron mediante baño ultrasónico, enjuagadas con agua, rociadas con alcohol para remover el agua, enjuagar y posteriormente secadas al sol (Figura 12).



**Figura 12.** Tamices utilizados (a) y Ro-tap (b) para la separación de muestras de suelo en fracciones homogéneas de interés, baño ultrasónico utilizado para la limpieza de tamices (c) y resultado final de muestras tamizadas (d).

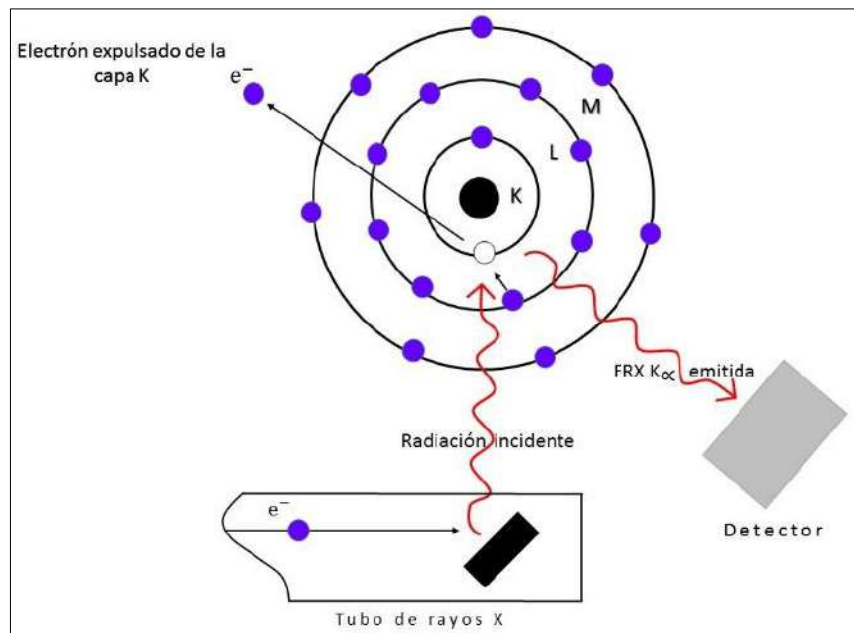
Las muestras de pintura no necesitaron preparación para ser analizadas en un equipo portátil de fluorescencia de rayos X.

## Capítulo 4. Métodos analíticos

### 4.1. Fluorescencia portátil de rayos X

La técnica de análisis de Fluorescencia portátil de rayos X es una de las pocas técnicas capaces de analizar muestras sin ser destruidas, con poco o ningún tratamiento y que incluso se puede realizar in-situ. Esta técnica ofrece oportunidad en aplicaciones que no pueden hacer otras técnicas convencionales, lo que, la hace de gran ayuda en análisis de muestras ambientales incluyendo suelos, polvo, plásticos y en el uso de plomo en pinturas, entre otros materiales sólidos capaz de obtener resultados inmediatos (Potts *et al.*, 1997).

Los principios de la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) está basada en el fenómeno de emisión de rayos X cuando los átomos que constituyen la muestra son excitados por una radiación externa. Cuando se imprime una fuente energética de rayos X suficientemente fuerte, el material o muestra expulsara un electrón de las capas energéticas más internas del átomo (Figura 13). La vacante de ese electrón desplazado es usurpada por uno de los electrones de las capas más externas. La diferencia de energía entre las dos capas energéticas envueltas en el proceso es liberada en forma de radiación de rayos X. La energía de rayos X liberada es específica y única para cada elemento (átomo) y su intensidad característica resulta en una interpretación cuantitativa y cualitativa por parte de los equipos de XRF (Piorek, 2005).



**Figura 13.** Principio de la técnica de Fluorescencia de rayos X.

El analizador Niton FXL es un espectrómetro de fluorescencia de rayos X portátil (PXRF) que utiliza un tubo de rayos X miniaturizados de baja potencia con un objetivo de transmisión de plata para excitar los rayos X característicos de los elementos constitutivos de una muestra de prueba. (USEPA, 2013). En este dispositivo la muestra a analizar debe estar lo más homogenizada posible en cuanto a tamaño de partícula y debe de ser posicionada lo más planamente posible sobre la pequeña cámara dentro del analizador de lectura de la muestra (Figura 14).





**Figura 14.** Imagen tomada de información del equipo Niton FXL “A Health Physics Overview of Handheld and Portable X-Ray Fluorescence Analyzers”.

#### **4.1.2. Control de calidad**

Para llevar a cabo un control de calidad con los datos analizados en el equipo PXRF Niton FXL se seleccionaron tres muestras estandarizadas certificadas por el Instituto nacional de estándares y tecnología (NIST). Dichas muestras estandarizadas fueron SRM 2709<sup>a</sup> San Joaquin Soil, SRM 2710<sup>a</sup> Montana I Soil, SRM 2711<sup>a</sup> Montana II Soil según el Método 6200 field portable x-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA). El método consiste en analizar 7 veces por un tiempo de 60 segundos por lectura.

La USEPA establece en el método 6200 para evaluar la precisión de este, es necesario obtener la desviación estándar relativa o RSD, esto consiste en obtener la media de las siete lecturas en cada muestra de interés, además de la desviación estándar de cada muestra.

Una vez obtenidos los datos de desviación estándar y la media de las 7 lecturas de las muestras dados por el equipo PXRF Niton FXL se utiliza la Ecuación 1 para calcular el RSD

$$\text{RSD} = (\text{SD}/\text{Concentración media}) * 100 \quad \text{Ecuación (1)}$$

donde:

**RSD** = desviación estándar para la medida de precisión del análisis por elemento

**SD** = desviación estándar de la concentración del análisis

**Concentración media** = concentración media de las lecturas efectuadas por el equipo

Los resultados del RSD se consideran precisos cuando no son mayor al 20% en cada elemento, a excepción del valor del cromo los cuales no deben ser mayor a 30%.

Por otro lado, para poder determinar la exactitud de la lectura del equipo de PXRF se necesita obtener el %D el cual se obtiene con la media de las lecturas y el valor que establece el estándar de NIST, como lo ejemplifica la Ecuación 2.

$$\%D = ((C_s - C_k) / C_k) \times 100 \quad \text{Ecuación (2)}$$

**Donde:**

**%D** = Diferencia de porcentaje

**C<sub>k</sub>** = Concentración de la muestra estandarizada certificada

**C<sub>s</sub>** = Concentración medida de la muestra estandarizada

La exactitud del %D es aceptable cuando el valor medido para cada estándar no es mayor a  $\pm 20\%$  de los valores certificados de cada elemento, haciendo una excepción en los valores de Cr el cual puede ser  $\pm 30\%$  (Tabla 5).

Para la lectura de muestras de este trabajo se utilizó el método Test All ya que este presenta una mejor precisión y exactitud en los parámetros mencionados.

Los metales de interés en este trabajo son Pb y Cr, de los cuales se puede decir que en la recuperación de las lecturas de cada uno se cuenta con buena RSD (precisión) y %D (exactitud).

**Tabla 5.** Control de calidad, de precisión y exactitud según el método 6200 de USEPA.

| Metales  | Muestra                            | Stdev         | Media            | Valor certificado (NIST) | RSD           | %D               |
|----------|------------------------------------|---------------|------------------|--------------------------|---------------|------------------|
| Pb<br>Cr | 2709 <sup>a</sup> San Joaquin Soil | 1.61<br>2.85  | 15.37<br>93.88   | 17.30<br>130.00          | 10.48<br>3.04 | -11.16<br>-27.78 |
| Pb<br>Cr | 2710 <sup>a</sup> Montana I Soil   | 33.03<br>3.55 | 5819.58<br>34.47 | 5 520<br>23.00           | 0.57<br>10.31 | 5.43<br>49.88    |
| Pb<br>Cr | 2711 <sup>a</sup> Montana I Soil   | 9.31<br>3.08  | 1436.19<br>39.29 | 1 400<br>52.30           | 0.65<br>7.83  | 2.59<br>-24.88   |

#### 4.2. Microscopio electrónico de barrido

En el presente trabajo se muestran figuras inéditas (Meza-Figueroa *et al.*, inédito) generados a partir de imágenes obtenidas de dos equipos de microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope) los cuales son los SEM de sobremesa Hitachi modelo TM3030plus acoplado con detector EDS Bruker Quantax 70 que opera a 15 Kv y el equipo SEM Phenom. Las imágenes muestran la microestructura o microfábrica de pintura amarilla de parques y señales de tráfico, dichas imágenes se explican en el apartado de *resultados* de este trabajo. El utilizar dichas imágenes nos lleva a explicar la técnica de SEM a continuación.

El microscopio electrónico de barrido, crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto utilizando un *haz de electrones* de alta energía el cual es disparado de una pistola de

electrones con *filamento de tungsteno*. El sistema de barrido dentro de un microscopio electrónico, se regula con la corriente que pasa por bobinas y un tubo de rayos catódicos los cuales controlan el campo de visión. Posteriormente se barre sobre la superficie a analizar. El resultado, una imagen con propiedades de composición (químicas y morfológicas), tales como forma de cristal, tamaño de partícula y relación espacial de los cristales y otros sólidos incluyendo microbios y material amorfo (Bates *et al.*, 2006). La interacción electrón-muestra genera señales simultáneamente y se detectan por diferentes dispositivos en el SEM de los cuales los más importantes son el detector de electrones secundarios (SE) el cual ofrece una imagen en blanco y negro de topografía de la superficie examinada, el detector de electrones retrodispersados (BSE) que ofrece una imagen sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie con diferentes tonos de gris en función de que existan distintos elementos y el detector de rayos X (EDS “Energy Dispersive Spectroscopy”) a partir del cual se obtienen mapas composicionales de la imagen analizada.

### **4.3. Difracción de rayos X (DRX)**

Es importante mencionar que el mineral crocoíta ha sido identificado previamente en pintura de calles de Hermosillo por la técnica de difracción de rayos X (Ochoa-Contreras, 2017). Esta información se detalla en resultados, para tal fin se explica de manera general el principio de la técnica de DRX a continuación.

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva usada para la identificación de minerales y materiales cristalinos. Los equipos de DRX constan de un tubo sellado a alto vacío, por el cual una corriente de alto voltaje fluye por un filamento (por lo general de cobre y cobalto) dentro del tubo, este voltaje acelera los electrones que al incidir en el objetivo producen los rayos X. Los fundamentos de esta técnica provienen de la repetición regular de planos de átomos que forman un cristal. Cuando un haz enfocado de rayos X interactúa con estos planos, las partes de energía pueden ser transmitidas, absorbidas, refractadas, dispersada o difractadas. Los rayos X se difractan de manera diferente para cada mineral, dependiendo de cómo los átomos están ordenados en la red cristalina. El conjunto

característico de distancias entre planos de átomos generado en un escaneo de rayos X proporciona un patrón de difracción único o “huella dactilar” para cada mineral (Flhor, 1997).

Los picos interpretados en un difractograma (patrón obtenido a partir del análisis de una muestra cristalina por DRX), pueden ser variados dependiendo de la complejidad de fases cristalinas o minerales presentes en la muestra.

#### **4.4. Espectroscopía Raman**

Otra técnica complementaria que ha sido utilizada para la identificación del mineral crocoíta en pintura amarilla aplicada en la ciudad de Hermosillo es la Espectroscopía Raman (inédito por Meza-Figueroa *et al.*). Esta es una técnica fotónica de alta resolución, no destructiva, que proporciona información química y estructural de casi cualquier material, se basa en una cantidad de luz monocromática que ha sido dispersada inelásticamente, cuando los fotones de la luz láser (fuente emisora) son absorbidos por la muestra, experimenta ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de luz incidente (Aguilar, 2013). El patrón característico de la longitud de onda Raman puede identificar materiales desconocidos a partir de sus singulares huellas espectrales. Un espectroscopio Raman es una técnica poderosa en la caracterización mineralógica (Muehlethaler *et al.*, 2013).

## **Capítulo 5. Resultados y Discusión**

A continuación, se presentan resultados ya analizados de las muestras de pinturas y suelos de parques. En el caso de las pinturas se realiza una comparativa con trabajos de investigación de otros países y el presente. Para los suelos se realiza una comparativa de suelos naturales contra suelos muestreados.

## 5.1. Caracterización de crocoíta en pinturas

Un total de 15 muestras de diferentes estructuras metálicas cubiertas con pintura amarilla, fueron analizadas.

Todas las estructuras muestreadas representan superficies en las cuales las personas tienen contacto, de los 15 parques, 4 muestras se tomaron de equipos para hacer ejercicio, 3 fueron de resbaladilla y 5 de las barandillas de multijuegos a excepción de 1 parque donde las cadenas de los columpios y juegos estaban recubiertas por un material plástico (Figura 15).

La tabla 6 proporciona los elementos analizados mediante fluorescencia de rayos X, arroja un total de 17 elementos detectados, donde se destacan 10 elementos con altas concentraciones, como el zirconio (Zr) se detecta en 10 de las pinturas analizadas, su concentración máxima es de 1707.58 mg/Kg; el estroncio (Sr) se detecta en 11 de las 15 pinturas analizadas con una concentración máxima de 1855.53 mg/Kg; otro elemento es el arsénico (As) se encuentra en 11 casos con concentración máxima de 12255.56 mg/Kg; el zinc (Zn) se detecta en 11 pinturas y la concentración máxima es 28731.57 mg/Kg; el hierro (Fe) también se encuentra dentro de los elementos analizados en 13 casos con una concentración máxima de 18126.69 mg/Kg; el titanio (Ti) aparece en 13 pinturas con concentración de 92332.64 mg/Kg; el calcio (Ca) se encuentra en 13 casos con concentración máxima de 30707.06 mg/Kg; el potasio (K) que aparece en las 15 pinturas analizadas y tiene una concentración máxima de 3454.73 mg/Kg.

Este estudio se enfoca en los elementos plomo (Pb) y cromo (Cr), se detecta Pb en 10 de los casos con concentración máxima de 173,136.13 mg/Kg, sobrepasando el nivel permitido en México para pinturas con plomo. En cambio, el Cr se detecta en todos los casos, la concentración máxima de éste es de 23,346.01 mg/Kg, aunque en México no se tiene límite para el uso del cromo, una exposición a grandes cantidades puede tener efectos nocivos para la salud.



**Figura 15.** Fotografías ilustrando sitios de muestreo tanto de suelos como de equipos de parque.

Para comparar con estudios previos de pinturas, se puede observar en la tabla 7, donde están los elementos que se detectaron en estudios anteriores y cabe destacar que en este estudio se reportan más elementos y en algunos casos con mayores cantidades.

**Tabla 6.** Concentraciones de todos elementos analizados en el equipo de fluorescencia de rayos x para muestras de pintura (“LOD” Limite de detección no detectada).

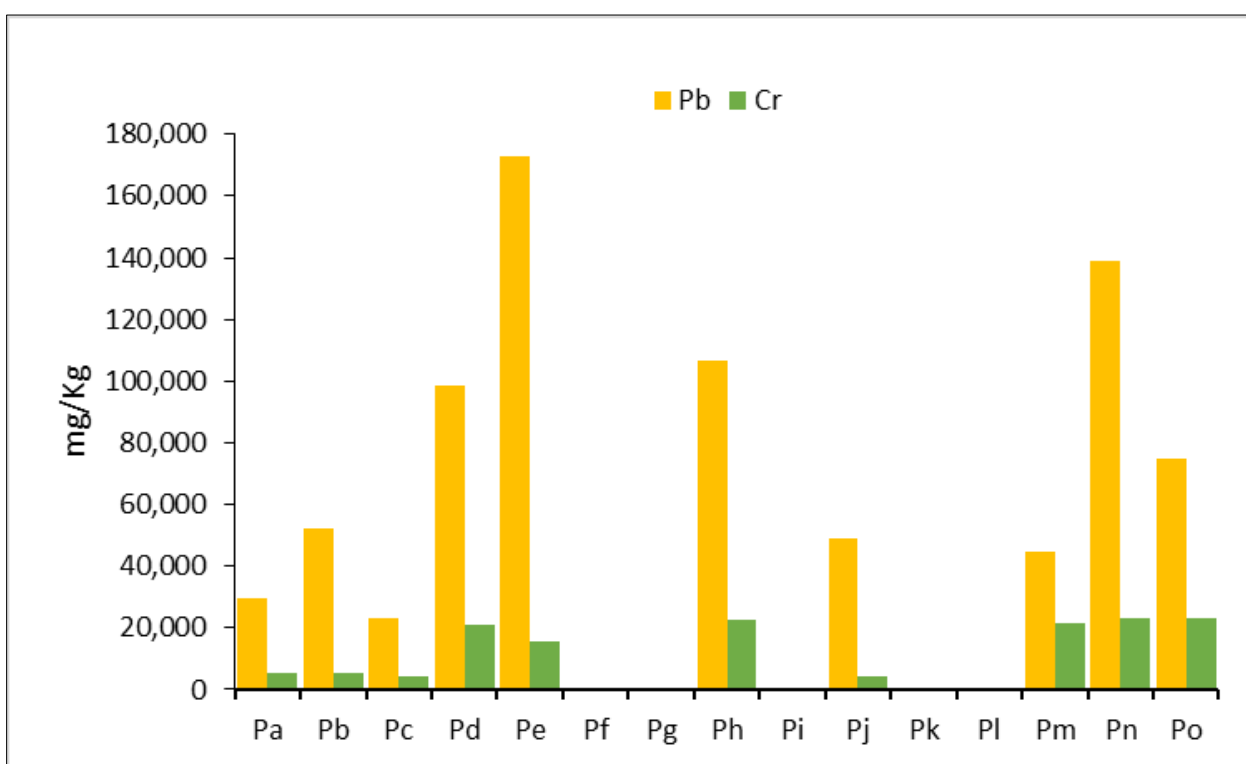
| MUESTRA   | Mo     | Zr      | Sr      | Rb    | Pb        | As       | Zn       | Cu     | Fe       | Cr       | V      | Ti       | Sc    | Ca       | K       | Nb     |
|-----------|--------|---------|---------|-------|-----------|----------|----------|--------|----------|----------|--------|----------|-------|----------|---------|--------|
| <b>Pa</b> | 10.01  | <LOD    | 27.94   | 10.89 | 29703.35  | 3161.03  | <LOD     | <LOD   | 158.36   | 5213.04  | 34.66  | <LOD     | 65.96 | 19353.81 | 744.67  | 25.04  |
| <b>Pb</b> | 271.75 | 734.19  | 1237.79 | <LOD  | 52279.19  | 2620.09  | <LOD     | <LOD   | 1391.31  | 5244.66  | 308.37 | 92332.64 | 72.68 | 30707.06 | 3454.73 | 80.81  |
| <b>Pc</b> | 7.03   | <LOD    | 64.94   | 9.02  | 23306.25  | 2019.64  | <LOD     | <LOD   | 406.12   | 4364.63  | 30.27  | <LOD     | 79.62 | 20417.38 | 3156.83 | 18.55  |
| <b>Pd</b> | 542.24 | 736.49  | 74.14   | <LOD  | 98405.12  | 10008.81 | 341.82   | 27.40  | 16338.54 | 21191.83 | 69.56  | 344.72   | 23.32 | 7318.60  | 1977.37 | 101.76 |
| <b>Pe</b> | 25.30  | <LOD    | <LOD    | <LOD  | 173136.13 | 12255.56 | <LOD     | <LOD   | 18126.69 | 15468.24 | 98.71  | 13230.20 | 11.99 | 1034.12  | 1479.70 | 205.42 |
| <b>Pf</b> | 10.63  | 303.38  | 1885.53 | 6.48  | <LOD      | 5.70     | 9060.39  | 31.10  | 3517.40  | 139.69   | 433.10 | 38351.77 | <LOD  | 418.61   | 693.47  | 20.34  |
| <b>Pg</b> | 4.21   | 10.72   | 21.30   | 3.78  | <LOD      | <LOD     | 1008.80  | 15.32  | 1494.66  | 58.38    | 14.91  | 1073.31  | 65.36 | 19873.23 | 2600.24 | 2.90   |
| <b>Ph</b> | 182.01 | <LOD    | 1004.28 | 0.00  | 106778.66 | 9807.69  | 129.98   | 348.45 | 888.16   | 22673.95 | 104.41 | 12185.14 | 28.72 | 4283.44  | 1676.93 | 117.34 |
| <b>Pi</b> | 11.30  | 305.46  | 1805.65 | 6.59  | <LOD      | <LOD     | 28731.57 | 30.57  | 4483.06  | 127.51   | 172.48 | 35187.80 | <LOD  | 643.40   | 390.03  | 20.79  |
| <b>Pj</b> | 6.57   | 195.76  | 287.01  | 23.76 | 48999.38  | 3900.24  | 2539.37  | <LOD   | <LOD     | 4533.38  | 143.17 | 33405.30 | <LOD  | 518.01   | 742.68  | 72.74  |
| <b>Pk</b> | 12.06  | 169.60  | 1642.18 | 6.11  | <LOD      | <LOD     | 13406.88 | 37.22  | 11559.49 | 165.24   | 227.30 | 43876.23 | <LOD  | <LOD     | 303.22  | 22.16  |
| <b>Pl</b> | 10.60  | 324.79  | 1857.91 | 6.80  | <LOD      | <LOD     | 18285.31 | <LOD   | <LOD     | 157.79   | 251.57 | 43541.66 | <LOD  | <LOD     | 200.40  | 20.33  |
| <b>Pm</b> | 154.18 | 1701.58 | <LOD    | 13.84 | 44882.26  | 3829.98  | 64.37    | <LOD   | 1897.67  | 21267.97 | 537.52 | 14463.34 | <LOD  | 9021.32  | 2759.94 | 46.41  |
| <b>Pn</b> | 170.25 | <LOD    | <LOD    | <LOD  | 138933.14 | 11908.26 | 85.94    | <LOD   | 1277.89  | 23346.01 | 73.87  | 4674.40  | 24.41 | 4289.31  | 2065.23 | 161.34 |
| <b>Po</b> | 41.38  | 221.98  | <LOD    | 11.40 | 74704.37  | 7574.56  | 48.13    | 20.02  | 9072.07  | 23183.42 | 84.02  | 859.48   | 19.63 | 2971.13  | 1318.40 | 82.23  |

**Tabla 7.** Concentraciones de estudios previos en pinturas.

| AUTOR                             | Mo   | Zr   | Sr     | Rb   | Pb       | As   | Zn       | Cu    | Fe       | Cr    | V    | Ti       | Sc   | Ca   | K    | Nb   |
|-----------------------------------|------|------|--------|------|----------|------|----------|-------|----------|-------|------|----------|------|------|------|------|
| <b>Turner <i>et al.</i>, 2012</b> | N.R. | N.R. | N.R.   | N.R. | 205.00   | 1.44 | 334.00   | 30.10 | 3720.00  | 11.30 | N.R. | N.R.     | N.R. | N.R. | N.R. | N.R. |
| <b>Mielke <i>et al.</i>, 2001</b> | N.R. | N.R. | N.R.   | N.R. | 35248.00 | N.R. | 31101.00 | 21.00 | N.R.     | 16.00 | 4.00 | N.R.     | N.R. | N.R. | N.R. | N.R. |
| <b>Yang <i>et al.</i>, 2015</b>   | N.R. | N.R. | 299.30 | N.R. | 8090.30  | N.R. | 633.60   | 13.60 | 10000.00 | N.R.  | N.R. | 27003.00 | N.R. | N.R. | N.R. | N.R. |



La Figura 16 muestra las concentraciones de todas las muestras de Pb y Cr en pinturas de parques, se observa la diferencia que hay entre las cantidades de estos elementos en las pinturas analizadas por sitio. En México se permite 600 mg/Kg de plomo en pinturas, en la Figura 16 se puede visualizar como sobrepasa el contenido total de plomo permitido en pinturas. Como ya se ha mencionado el cromo no cuenta aún con un límite establecido para su concentración total en pinturas, pero cabe destacar que su presencia en las pinturas analizadas en este estudio es muy elevada.



**Figura 16.** Grafica de concentraciones de Pb y Cr en pinturas de parques de Hermosillo, Sonora.

Las figuras 17 y 18 muestran mapas de concentraciones de Pb y Cr que se encuentran en las diferentes estructuras de los parques, y seguido se observa que las mayores concentraciones de Pb se encuentran en el parque Morelos (Pd), parque Madero (Pe), parque bugambilias (Ph) y parque puerta real (Pn) .

Las mayores concentraciones del Cr se encuentran en el Parque Morelos (Pd), Parque Madero (Pe), parque bugambilias (Ph), parque villa mágica (Pm), parque puerta real (Pn) y un parque localizado en las calles Republica de Colombia y perimetral Norte (Po).

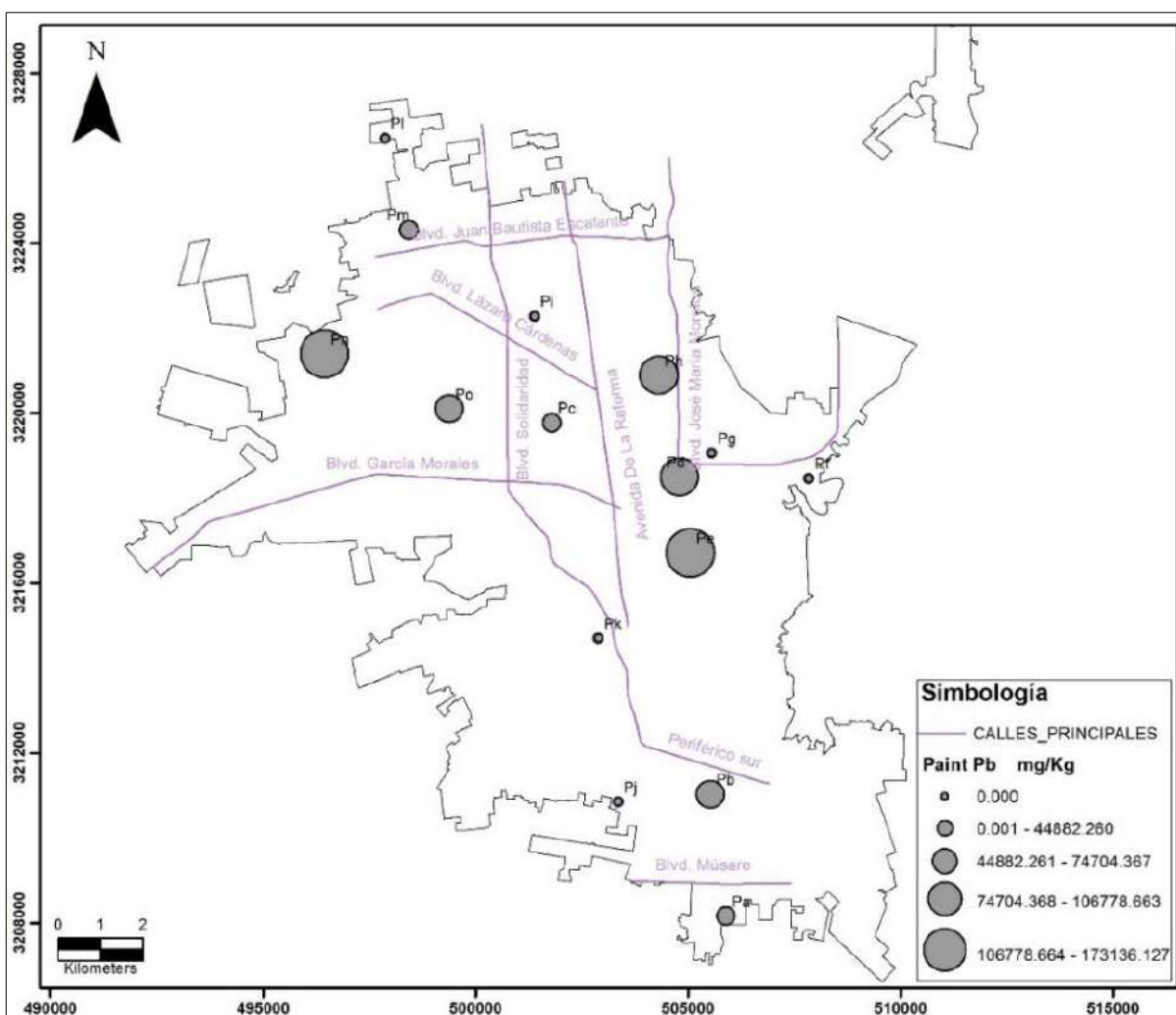
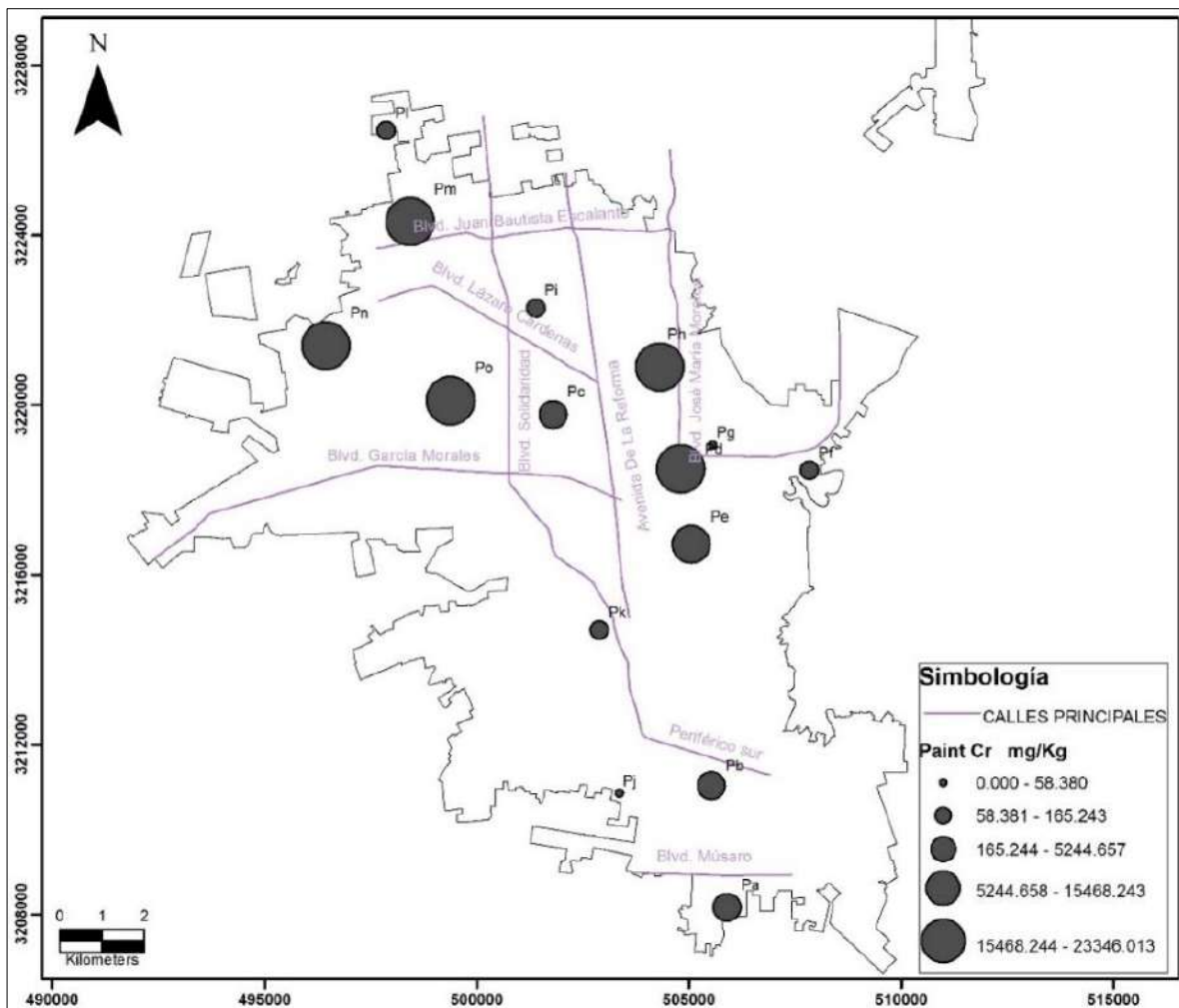


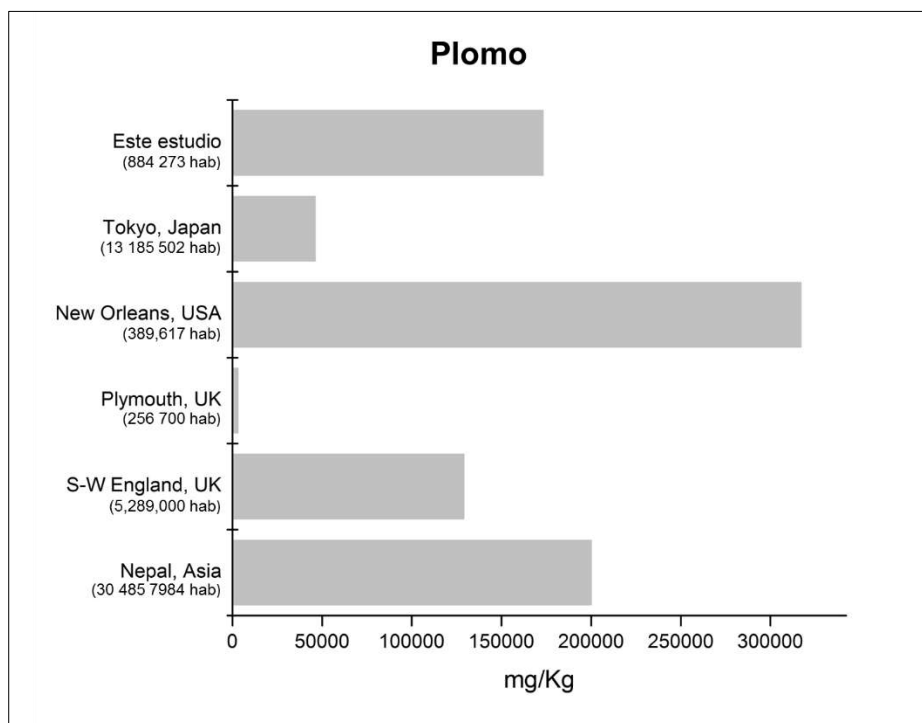
Figura 17. Mapas de concentraciones de Pb en pinturas muestreadas en parques.



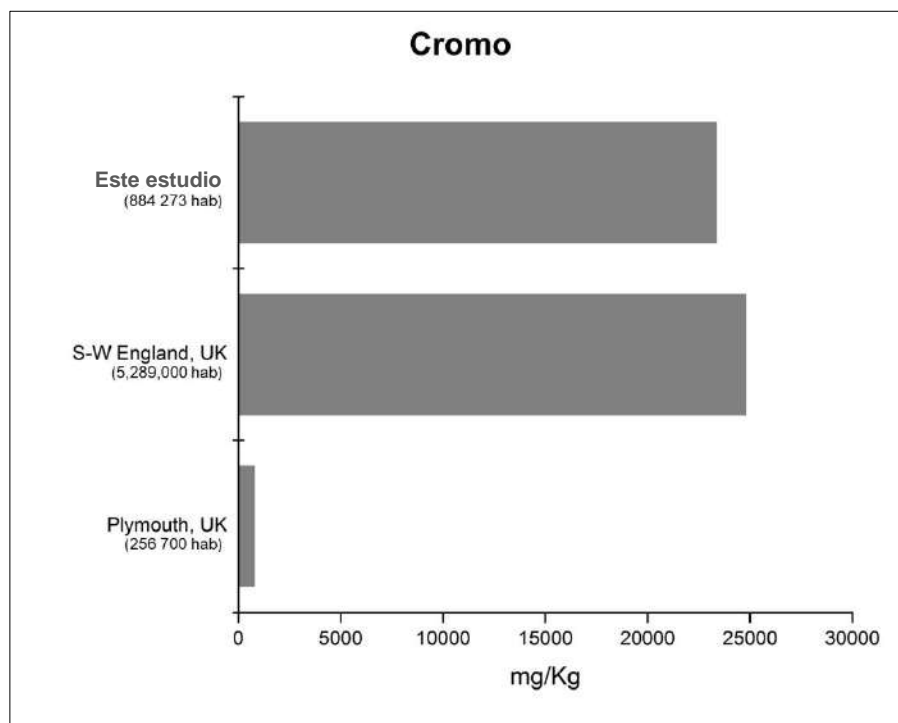
**Figura 18.** Mapas de concentraciones de Cr en pinturas muestreadas en parques.

La Figura 19 muestra el contenido de Pb del presente estudio y estudios a nivel internacional que muestran concentraciones altas e incluso más elevadas que las de este estudio pero aún así, la concentración de Pb está por arriba del nivel permitido en México.

La Figura 20 muestra la cantidad de Cr de este estudio y se puede apreciar que también se encuentra en muy alta concentración, en comparación de los estudios internacionales, como se ha recalado no se tiene una regulación específica para este elemento, pero se tienen antecedentes que muestran que en muchos casos el cromo contenido en las pinturas es cromo hexavalente (CrVI).

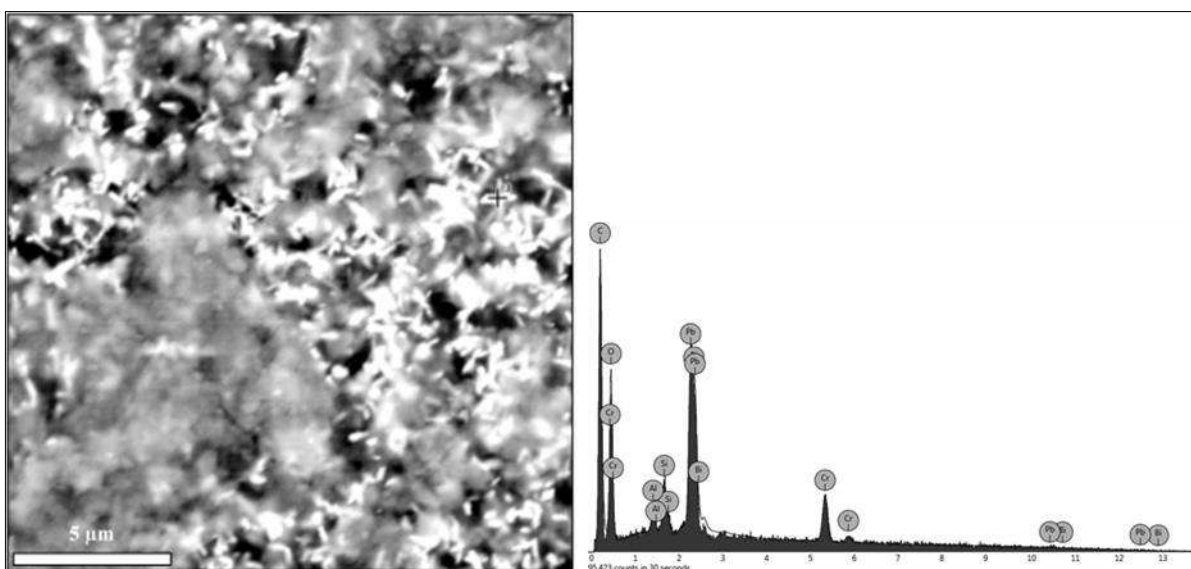


**Figura 19.** Gráfica de Pb en pinturas del presente estudio comparadas con estudios a nivel internacional.



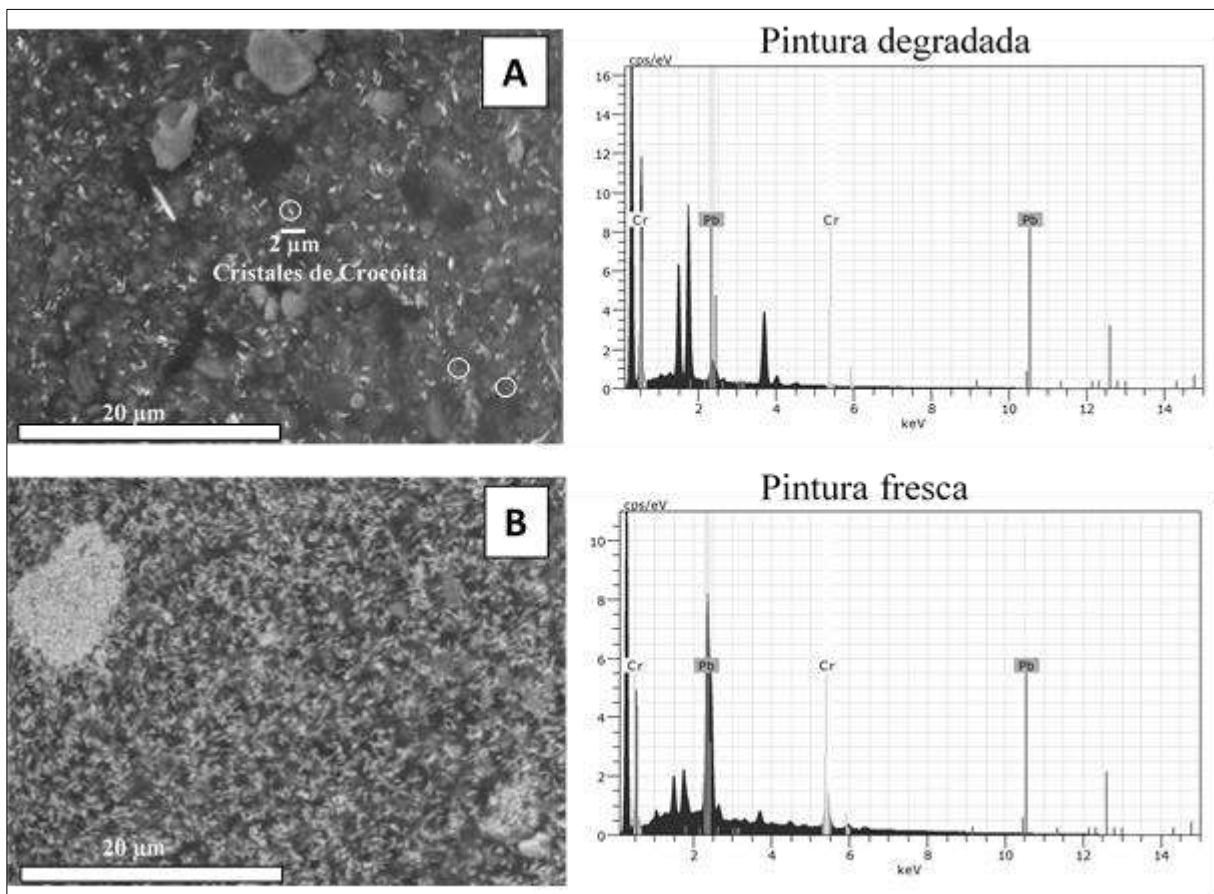
**Figura 20.** Gráfica de Cr en pinturas del presente estudio comparadas con estudios a nivel internacional.

Como parte de los resultados, se integran figuras obtenidas de diferentes técnicas empleadas para la identificación del mineral crocoíta en muestras de pintura amarilla recolectadas en la ciudad de Hermosillo. La Figura 21 muestra una imagen SEM obtenida por el equipo Phenom y que corresponde a la muestra de pintura de parque con clave Pn recolectada durante este estudio, en la cual se puede observar el mineral crocoíta como cristales elongados y fibrosos de tamaño aproximado  $< 1 \mu\text{m}$ .



**Figura 21.** Muestra Pn-2, ubicado al Nw de la Ciudad de Hermosillo en la que se observa A) imagen BSE y B) espectro EDS correspondiente a la composición Pb-Cr, imagen obtenida en el equipo Phenom cortesía de Petroservicios.

La Figura 22, pertenece a muestras de pintura amarilla de tránsito recolectada para un trabajo de (inédito Meza-Figueroa *et al*), en la cual se puede observar imágenes de SEM y espectros de EDS obtenidas en un equipo Hitachi TM3030 Plus. En el apartado “A” de la Figura \*\* se muestra pintura amarilla degradada es decir, pintura recolectada de calle con notable erosión y los círculos blancos muestran cristales típicos de crocoíta con tamaños  $2 \mu\text{m}$ . La letra “B” muestra pintura amarilla fresca, se observa una muestra de pintura amarilla de tránsito menormente erosionada, los minerales de crocoíta se muestran en color blanco como cristales subédricos menores de  $1 \mu\text{m}$ .

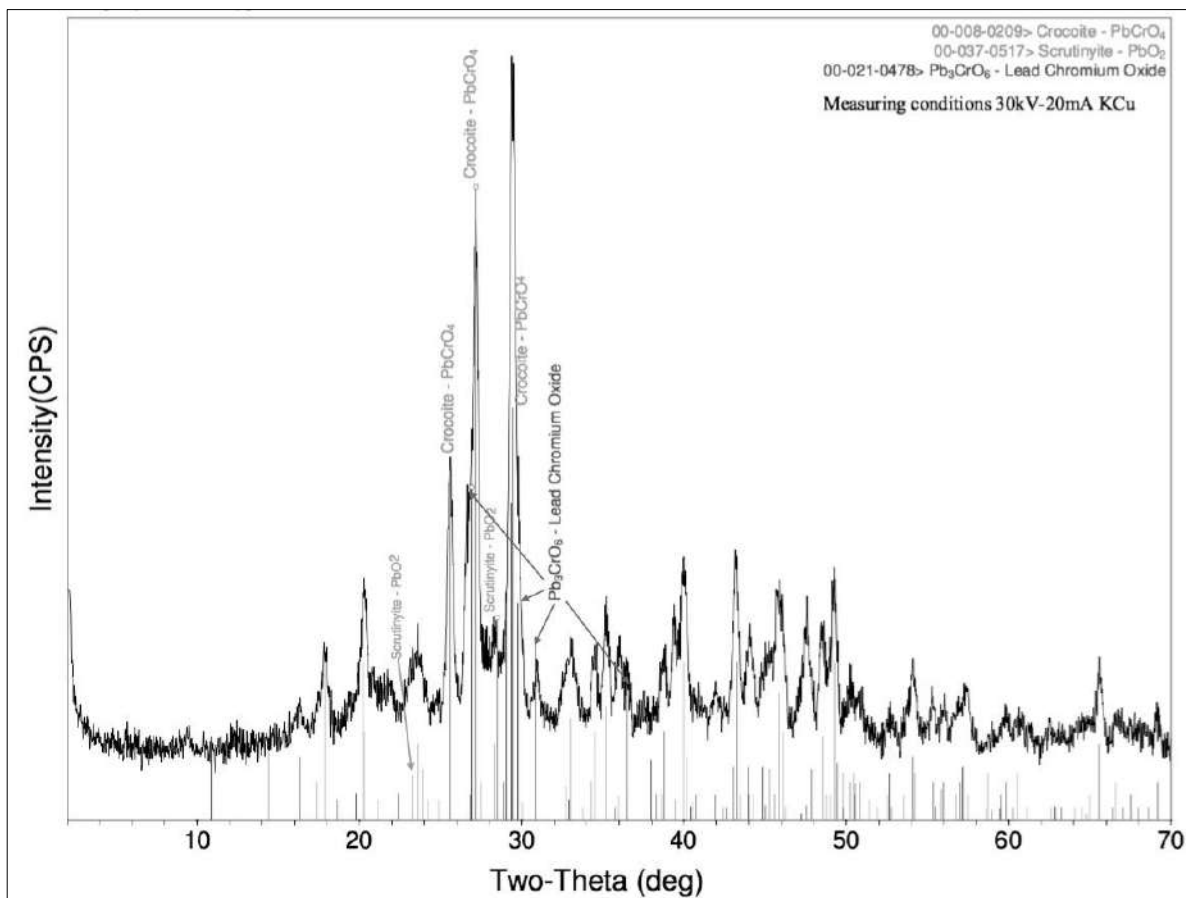


**Figura 22.** Imágenes obtenidas BSE del equipo SEM Hitachi TM3030 Plus que muestran pintura amarilla de calle recolectada en Hermosillo mostrando, A) muestra de pintura amarilla degradada, B) muestra de pintura fresca y sus espectros EDS respectivos en los que se destaca la composición de Pb y Cr de este mineral. Con tonalidades blancuzcas se ve este mineral de aspecto elongado y fibroso ya que debido al alto número atómico del Pb y Cr se resalta de esta forma por el detector BSE del SEM. Cabe destacar la ausencia de los cristales en la imagen B) con respecto a la imagen A), ya que de una muestra recolectada presentaba mayor erosión que la otra lo que es un claro proceso de liberación de este en el medio ambiente.

Cabe destacar que en la muestra degradada se nota una menor concentración de cristales de crocoíta, donde se puede intuir que existe el desprendimiento e incorporación de estos cristales al ambiente.

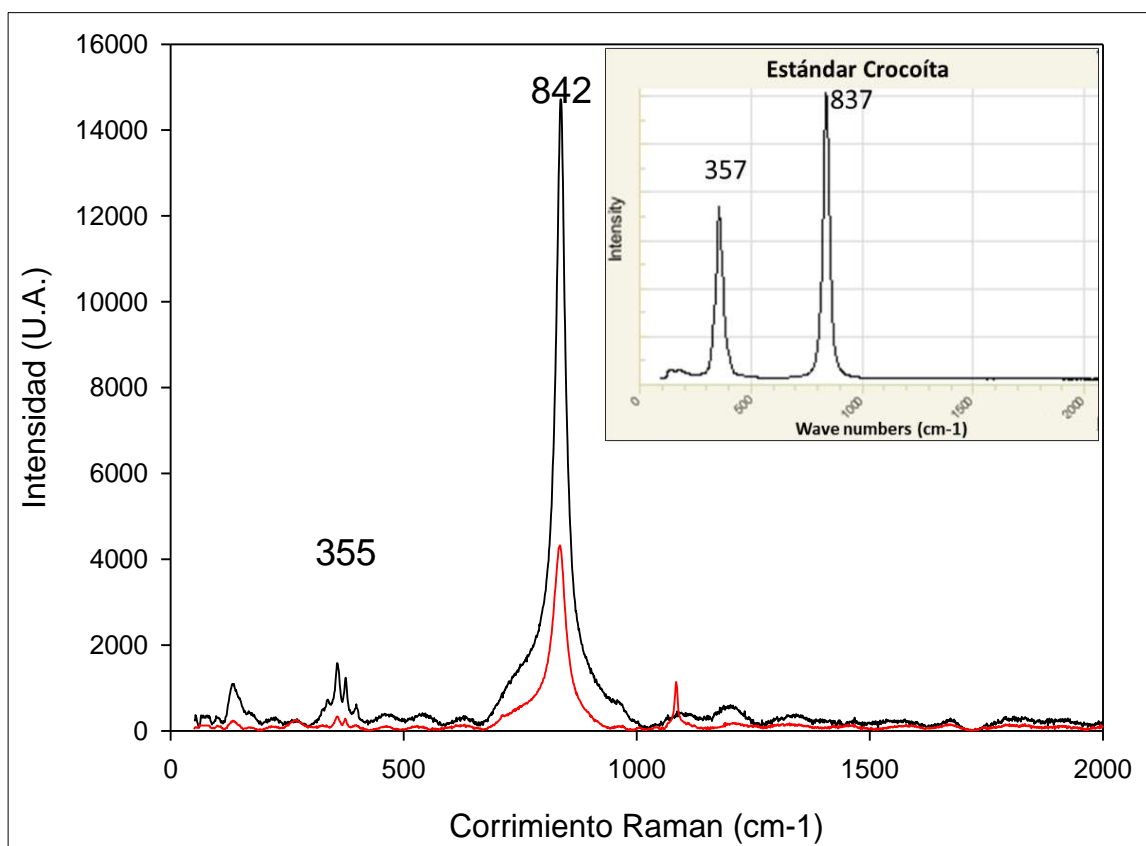
En trabajos previos el mineral crocoíta ha sido identificado en pintura de calles de Hermosillo por la técnica de difracción de rayos X (Ochoa-Contreras, 2017). El difractograma de una muestra polvo urbano con contenido de pintura amarilla, muestra la presencia de

enriquecimiento en Cr, y la presencia de crocoíta, cuarzo, muscovita, albita, microperita y calcita (Figura 23).



**Figura 23.** Difractograma resaltando la mineralogía de interés en este estudio tales como, crocoíta y otros óxidos de Pb y Cr que muestran la presencia de estos minerales en el polvo urbano, junto con otras fases mineralógicas no señaladas (inérito Meza-Figueroa *et al.*).

Otra técnica complementaria para la identificación del mineral crocoíta es la espectroscopía Raman (inédito Meza-Figueroa *et al.*). Una muestra de pintura amarilla de calle fue analizada por medio de un equipo de espectroscopia Raman modelo BX41TF OLYMPUS HORIBA Jovin IVON con un láser de argón que opera 20-25 mW, 532 nm, en la Universidad de Sonora (Figura 24).



**Figura 24.** Espectro Raman de crocoita en pintura la interpretación del espectro fue hecha usando Lab Spec software and Sigmaplot 11.0 (Función seudo voigt).



## 5.2. Resultados de suelos

Al parecer los suelos de parques conforme a suelos de fondo, no muestran impacto fuerte de Pb y Cr hablando de concentraciones como se puede observar en las Figuras 25 y 26.

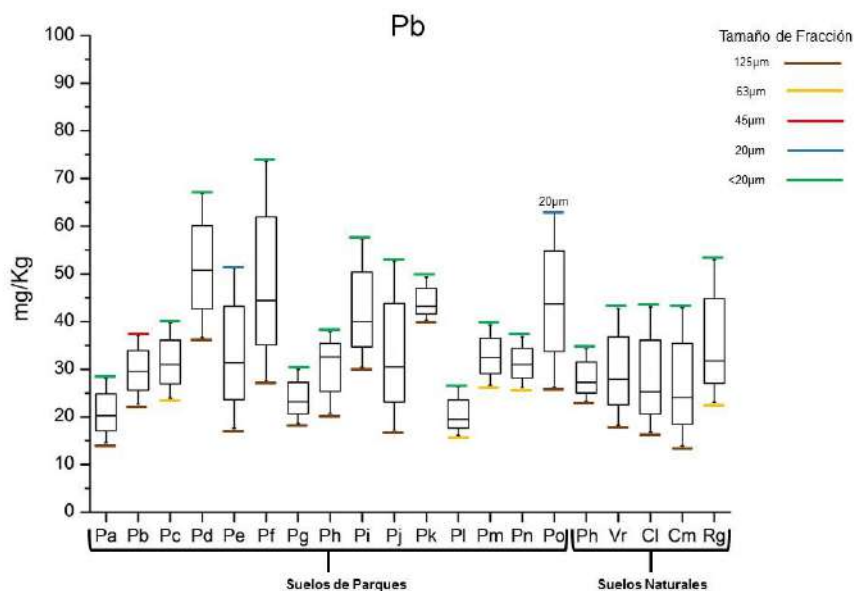


Figura 25. Gráfica de comparación de Pb en suelos de parques vs suelos naturales.

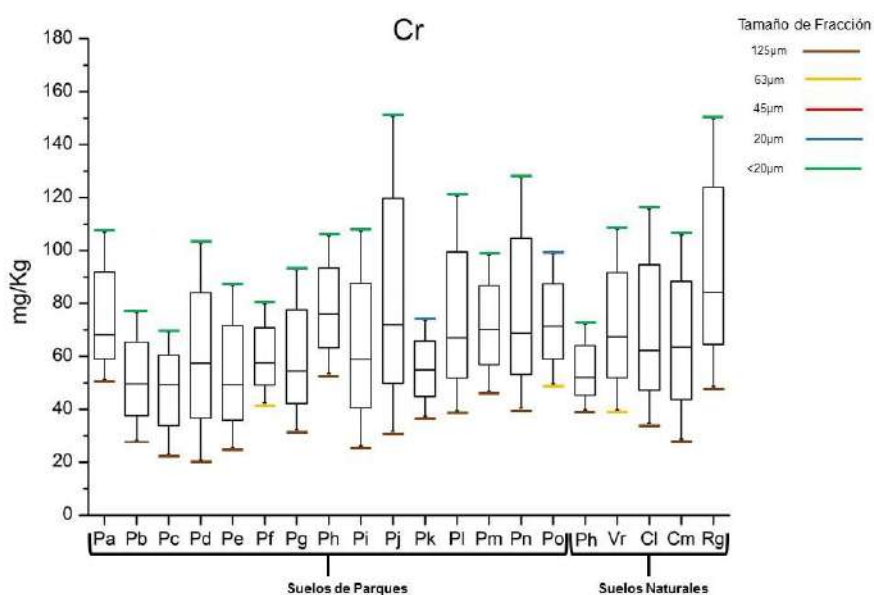
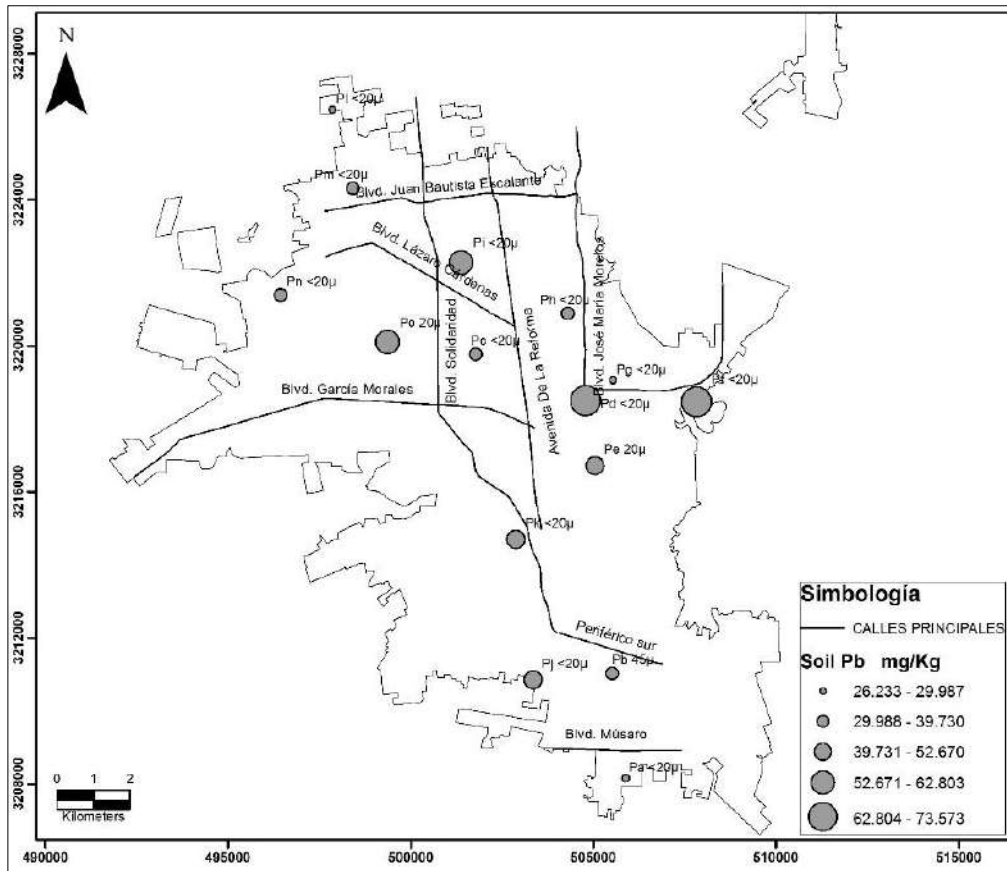


Figura 26. Gráfica de comparación de Cr en suelos de parques vs suelos naturales.

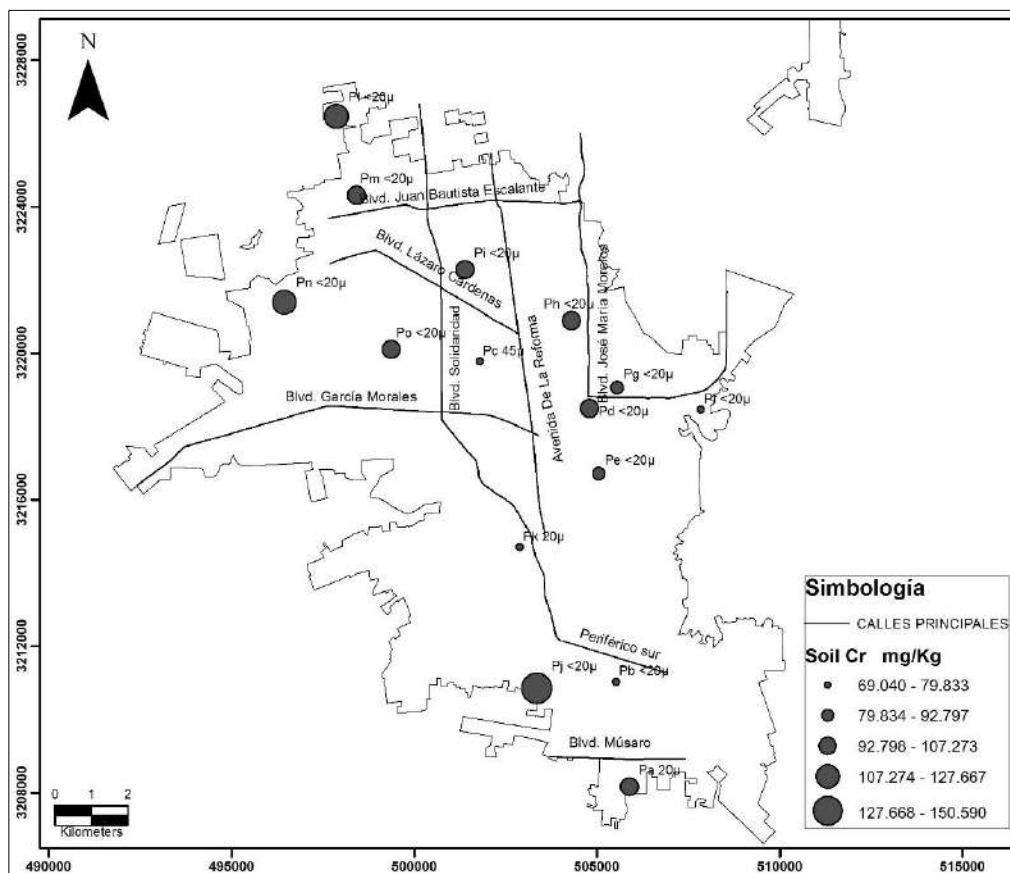
La figura 27 muestra la concentración de plomo, donde se observa claramente que las mayores concentraciones se encuentran en los parques Morelos (Pd) y Amapolas (Pf), la fracción <math><20\mu</math> es donde se acumula más Pb.

Es necesario recalcar que, sin importar la cantidad de concentración, las fracciones finas son respirables, y en el caso del plomo sin importar que haya altas concentraciones, la exposición constante a este metal puede llegar a tener efectos nocivos a la salud.



**Figura 27.** Concentración de Plomo en suelos de parques muestreados.

En el caso del cromo, la figura 28 muestra que se concentra mayormente en el suelo del parque Parque casa Linda(Pj) en la fracción <math><20\mu</math>.



**Figura 28.** Concentración de Cromo en suelos de parques muestreados.

Con el fin de hacer una comparación con los datos recabados de suelos superficiales de parques recolectados en el presente trabajo, se incluyen valores medios composicionales de rocas a nivel global (Tabla 8).

**Tabla 8.** Composición a nivel global de rocas, la concentración de cada elemento es en mg/Kg, datos tomados de Wilson, 2007.

| <b>Composición</b> | <b>Andesita</b> | <b>Diorita</b> | <b>Granito</b> | <b>Granodiorita</b> | <b>Dacita</b> |
|--------------------|-----------------|----------------|----------------|---------------------|---------------|
| Rb                 | 75.4            | 70             | 144            | 159                 | 9             |
| Ba                 | 886             | 564            | 595            | 741                 | 115           |
| Sr                 | 648             | 352            | 104            | 237                 | 107           |
| Zr                 | 165             | 120            | 85             | 191                 | 83            |
| La                 | 38              | 14             | 14             | 18                  | -             |
| Ce                 | 66.8            | 37             | 34             | 38                  | -             |
| Y                  | 12.2            | 25             | 21             | 22                  | 38            |
| Yb                 | 1.94            | -              | -              | -                   | -             |
| Cu                 | 40              | -              | -              | -                   | -             |
| Ni                 | 38.6            | 10             | 14             | 7                   | -             |
| Co                 | 18.6            | 20             | 3              | 8                   | -             |
| Cr                 | <b>48.4</b>     | <b>16</b>      | <b>3</b>       | <b>6</b>            | <b>30</b>     |
| V                  | 125             | 196            | 18             | 65                  | -             |
| Nb                 | -               | -              | -              | -                   | -             |
| Pb                 | -               | <b>15</b>      | <b>12</b>      | <b>14</b>           | -             |
| Hf                 | 5.46            | -              | -              | -                   | -             |
| Nd                 | -               | 19             | 15             | 19                  | -             |
| Sc                 | -               | 25             | 5              | 10                  | -             |
| Th                 | -               | 8              | 16             | 21                  | -             |
| Zn                 | -               | 83             | 24             | 28                  | -             |

Las concentraciones de Pb y Cr en rocas no se aproximan al valor de los suelos recolectados en este trabajo tomando en cuenta que los suelos se generan a partir de la erosión de rocas, inclusive en rocas máficas.

## Capítulo 6. Conclusión y recomendaciones

Después de los datos de pinturas y suelos analizados, fue posible verificar que las pinturas a base de plomo son comúnmente utilizadas en los parques de Hermosillo, y que también existe una nula regulación sobre estos materiales.

En cada uno de los parques existe la presencia de plomo y cromo, aunque varíen sus concentraciones se tiene que ambos elementos en la mayoría de los lugares están presentes a nivel de pintura, excepto en el parque Pitíc, en este parque utilizan un recubrimiento plástico en el equipamiento muestreado.

Para los suelos es necesario aplicar otro tipo de estudios y tratamientos en suelos para poder analizar si existe algún aporte de Pb o Cr antrópico.

Debido a que como se ha mencionado investigaciones previas muestran que existe un riesgo a la salud al estar en constante contacto con el plomo las recomendaciones de este estudio son:

- Se recomienda a padres de familia lavar manos a niños después de haber estado en contacto con cualquier superficie cubierta por pintura, ya que los niños tienden a meter las manos a sus bocas, o comer sin previo aseo de ellas.
- Remover las pinturas que se utilizan en parques por pinturas ecológicas para reducir el contacto con el plomo y un probable riesgo a la salud.
- Un constante monitoreo en cualquier área recreativa para mantener en buenas condiciones los equipamientos.
- Se sugiere una mejor regulación en las normas existentes.
- Realizar estudios a más profundidad en suelos.

Con análisis previos se ha detectado la presencia de crocoíta en muestras de pintura y polvos urbanos, se ha comprobado la afectación a la salud de este material, para los cuales no se encuentran reguladas las concentraciones de estos metales en pinturas que contienen Pb y Cr,

actualmente en México se utilizan pinturas con composición ligada directamente al mineral crocoíta.

## Bibliografía

Abel, A.G., 2000, Pigments for paint. In: Lambourne, R., Strivens, T.A. (Eds.), *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*. Woodhead Publishing, Cambridge, UK.

Adachi, K. and Tainosho, Y., 2004, Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environment International*, 30(8), pp.1009-1017.

Aguilar, Z., 2013, *Nanomaterials for Medical Applications* (Chapter 4 – Nanobiosensors).

Bates, S., Zografi, G., Engers, D., Morris K., Crowley K. Newman A., 2006, Analysis of amorphous and nanocrystalline solids from their X-ray diffraction patterns, *Pharmaceutical Research*, 23, 2333-2349 (16 p).

Bellinger, D.C., 2008, Very low lead exposures and children's neurodevelopment. *Current Opinion in Pediatrics* 20(2), p. 172-177.

Consumer Product Safety Commission, 1996. *Recommendations for Identifying and Controlling Lead Paint on Public Playground Equipment*. US CPSC, Washington.

Crane, MJ., Leverett, P., Shaddick, L.R., Williams, P.A., Kloprogge, J.T., Frost, R.L., 2001, The PbCrO<sub>4</sub>-PbSO<sub>4</sub> system and its mineralogical significance, *Neues Jb Mineralogie* 11.

Del Rio-Salas, R., Ruiz, J., De la-O Villanueva, M., Valencia-Moreno, M., Moreno-Rodríguez, V., Gómez-Alvarez, A., Grijalva, T., Mendivil, H., Paz-Moreno, F., Meza-Figueroa, D., 2012. Tracing geogenic and anthropogenic sources in urban dusts: insights from lead isotopes. *Atmospheric Environment*, 60.

Doerner, M., 1977, *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*. 1st ed. Barcelona: Reverté.

EPA, 2007, Method 6200: Field portable x-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment, 32 pp.

Finkelstein, M.E., Gwiazda, R.H., Smith, D.R., 2003, Lead poisoning of seabirds: environmental risks from leaded paint at a decommissioned military base. *Environmental Science. Technol.* 37.

Flhor J.K., 1997, X-Ray Powder Diffraction handout. U.S. Geological Survey (USGS). Handout information. <<https://pubs.usgs.gov/info-handout/diffraction/html/>>, consulta: 08/06/17.

Frost, R.L., 2004, Raman microscopy of selected chromate minerals. *Journal of Raman Spectroscopy* 32.

Fukuzaki, N., Yanaka, T., Urushiyama, Y., 1986, Effects of studded tires on roadside airborne dust pollution in Niigata, Japan. *Atmospheric Environmental*.

Garcia-Rico, L., Meza-Figueroa, D., Gandolfi, J. A., Del Río-Salas, R., Romero, M. R., Meza-Montenegro, M. M., 2015, Dust-Metal sources in an urbanized arid zone: implications for health-risk assessments. *Archives of environmental contaminations and toxicology*, 70(3), 522-533 pp. DOI: 10.1007/s00244-015-0229-5.

Ginoux, P., Prospero J., Gill T., Hsu N., Zhao M., 2002, Global-scale attribution of anthropogenic and natural dust sources and their emission rates based on MODIS Deep Blue aerosol products, *Reviews of Geophysics*.

Global-scale attribution of anthropogenic and natural dust sources and their emission rates based on MODIS Deep Blue aerosol products. 2012.

González-Sandoval, J., 2005, Carta Geohidrológica de la ciudad de Hermosillo, Sonora, México., Hermosillo, Sonora, Universidad de Sonora, División de ciencias exactas y naturales, Departamento de Geología, Tesis profesional de Maestría en Ciencias-Geología.

Gottesfeld, P., Pokhrel, D., Pokhrel, A.K., 2014. Lead in new paints in Nepal. *Environ. Res.* 132, 70–75.

Goudie, A., 2014, Desert dust and human health disorders, *Environment International*.



Gobierno de México, 2006. NOM-033-SSA1-2006.

Hammond, P.C., 1982. Metabolism of lead. In: Chisolm, J.J., O'Hara, D.M. (Eds.), *Lead Absorption in Children: Management, Clinical, and Environmental Aspects*. Urban and Schwarzenberg, Baltimore-Munich.

Heaton, N., 1940, *Outlines of paint technology*. London: Charles Griffin and Company, Limited.

Iavicoli, I., Fontana, L., and Bergamaschi, A., 2009, The Effects of Metals as Endocrine Disruptors. *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part B-Critical Reviews* 12(3), p. 206-223.

INEGI, 2010. Instituto Nacional de Estadística y Geografía, *Censo de Población y Vivienda 2010*.

Inorganic lead. Geneva, World Health Organization, 1995 (Environmental Health Criteria, No. 165). United States Environmental Protection Agency. *Air quality criteria for lead (EPA/600/8-83/028aF)*. Research Triangle Park, NC, Environmental Criteria and Assessment Office, 1986.

Jeffs, R.A., Jones, W., 1999, Additives for paint. In: *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*. Lambourne, R., Stiven, T.A. (Eds.), Woodhead Publishing, Cambridge, England.

Lin, G.Z., Peng, R.F., Chen, Q., Wu, Z.G., Du, L., 2009, Lead in housing paints: an exposure source still not taken seriously for children lead poisoning. *Environ. Res.* 109.

Martinez, L., 2000, Unusually high lead and chrome contents of paints in Mexico. *Mater. Technol.*

Mass, J., Opila, R., Buckley, B., Cotte, M., Church, J. and Mehta, A., 2012, The photodegradation of cadmium yellow paints in Henri Matisse's *Le Bonheur de vivre* (1905–1906). *Applied Physics A*, 111(1), pp.59-68.

Mathee, A., Singh, E., Mogotsi, M., Timothy, G., Maduka, B., Olivier, J., Ing, D., 2009, Leadbased paint on playground equipment in public children's parks in Johannesburg, Tshwane and Ekurhuleni. South African Medical Research Johannesburg 99.

Meyer, P., Brown, M., Falk, H., 2008, Global approach to reducing lead exposure and poisoning, Mutation Research 659.

Meza-Figueroa, D., De la O-Villanueva, M., De la Parra, M., 2007, Heavy metal distribution in dust from elementary schools in Hermosillo, Sonora, México, Atmospheric Environment, Elsevier, 41(2), 276–288.

Meza-Figueroa, D., González-Grijalva, B., Del Rio-Salas, R., Coímbra, R., Ochoa-Landin, L., Moreno-Rodríguez., 2016, Traffic signatures in suspended dust at pedestrian levels in semiarid zones: Implications for human exposure, Atmospheric environment, Elsevier, 138, 4-14 pp. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2016.05.005.

Mielke, H.W., Gonzales, C., 2008, Mercury (Hg) and lead (Pb) in interior and exterior New Orleans house Paint films. Chemosphere 72.

Mielke, H.W. y Zahran S., 2012, The urban rise and fall of air lead (Pb) and the latent surge and retreat of societal violence. Environment International 43, p. 48-55.

Mirofoss.com. (2017). Crocoite, MIROFOSS. [online] Available at: [http://www.mirofoss.com/Minerals/Mineral\\_Sulfates/Sulfate\\_Articles/Crocoite.html](http://www.mirofoss.com/Minerals/Mineral_Sulfates/Sulfate_Articles/Crocoite.html) [visitada el 18 de abril del 2017].

Moreno-Rodríguez, V., Del Rio-Salas, R., Adams, D.K., Ochoa-Landin, L., Zepeda, J., Gómez-Alvarez, A., Palafox-Reyes, J., Meza-Figueroa, D., 2015, Historical trends and sources of TSP in a Sonoran Desert city: Can the North America Monsoon enhance dust emissions? Atmos. Environ. 110.

Muehlethaler, C., Gueissaz, L., Massonnet, G., 2013, Forensic Paint Analysis, Encyclopedia of Forensic Sciences, 265–272 (8 p).

Mugnaini, S., Bagnoli, A., Bensi, P., Droghini, F., Scala, A., Guasparri, G., Cult, J., 2006, Thirteenth century wall paintings under the Siena Cathedral (Italy). Mineralogical and petrographic study of materials, painting techniques and state of conservation. *Journal of Cultural Heritage* 7.

Murakami, M., Nakajima, F., Furumai, H., Tomiyasu, B., Owari, M., 2007. Identification of particles containing chromium and lead in road dust and soakaway sediment by electron probe microanalyser. *Chemosphere* 67.

Mushak, P., 1992. Defining lead as the premier environmental health issue for children in America: criteria and their quantitative application. *Environmental Research* 59.

Naturaleza y turismo. (2017). Crocoíta. Minerales. [online] Available at: <https://www.asturnatura.com/mineral/crocoita/1944.html> [Accessed 18 Apr. 2017].

Needleman, H., 2004, Lead Poisoning. *Annual Review of Medicine*, 55(1), p. 209-222

NMX-AA-132-SCFI-2006, Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra, 32p.

Ochoa-Contreras, R., 2017, Caracterización Mineralógica de material particulado de Hermosillo, Sonora, México, Utilizando la técnica de Difracción de Rayos X, 171 p., tesis de posgrado del Programa de Maestría en Ciencias Geología, Universidad de Sonora, División de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Geología.

Piorek, S., 2005, Portable X-Ray Fluorescence Analyzer for the First Level Screening of Materials for Prohibited Substances, International Conference on Asian Green Electronics.

Potts, PJ., Williams-Thorpe, O., Webb, PC., 1997, The bulk analysis of silicate rocks by portable X-ray fluorescence: effect of sample mineralogy in relation to the size of the excited volume. *Geostandards Newsletter* 21.

Prospero, J., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S., Gill, T., 2002, Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust derived from the nimbus 7 toms absorbing aerosol product, *Reviews of Geophysics*.

Prüss-Üstün, A. and Corvalán, C., 2006 Preventing disease through healthy environments: Towards an estimate of the environmental burden of disease.

Rodríguez- Castañeda, 1981, Notas sobre la geología del área de Hermosillo, Sonora, *Revista Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología*, Vol. 5, 30-36 (7 p).

González-Sandoval, J., 2005, Carta Geohidrológica de la ciudad de Hermosillo, Sonora, México., Hermosillo, Sonora, Universidad de Sonora, División de ciencias exactas y naturales, Departamento de Geología, Tesis profesional de Maestría en Ciencias-Geología.

SEMARNAT, 2012, ([http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe\\_04/03\\_suelos/index\\_suelos.html](http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_04/03_suelos/index_suelos.html)), consultado el 16 de marzo del 2017.

Takaoka, M., Yoshinaga, J. and Tanaka, A., 2006, Influence of paint chips on lead concentration in the soil of public playgrounds in Tokyo. *Journal of Environmental Monitoring*, 8(3), p.393.

Tong, S., McMichael, A.J., 1999, The magnitude, persistence and public health significance of cognitive effects of environmental lead exposure in childhood. *Journal of Environmental Medicine*,

Turner A., Kearn E., Solman K., 2016, Lead and other toxic metals in playground paint from South West England, *Science of the total environment* 544.

Turner, A., Sogo, Y.S.K., 2012, Concentrations and bioaccessibilities of metals in exterior urban paints. *Chemosphere* 86.

Turner, A., Singh, N., Richards, J.P., 2009, Bioaccessibility of metals in soils and dusts contaminated by marine antifouling paint particles. *Environmental Pollution* 157.

UNEP, 2016, Global Report on the Status of Legal Limits on Lead in Paint, ISBN No: 978-92-807-3566-6, Job No: DEL/1988/NA

World Reference Base for soil resources (WRB), 2014, International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps, 192 p

World Health Organization, 2010, Childhood Lead Poisoning. Geneva: World Health Organization (WHO).

World Health Organization. Lead poisoning and health. 2015; Disponible en: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/en/>.

Yang, J., Zhang, C. and Tang, Y., 2015, Metal distribution in soils of an in-service urban parking lot. Environmental Monitoring and Assessment, 187(7).