



Tesis de Maestría

Caracterización morfo-química y diferenciación del material particulado PM10-2.5 en el valle de Aburrá (Medellín, Colombia)

Presentado por:

Jose David Avellaneda Franco

Presentado como requisito para aplicar al grado:

Magíster en Ciencias – Geología

otorgado por La Universidad EAFIT

Departamento de Ciencias de Ciencias de la Tierra

bajo la recomendación de

Director: Doctor, Jose Fernando Duque, Universidad EAFIT, Medellín-Colombia.

Co-Director: Doctora, Juanita Rausch, Particle Vision, Friburgo-Suiza.

Co-Director: Doctor, David Jaramillo Vogel, Particle Vision, Friburgo-Suiza.

Jurado: Doctor, Nestor Yesid Rojas, Universidad Nacional, Bogotá-Colombia

Jurado: Doctora, Elena Montilla Rosero, Universidad EAFIT, Medellín-Colombia

Medellín, Colombia

Septiembre 2020

Prefacio

El área metropolitana de Aburrá es un valle extenso donde se presentan altos niveles de contaminación en especial de material particulado PM (SIATA, 2017). Este trabajo está enfocado en caracterizar el PM_{10-2.5} del valle. Se ha demostrado que el PM tiene alto impacto en la salud, contamina las fuentes hídricas y es un problema creciente dado el desarrollo tecnológico en los vehículos eléctricos, fuentes de este tipo de partículas. Los vehículos eléctricos son mas pesados que los vehículos convencionales, por lo que generan una mayor fricción entre el vehículo y la superficie, que se genera un mayor número de partículas.

Caracterizar el material PM_{10-2.5} facilita el desarrollo de medidas de mitigación eficientes. En el caso del valle de Aburrá también permite evaluar las medidas vigentes. Por lo que este trabajo tiene como principal objetivo generar nueva información que permita a los tomadores de decisiones locales implementar y/o cambiar medidas de mitigación. Además, se presenta una metodología innovadora para caracterizar el PM_{10-2.5}, por lo que también se espera contribuya a futuros trabajos académicos.

El presente trabajo es presentado como requisito para aplicar al grado: Magíster en Ciencias-Geología. El proyecto fue financiado por Particle Vision y la Universidad EAFIT. Este será traducido al inglés con las debidas correcciones de los jurados para ser presentado en un artículo a: 1) Science of The Total Environment; 2) Atmospheric Environment; 3) Environmental Research o 4) Environmental Science and Pollution Research.

Agradecimientos

El autor agradece a los coautores del artículo, Jose Fernando Duque, Juanita Rausch y David Jaramillo por los grandes esfuerzos, las muchas revisiones en el texto y las enseñanzas conceptuales y de estilo de escritura académica. El apoyo financiero de Particle Vision y La Universidad EAFIT también son agradecidos.

De antemano se agradece a los Jurados Néstor Rojas y Elena Montilla por el trabajo que representa la revisión de este tipo de textos.

Abstract

Particulate matter PM is a global public health problem, for which has been proved that its composition, morphology, and granulometry distribution have a great impact on its toxicity (Padoan and Amato, 2018). $PM_{2.5}$, the fine fraction from PM, has been specially studied because it is size these particles could be incorporated into the bloodstream. Nevertheless, the present study is focused on the physical and chemical characterization of the gross fraction of PM ($PM_{10-2.5}$), in the Metropolitan area of Medellin City. This, to a, gets a better understanding of the sources of this fraction. It is important to understand this fraction and his sources. Because this fraction can be as hazardous as $PM_{2.5}$ and production of $PM_{10-2.5}$ will be incremented. PM sampling was performed using passive collectors (Sigma-2) in boron substrates, for a period of two months, in three stations with different typology regarding the anthropic activity. Collected particles were analyzed using a novel automated SEM/EDX technique on individual particles, which measures a set of multidimensional data containing chemical and morphological parameters from each analyzed particles. The obtained data were used to classify each particle into the following morpho-chemical groups: a) biogenic particles b) mineral particles c) tire wear particles and d) metallic abrasion particles. This classification was performed using artificial intelligence techniques through the integration of composition, morphology, and granulometry of the particulate matter in a single step, obtaining not only the concentration but also its differentiation and linking to the sources.

The obtained results show significant differences among the stations, which could be explained by the characteristics of the station's function of the concentration, composition, morphology, and granulometry of the particulate matter; Implying that different mitigation measures should be used around each station. The present work emphasizes the importance to analyze and gather composition, morphology, and granulometry data.

Tabla de Contenido

0. Resumen	1
1. Introducción	1
2. Metodología	3
2.1. Área de Estudio y ubicación de las estaciones de muestreo	3
2.2. Recolección de datos.....	3
2.3. Clasificación.....	5
2.4. Cálculo de concentración	7
2.5. Validación y errores.....	8
3. Resultados.....	9
3.1. Concentraciones, granulometría, y composición química por estación y periodo.....	9
3.2. Comparación de resultados entre estaciones	14
4. Discusión.....	17
4.1. Características del Material Particulado PM10-2.5 en tres estaciones de Medellín.....	17
4.2. Consecuencias de la restricción vehicular.....	19
5. Conclusiones	20
6. Referencias.....	21
7. Anexos.....	24

Caracterización morfo-química y diferenciación del material particulado $PM_{10-2,5}$ en el Valle de Aburrá (Medellín, Colombia)

Jose David Avellaneda¹, Juanita Rausch², David Jaramillo-Vogel² y José F. Duque-Trujillo¹

¹Universidad EAFIT, Carrera 49 7 Sur 50 Av. Las Vegas, 3300 Medellín, Colombia

²Particle Vision, c/o FriUp, Annexe 2, Passage du Cardinal 11, 1700 Fribourg, Suiza

31 de octubre de 2020

Resumen: El material particulado PM_{10} es un problema de salud pública para el cual se ha demostrado que su composición, morfología y distribución granulométrica tienen impacto sobre su toxicidad (Padoan y Amato, 2018). Sobre el $PM_{2,5}$ existen una gran cantidad de estudios, ya que por su tamaño estas partículas pueden entrar hasta el torrente sanguíneo. Sin embargo, en el presente estudio nos enfocamos en la caracterización de la fracción gruesa ($PM_{10-2,5}$) en la ciudad de Medellín. Esto, con el fin de tener un mejor entendimiento de las fuentes de esta fracción, la cual debido a su origen primario permite una asignación a la fuente más certera que en el caso del $PM_{2,5}$. El muestreo del material particulado fue realizado usando colectores pasivos (Sigma-2) sobre sustratos de boro durante dos meses, en tres estaciones con tipologías diferentes. Las partículas recolectadas fueron analizadas usando la técnica automatizada de SEM/EDX sobre partículas individuales, la cual genera un conjunto de datos multidimensionales compuestos por parámetros químicos y morfológicos que describen cada partícula analizada. Los resultados fueron usados para clasificar las partículas en los siguientes grupos morfo-químicos: a) partículas biogénicas, b) partículas minerales, c) partículas de desgaste de llanta y d) partículas de abrasión metálica. La clasificación se hizo mediante técnicas de inteligencia artificial. Esta novedosa metodología analítica permite analizar la composición, morfología y granulometría del material particulado en un solo paso, permitiendo determinar no solo la concentración del material particulado sino también su diferenciación y asignación a fuentes. Los resultados para las tres estaciones analizadas muestran marcadas diferencias entre sí, las cuales se pueden explicar por las características de cada estación en función de la concentración, composición, morfología y granulometría del material particulado. Esto implica que las medidas de mitigación más eficientes no resultarán siendo las mismas para cada una de las estaciones. Los resultados obtenidos enfatizan la importancia del análisis del material particulado, no solo desde el punto de vista de la concentración, sino desde su composición, morfología y granulometría, aportando así información novedosa y útil al conocimiento del aire en la ciudad de Medellín. Siendo este un estudio que sirve como experimento metodológico para abordar este tipo de problemas en otras urbes.

Palabras clave: $PM_{10-2,5}$, *PM coarse mode*, *morfo-química*, *emisiones de abrasión vehicular*, *SEM/EDX*, *Valle de Aburrá (Medellín)*.

1. Introducción

El material particulado (PM) está compuesto por partículas de origen tanto natural como antropogénico que se encuentran suspendidas en el aire. Altas concentraciones de PM representan un riesgo para la salud pública y el medio ambiente (Birmili y Hoffmann, 2006; Happonen et al., 2010). De hecho, el PM es reconocido como uno de los principales factores de riesgo en muertes prematuras y admisiones hospitalarias en todo el mundo (Amato, 2018). La Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció directrices para la regulación del PM con el fin de disminuir

enfermedades agudas y crónicas derivadas de la contaminación del aire. Para el PM_{10} , material particulado que consiste en partículas con un diámetro aerodinámico menor o igual a $10\mu m$, se sugieren concentraciones máximas diarias de $50\mu g/m^3$. Para el $PM_{2,5}$, fracción que consiste en partículas con un diámetro aerodinámico menor a $2.5\mu m$ y relacionado estrechamente con los contaminantes de combustión tanto vehicular, industrial, como de madera y desechos, la OMS sugiere concentraciones máximas diarias de $25\mu g/m^3$.

Aunque según la OMS (OMS, 2018) el material particulado $PM_{2,5}$ es más dañino puesto que puede entrar al sistema sanguíneo dado su pequeño tamaño, existen varios estudios que muestran que el PM_{10} y por tanto la fracción gruesa relacionada con los contaminantes derivados de la abrasión vehicular, entre otros, también afectan la salud de manera considerable (Gilmour et al., 1996; Roemer et al., 2000; Maleki et al., 2016). Incluso se ha notado que las partículas de la fracción gruesa ($PM_{10-2,5}$) pueden llegar a ser tan peligrosas como el $PM_{2,5}$ dependiendo del efecto de la salud que sea estudiado, puesto que el material particulado grueso ha sido relacionado con enfermedades agudas y crónicas (Padoan y Amato, 2018).

Las emisiones vehiculares relacionadas con la abrasión causan múltiples enfermedades dependiendo de la exposición al material. Se han reportado daños a la salud como p.ej. problemas respiratorios, cardiovasculares y asma en niños (Stafoggia y Faustini, 2018) vinculados con exposiciones cortas a elementos encontrados en emisiones vehiculares de abrasión. Adicionalmente, se ha encontrado cáncer de pulmón, malformaciones en fetos, enfermedades cerebrovasculares, infarto de miocardio, cardiopatías isquémicas, alta presión sanguínea, afecciones coronarias, enfermedades pulmonares en niños y preclamsia asociadas a exposiciones prolongadas a este tipo de contaminantes (Stafoggia y Faustini, 2018).

En los últimos años múltiples trabajos se han desarrollado para entender esta problemática (Cheng et al., 2015; Cheung et al., 2011; Ott et al., 2008). En estos se ha demostrado que el impacto que pueda llegar a tener el $PM_{10-2,5}$ en la salud o toxicidad no depende únicamente de la concentración sino también de las propiedades intrínsecas de cada material particulado (Stafoggia y Faustini, 2018). La química superficial, la distribución de tamaño, el número de partículas, forma, área superficial, carga y solubilidad son algunas de las propiedades que afectan la toxicidad final de las partículas (Padoan y Amato, 2018).

Por lo tanto, conocer a profundidad las propiedades físico-químicas de las partículas resulta fundamental para entender la incidencia que estas tienen en el cuerpo humano. Por ejemplo, el hierro, elemento común en las partículas metálicas incide en eventos coronarios; el aluminio, elemento común en los minerales incide en problemas cardiovasculares; mientras que, las partículas biológicas que presentan un alto contenido de carbón presentan una toxicidad insignificante (Stafoggia y Faustini, 2018). Adicionalmente, las partículas que tienen un potencial de oxidación alto por su composición química, por ejemplo: desgaste de las llantas y frenos, inducen a una formación de especies reactivas al oxígeno e inflamación en las células alveolares (Gualtieri et al., 2005, 2008). Cabe resaltar que el estrés oxidativo es uno de los principales mecanismos biológicos que causan toxicidad.

Las emisiones de la abrasión vehicular aportan predominantemente a la fracción gruesa del PM_{10} ($PM_{10-2,5}$) (Stafoggia y Faustini, 2018), donde se pueden encontrar partículas producto del tráfico p.ej. partículas de abrasión derivadas de los frenos, llantas, la superficie de la carretera y material resuspendido por la turbulencia generada por los vehículos. Así mismo, en esta fracción se encuentran partículas generadas por otras actividades antrópicas como construcciones, canteras e industria y de fuentes naturales como las rocas de la región, desiertos, mar y actividad biológica (Grigoratos y Martini, 2014).

El estudio del $PM_{10-2,5}$ es cada vez más importante, ya que se ha demostrado que las emisiones provenientes de la combustión vehicular decrecen debido a estrictas regulaciones y avances tecnológicos. Mientras tanto las emisiones de abrasión vehicular están incrementándose respecto a las emisiones de combustión (Amato et al., 2012; Amato, 2018; DEFRA, 2018). A su vez, los pronósticos estiman que su contribución total también aumentará en los próximos años debido al incremento en peso de los vehículos eléctricos (Amato, 2018; DEFRA, 2018). Dentro de las emisiones de abrasión vehicular, uno de los grupos de partículas más interesantes es el producido por el desgaste de la llanta, ya que este representa aproximadamente el 30 vol. % de las partículas de microplástico que contaminan las fuentes hídricas (Kooi et al., 2016; Sommer et al., 2018; Boucher y Friot, 2017; de Souza Machado et al., 2018; Peeken et al., 2018).

La identificación y caracterización de las fuentes son actividades necesarias para proponer estrategias de mitigación eficientes (Viana et al., 2006). estas actividades son un proceso complejo por la heterogeneidad de las partículas suspendidas en el aire, por lo cual se requiere de la mayor información posible sobre el PM.

Por lo anterior, resulta evidente la necesidad de realizar cuantificaciones profundas que permitan mitigar la problemática del PM. El objetivo de este trabajo es aportar a la caracterización del $PM_{10-2,5}$ de Medellín, un valle donde anualmente se registran concentraciones de PM_{10} por encima de las regulaciones locales y de límites de precaución definidos por la OMS (SIATA, 2017). Para esto se usó el análisis automatizado SEM/EDX de partículas individuales, este permite su caracterización morfo-química, aportando información de concentración, composición,

morfología y granulometría de las partículas existentes en la fracción gruesa del $PM_{10-2.5}$. Este estudio se desarrolló en tres diferentes estaciones, cada una con una tipología diferente (urbana, suburbana y de alto flujo vehicular con industrias cercanas), las cuales pertenecen a la red de monitoreo del aire del Área Metropolitana del Valle de Aburrá (AMVA-SIATA). El muestreo se desarrolló desde el 8 de marzo al 6 de mayo del 2019. En este período existieron dos restricciones vehiculares en horas pico de tránsito, hechas con el fin de reducir la concentración de contaminantes en el aire. Un profundo conocimiento de la composición del PM reviste una importancia fundamental, ya que provee a los tomadores de decisiones datos para una adecuada gestión de las estrategias de mitigación del problema.

2. Metodología

2.1. Área de Estudio y ubicación de las estaciones de muestreo

La ciudad de Medellín hace parte del AMVA. Este es un valle interandino ubicado en la Cordillera Central de Colombia (Hermelin, 2007). Este valle está caracterizado por una compleja geografía, con un valle largo (30 km) y estrecho (8 km), con una elevación de 1400 msnm, rodeado por altas montañas que alcanzan hasta los 2800 msnm y una temperatura promedio anual de 22°C. En Medellín y en general en este tipo de valles es común observar una capa de inversión térmica, capa en donde la temperatura potencial incrementa con la altura. La capa de inversión térmica está asociada con mayores concentraciones de PM en los valles (Rendón et al., 2015). Este fenómeno suele desarrollarse en Medellín en los meses de marzo, abril y mayo, cuando la zona de interconvergencia tropical se estaciona sobre el valle. Este hecho, sumado a una población de 2.508.452 de habitantes y un parque automotor de 283.316 vehículos para el 2018 (DANE, 2018) sobre un área de 380.6 km², hacen de Medellín un verdadero laboratorio para estudiar la calidad del aire.

Para el presente trabajo se realizó una campaña de muestreo entre los meses de mayo y marzo de 2019 (Tabla 1), en tres estaciones del Sistema de Alerta Temprana de Medellín y el Valle de Aburrá (SIATA): Instituto Tecnológico de Medellín (ITM) (E1), Parqueadero del Museo de Antioquia (E2) y Tanques La Ye (E3) (Fig. 1a).

Debido a la mala calidad del aire, durante la campaña de medición se presentaron dos restricciones de tráfico vehicular del 18.03.2019 al 20.03.2019 y del 29.03.2019 al 30.03.2019. Dichas restricciones aplicaron entre las 5 a.m. a 10 am y de 4p.m. a 8p.m.

La estación ITM (E1) (Fig. 1b), se seleccionó debido a su localización dentro de una institución educativa, en una zona predominantemente residencial. Alrededor de la estación se encuentran: una vía de alto flujo vehicular a 280 metros al suroeste, una vía secundaria a 90 metros al sur y una construcción vial de gran tamaño a 200 metros al oeste. Esta última, correspondiente a la ampliación de la carretera Av. 80 (eje de la movilidad de sector), de dos a cuatro carriles en pavimento flexible, que para el momento del muestreo se encontraba en fases de extendido de las subbases. La estación está ubicada en la terraza de un edificio a 9 metros sobre la superficie. La estación cuenta con datos de PM_{10} calculados usando el principio de atenuación de rayos beta por medio de BAM-1020 (SIATA).

La estación parqueadero del Museo Antioquia (E2) (Fig.1c), fue seleccionada por estar en una zona predominantemente industrial, alojando diversas fábricas y comercializadores de muebles. La zona cuenta con un alto flujo vehicular y a 235 metros al norte pasa la línea principal del metro de la ciudad en un viaducto elevado a 20 metros. La estación de muestreo está ubicada en un parqueadero abierto, en una plataforma a 3 metros del suelo. Además, cuenta con datos de PM_{10} y $PM_{2.5}$ obtenidos del BAM-1020 (SIATA).

La estación Tanques La Ye (E3) (Fig. 1d), fue escogida por estar en la periferia de la ciudad, en un área semirrural, con un terreno de alta pendiente y densa vegetación, representado por un bosque andino de aproximadamente 7km². Respecto al tráfico se puede afirmar que es ligero, ya que por su alta pendiente el tránsito de tráfico pesado y motocicletas es restringido. A 500 metros al este de la estación está la vía que conduce del Aeropuerto Internacional Jose María Córdova a la ciudad de Medellín.

2.2. Recolección de datos

En este estudio se recolectaron muestras de $PM_{10-2.5}$ para ser analizadas con la técnica SEM/EDX. Las muestras fueron colectadas en las estaciones Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM), Museo de Antioquia y Tanques La Ye del AMVA (Colombia) del 8 de marzo al 26 de abril del 2019. Cada muestra fue recolectada durante períodos de entre 4 y 10 días (dependiendo de los niveles de concentración de $PM_{10-2.5}$) para obtener aproximadamente 1.200 partículas por 3 mm² de superficie de muestreo. Los detalles de muestreo pueden encontrarse en la Tabla 1. Cabe resaltar que los períodos de muestreo no coinciden exactamente con los períodos de restricción vehicular, debido a que no se contaba con el acceso permanente a las estaciones.

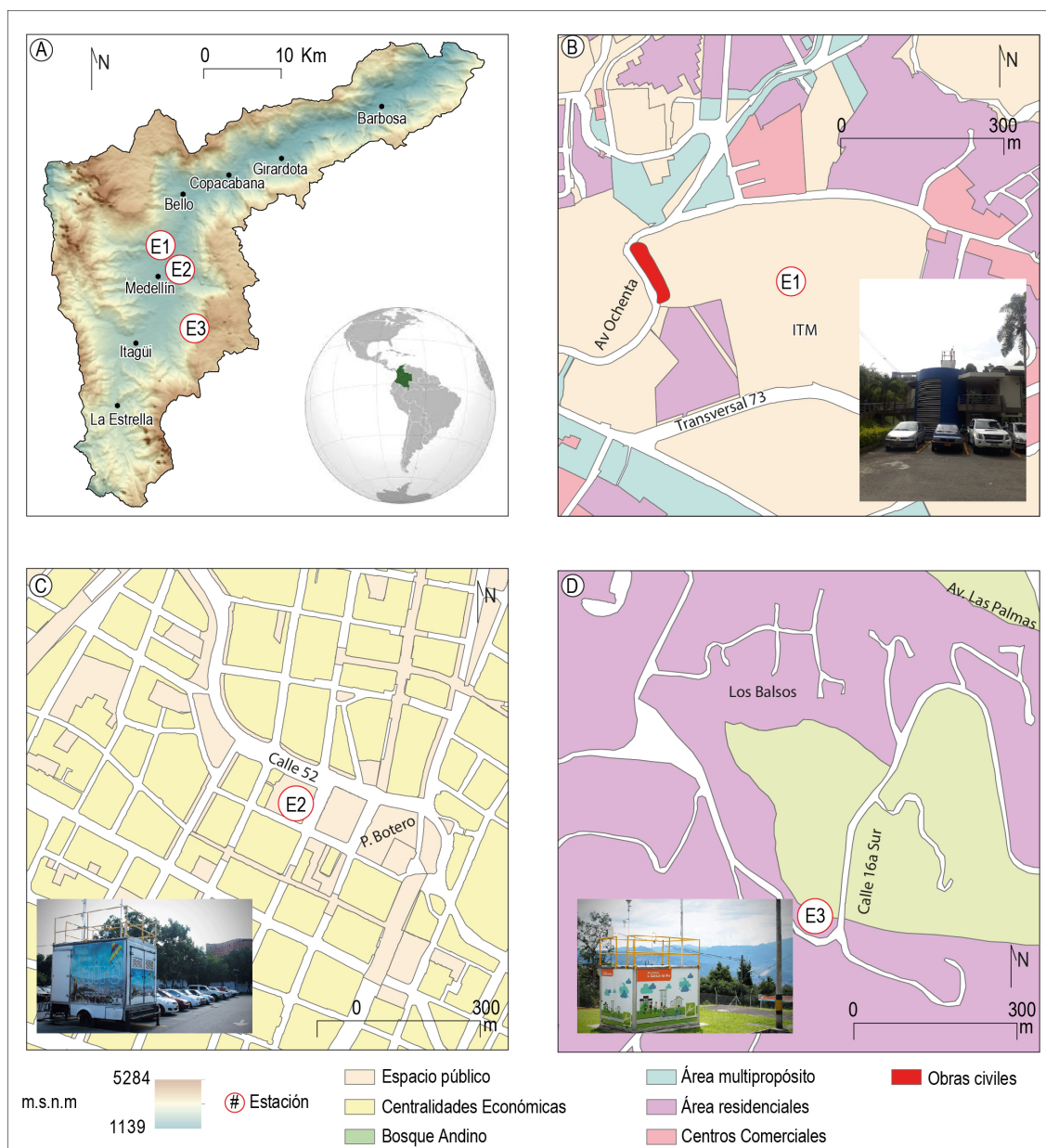


Figura 1: A. Ubicación de las estaciones dentro del Valle de Aburrá. Uso de suelo de las estaciones: B. Instituto Tecnológico Metropolitano (E1) C. Museo de Antioquia (E2) y D. Tanques La Ye (E3)

Para la toma de las muestras se utilizó el muestreador pasivo de recolección de material particulado Sigma-2 (desarrollado y validado por la asociación de ingenieros de Alemania (VDI2119, 2013)). El uso de métodos pasivos para la recolección de la fracción gruesa es comúnmente usado en zonas con limitado acceso a la electricidad y la infraestructura necesaria para instrumentos activos (Arashiro y Leith, 2013; Assael et al., 2010; Leith et al., 2007; Wagner y Leith, 2001).

El muestreador pasivo Sigma-2 permite recolectar de manera cuantitativa el PM mayor a $1\mu\text{m}$ de diámetro por sedimentación, sin que las partículas individuales tengan contacto entre sí. Además representa un método de bajo costo para la recolección de PM que no necesita flujo eléctrico.

Los sustratos donde se depositan las partículas de material particulado son comúnmente de materiales basados en carbono (p.ej. C-pads y filtros de policarbonato). Sin embargo, en el presente estudio no se usaron sustratos de carbono dado que este es un elemento mayor y diagnóstico en partículas biogénicas-orgánicas y en desgaste de llantas (Sommer et al., 2018). En su lugar fueron utilizados sustratos de boro (desarrollados y producidos por la compañía Particle Vision Inc., (ParticleVisionInc)). Teniendo en cuenta que el boro es un elemento más

Tabla 1: Descripción de las fechas de muestreo de PM_{10-2.5}, * periodos que coincidieron parcialmente con días de restricción

Periodo	Instituto Tecnológico	Parqueadero Museo de Antioquia	Tanques La Ye
P.1	08.03.2019 - 15.03.2019 6 días 23.00 horas	08.03.2019 - 15.03.2019 7 días 0.50 horas	08.03.2019 - 15.03.2019 7 días 4.75 horas
P.2*	–	18.03.2019 - 22.03.2019 3 días 16.75 horas	–
P.3	22.03.2019 - 29.03.2019 7 días 00.00 horas	22.03.2019 - 29.03.2019 7 días 00.00 horas	22.03.2019 - 29.03.2019 7 días 00.25 horas
P.4*	29.03.2019 - 05.04.2019 6 días 23.5 horas	29.03.2019 - 05.04.2019 7 días 01.00 horas	29.03.2019 - 05.04.2019 6 días 23.85 horas
P.5	05.04.2019 - 12.04.2019 6 días 17.50 horas	05.04.2019 - 12.04.2019 6 días 23.87 horas	05.04.2019 - 12.04.2019 7 días 4.00 horas
P.6	26.04.2019 - 06.05.2019 10 días 5.30 horas	26.04.2019 - 06.05.2019 9 días 18.25 horas	26.04.2019 - 06.05.2019 9 días 18.87 horas

ligero que carbono, conductivo y escaso en el aire, este presenta excelentes características para analizar partículas individuales permitiendo la cuantificación de carbono en las muestras, anulando cualquier posible interferencia de carbono proveniente del sustrato. Los sustratos usados cuentan con una capa adhesiva ultrafina que garantiza que las partículas depositadas no se desprendan en el transporte. Luego de su exposición, los sustratos fueron guardados en cajas de plástico individuales y enviados al laboratorio de Particle Vision (Suiza), donde las muestras fueron analizadas por medio de SEM/EDX automatizado.

La microscopia de barrido electrónico (SEM) acoplada con EDX es utilizada por múltiples autores para la caracterización del PM (Conner y Williams, 2004; González et al., 2016; Valsan et al., 2015; Li et al., 2011). Ya que esta permite obtener información química, morfológica, granulométrica y de concentración del PM. En este estudio se utilizó un SEM ZEISS GEMINI SEM 300 acoplado con un EDX Oxford XMAX con una ventana de 80 mm². La aceleración de voltaje fue de 12 kV y la magnificación x500. Los sustratos de Boro cuentan con excelentes características para la cuantificación del PM, ya que estos son conductivos, requisito necesario para el análisis por SEM/EDX. Además, con el uso de sustratos de boro no hay necesidad de preparación adicional para su análisis.

Durante el análisis SEM/EDX del PM se estableció el parámetro umbral de nivel de grises homogéneo para todas las muestras, lo cual permite diferenciar cada partícula como individuo independiente y automatizar la medición química y morfológica de cada una. Por medio de este análisis se obtiene una imagen de electrones retrodispersados (BSE) de cada una de las partículas y un espectro elemental (EDX). Este proceso se realizó con el software Aztec Oxford Feature.

Finalmente, la señal del boro fue removida de la señal total de EDX ya que esta puede ser completamente asignada al sustrato y no proviene de las partículas analizadas.

2.3. Clasificación

En trabajos previos Particle Vision con base en la química elemental individual (EDX) y parámetros morfológicos de más de 100.000 partículas provenientes de aproximadamente 20 estaciones de muestreo diferentes, calculados a partir de las imágenes de electrones retrodispersados, se hizo una clasificación basada en inteligencia artificial usando bosques aleatorios (Particle Vision Factsheet, 2020). Los bosques aleatorios son un algoritmo de aprendizaje artificial supervisado para la clasificación utilizado en diferentes campos de las ciencias, incluidos estudios de contaminación del aire (Chen et al., 2018; Xu et al., 2018; Stafoggia et al., 2019). Este algoritmo usa varios árboles de decisión para clasificar un objeto (anexo 1). Cabe resaltar que el algoritmo fue desarrollado con anterioridad al proyecto por Particle Vision.

La clasificación se encarga de agrupar las partículas en los grupos morfo-químicos descritos en la Tabla 2. La Figura 2, corresponde a una imagen “heatmap” basada en los datos tomados en Medellín, la cual permite representar la composición elemental de cada partícula, de tal manera que la composición general de la muestra

se puede observar de forma simple y completa. En el eje “Y” del gráfico se encuentran los elementos analizados y en el eje “X”, cada una de las partículas analizadas. Además, cada color corresponde al valor porcentual de cada elemento representado en el eje “Y”. Así, cada partícula está representada por una línea vertical y el contenido de cada elemento en la muestra es indicado por un color.

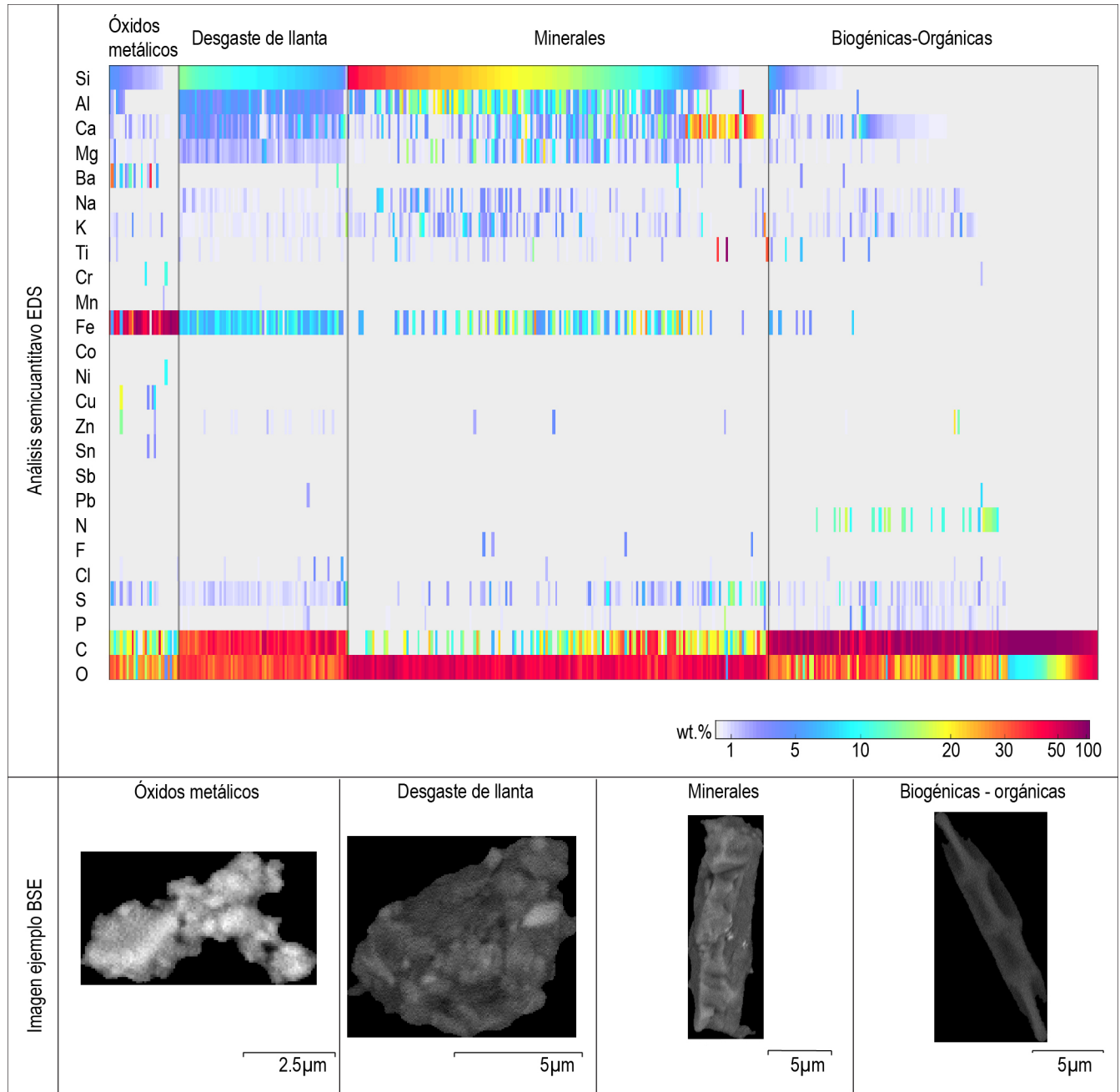


Figura 2: Firma química representada en el heatmap e imagen representativa de los diferentes grupos dentro de la fracción $PM_{10-2.5}$. En el heatmap cada línea vertical corresponde a la composición elemental (wt %) de una partícula (ver la escala de color para la abundancia relativa de cada elemento químico)

Adicional a la composición química, el clasificador tiene en cuenta una serie de parámetros morfológicos tales como dimensión fractal, solidez, convexidad, valores de grises, etc., para definir de forma aún más acertada los grupos morfo-químicos, los cuales están directamente relacionados con diferentes tipos de partículas de fuentes de emisión específicas y conocidas.

Los parámetros morfológicos más utilizados en descripción de partículas por diferentes autores (Liu et al., 2015; Rausch et al., 2015; Pardo et al., 2020) son: dimensión fractal, solidez, convexidad y circularidad. Estos parámetros

son definidos en la Tabla 3.

Tabla 2: Definición de los grupos morfo-químicos

Grupo morfo-químico	Definición	Fuente probable
Biogénicas-Orgánicas	Partículas principalmente compuestas por Carbono, Nitrógeno y/o Oxígeno	Esporas, polen, fragmentos de planta, materia orgánica
Mineral	Partículas que muestran una firma mineral (usualmente silicatos, calcita o mezclas)	Desgaste de la carreteras, trabajos de construcción, canteras, geogénico
Desgaste de llanta	Partículas mixtas compuestas con proporciones variables de caucho y minerales originados principalmente por la abrasión de la carretera. Estas partículas también pueden contener partículas metálicas (p.ej. abrasión de los frenos)	Flujo vehicular
Óxidos metálicos	Partículas que están compuestas por metales (usualmente de Fe y Cu)	Flujo vehicular y ferrocarril e industria

Tabla 3: Definición de parámetros morfológicos

Parámetro	Descripción	Fórmula
Dimensión fractal	Parámetro directamente relacionado con la rugosidad. Normalmente son calculadas dos dimensiones fractales D1 y D2. D1 y D2 describen la morfología (perímetro) y la textura (área) respectivamente. En este proyecto es únicamente utilizada D1. Cuando los valores de este parámetro son cercanos a uno, la partícula tiene una regularidad similar a un círculo	Existen múltiples algoritmos para calcular la dimensión fractal p.ej. método de dilatación, dimensión Minkowski-Bouligand y dimensión caja
Convexidad	Parámetro susceptible a la rugosidad textural, cuando los valores son cercanos a uno, la partícula tiene un perímetro parecido al de un círculo	$\frac{\text{Área}_{partícula}}{\text{Área}_{envolvente}}$
Solidez	Parámetro sensible a la rugosidad morfológica, cuando los valores son cercanos a uno, tiene un área parecida a la de un círculo	$\frac{\text{Perímetro}_{partícula}}{\text{Perímetro}_{envolvente}}$
Circularidad	Parámetro susceptible a la forma y la rugosidad. Cuando el parámetro es más cercano a uno, su forma se asemeja a la de un círculo	$\frac{\text{Perímetro}_{partícula}}{2\sqrt{\pi\text{Área}_{partícula}}}$

2.4. Cálculo de concentración

El cálculo de concentración del material particulado grueso se realizó siguiendo la norma de la asociación de ingenieros de Alemania (VDI2119, 2013) diseñada para el muestreador pasivo Sigma-2. Donde la concentración de masa total (c_m) es calculada como:

$$c_m = \frac{D_m}{v_{ts}}$$

Para calcular la masa total de las partículas D_m se usa la siguiente fórmula:

$$D_m = \sum_{i=1}^n \frac{d_{p,i}^3 \rho_{p,i} \pi}{6Ft}$$

Donde:

$d_{p,i}$ diámetro de la partícula enésima

$\rho_{p,i}$ densidad de la partícula enésima

F área de evaluación

t tiempo de exposición

Por otro lado, se asume la velocidad de descenso final (v_{ts}) como la velocidad de sedimentación.

$$v_{ts} = \frac{C \rho_p g d_p^2}{18 \eta \chi^\kappa}$$

Donde:

C corrección de Cunningham

ρ_p densidad de la partícula

g fuerza de gravedad

d_p diámetro de la partícula

η viscosidad dinámica del aire

χ factor de forma aerodinámica

κ factor de forma de volumen

Finalmente, para calcular el $PM_{10-2,5}$, se transformaron los diámetros geométricos de cada partícula en diámetros aerodinámicos, asignándoles una densidad según el tipo de partícula (mineral = xxg/m^3 , óxidos metálicos = xxg/m^3 , abrasión de llanta = xxg/m^3 y partículas biogénicas = xxg/m^3) y se cuantificó el aporte a la concentración de cada partícula a esta fracción usando la curva de eficiencia de colección de un impactador PM_{10} .

Las concentraciones aquí presentadas son concentraciones de $PM_{10-2,5}$ (Coarse Mode). Los promedios de concentración y de diámetro aerodinámico para toda la campaña de medición excluyen el período P2 porque en este período solo se logró tomar muestra en una estación. Estos promedios son ponderados asignándoles como peso el tiempo de exposición. Los histogramas de tamaño de grano fueron normalizados por la concentración de la partícula y el número de partículas. La granulometría, composición química y morfología son basadas en todas las partículas recolectadas (PM_{60-1}).

2.5. Validación y errores

El método de recolección pasivo Sigma-2 se usa en combinación con la microscopía SEM/EDX de partículas individuales para calcular concentraciones máscas de $PM_{10-2,5}$. La metodología usada en este estudio se diferencia claramente del método más común y de referencia (análisis gravimétrico sobre filtros recolectados activamente por medio de sistemas que usan un impactor). Sin embargo, la metodología fue recientemente validada en un estudio realizado por Particle Vision Inc. para el Ministerio de Medio Ambiente Suizo ([ParticleVisionInc, 2020a](#)). En este estudio se comparan las concentraciones de $PM_{10-2,5}$ obtenidas por medio del método de referencia (gravimetría sobre filtros de fibras de cuarzo recolectados de forma activa por medio de un muestreador de alto volumen (Digitel DHA-80)) con las concentraciones calculadas en las muestras del muestreador pasivo Sigma-2 por medio de análisis de microscopía SEM/EDX siguiendo la norma de la asociación de ingenieros de Alemania ([VDI2119, 2013](#)).

Los resultados de concentraciones de $PM_{10-2,5}$ obtenidos por Particle Vision para ambos métodos fueron comparados por medio del Método Bland-Altman (BAP) ([Bland y Altman, 1986, 1999](#)). Así mismo, se calculó el coeficiente de concordancia (r_{ccc}) ([Lin, 1989; Koch y Spörl, 2007](#)), epi.ccc function of epiR package v1.0-15) de ambos métodos (anexo 2.A), obteniendo los siguientes datos: error empírico = 10.0%, $r_{ccc} = 0.87$ y factor de corrección Bias = $-0.46 \frac{\mu}{m^3}$. De donde se puede concluir que los datos obtenidos por las dos técnicas de muestreo y análisis presentan alta correlación. Por otra parte, en el diagrama BAP (anexo 2.B) se observa que las diferencias no dependen de la concentración medida, lo que significa que la desviación entre las dos técnicas es debida a errores aleatorios ([ParticleVisionInc, 2020b](#)).

Para cada grupo clasificado por medio de la metodología de inteligencia artificial, existe un error de precisión en la clasificación y una probabilidad de clasificación errónea en los respectivos grupos restantes (anexo 3, [MALEC](#), [Particle Vision Factsheet](#)). Estos errores fueron calculados basándose en los errores obtenidos en el entrenamiento de una biblioteca de más de 100.000 partículas, con partículas de las cuales se conocía previamente su origen.

3. Resultados

3.1. Concentraciones, granulometría, y composición química por estación y período.

Las concentraciones promedio durante la campaña de medición y las concentraciones de cada tipo de partícula (Tabla 2), además del correspondiente promedio del diámetro aerodinámico en los diferentes períodos para las tres estaciones estudiadas se encuentran resumidas en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4: Concentraciones de $PM_{10-2.5}$ en $\frac{\mu g}{m^3}$ para cada uno de los períodos y estaciones. El promedio por estación está ponderado según el tiempo de exposición de cada muestra. Las siglas TW/TM, M/TW, M/TM son las tasas de desgaste de llanta/óxidos metálicos, minerales/desgaste de llanta y minerales/óxidos metálicos.

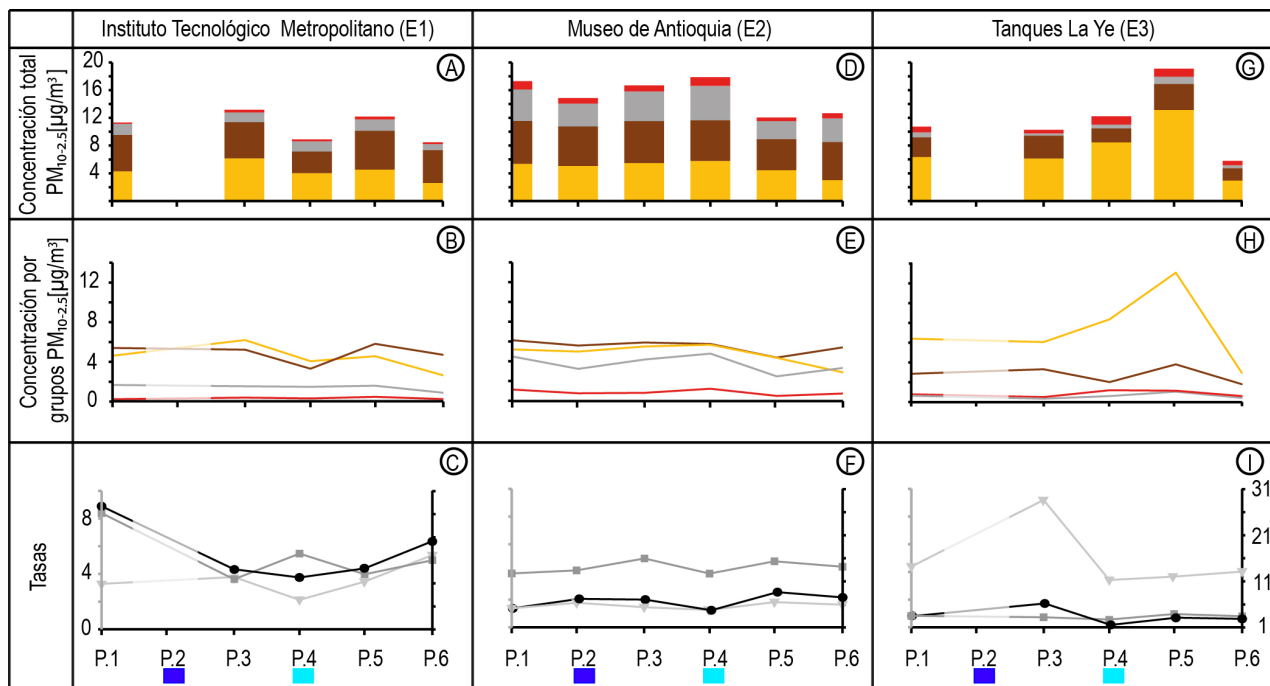
Instituto Tecnológico Metropolitano								
Período	P.1	P.2	P.3	P.4	P.5	P.6	Promedio	SD(σ)
Biogénico-Orgánico	4.32	–	6.11	3.97	4.48	2.62	4.18	1.32
Óxidos metálicos	0.19	–	0.39	0.27	0.41	0.24	0.30	0.09
Minerales	5.27	–	5.24	3.13	5.63	4.75	4.80	1.01
Desgaste de llanta	1.60	–	1.41	1.48	1.64	0.89	1.37	0.16
TW/TM	8.38	–	3.62	5.46	3.98	3.71		
M/TW	3.28	–	3.71	2.21	3.44	5.34		
M/TM	27.53	–	13.43	8.85	12.17	8.50		
$PM_{10-2.5}$	11.38	–	13.15	8.85	12.17	8.50	10.65	1.87
Museo de Antioquia								
Biogénico-Orgánico	5.30	5.00	5.43	5.76	4.38	2.95	4.63	1.02
Óxidos metálicos	1.20	0.79	0.86	1.25	0.52	0.74	0.90	0.28
Minerales	6.23	5.74	6.08	5.88	4.51	5.54	5.64	0.61
Desgaste de llanta	4.56	3.30	4.30	4.95	2.60	3.41	3.92	0.89
TW/TM	3.81	4.18	4.98	3.96	5.02	4.63		
M/TW	1.37	1.74	1.41	1.19	1.74	1.63		
M/TM	5.21	7.27	7.04	4.70	8.72	7.52		
$PM_{10-2.5}$	17.28	14.83	16.68	17.84	12.01	12.63	15.09	2.47
Tanques La Ye								
Biogénico-Orgánico	6.40	–	6.04	8.38	13.07	2.98	7.07	3.72
Óxidos metálicos	0.80	–	0.52	1.19	1.15	0.61	0.84	0.31
Minerales	2.87	–	3.30	2.04	3.77	1.82	2.69	0.82
Desgaste de llanta	0.70	–	0.34	0.54	1.07	0.41	0.60	0.28
TW/TM	0.87	–	0.66	0.46	0.93	0.67	0.93	
M/TW	4.13	–	9.63	3.75	3.53	4.45	9.63	
M/TM	3.58	–	6.34	1.71	3.28	2.99	6.34	
$PM_{10-2.5}$	10.77	–	10.21	12.16	19.05	5.82	19.05	4.79

Estación ITM (E1)

En la estación E1, la concentración total para los períodos P.1, P.3 y P.5 permaneció cercana a los $11 \mu g/m^3$. Sin embargo, en los períodos P.4 y P.6 las concentraciones fueron más bajas (8.8 y $9.2 \mu g/m^3$, Fig.3.A y Tabla 3). El período P.4 tuvo una baja concentración tanto total como de minerales (Fig. 3.B). En el período P.5 se obtuvo la concentración mineral más alta. Las partículas óxidos metálicos y desgaste de llanta no tuvieron variaciones significativas a lo largo de los períodos (Fig. 3.B y Tabla 3). Finalmente, las partículas biogénicas-orgánicas presentan una alta concentración en el período P.3 y una baja concentración en el período P.6 (Fig. 3.B y Tabla 4).

Tabla 5: Promedio de diámetro aerodinámico (μm) PM_{60-1} para cada uno de los períodos y estaciones. El promedio por estación esta ponderado según el tiempo de exposición de cada muestra y excluye el período P.2.

Instituto Tecnológico Metropolitano								
Período	P.1	P.2	P.3	P.4	P.5	P.6	Promedio	$\text{SD}(\sigma)$
Biogénico-Orgánico	4.08	–	4.26	4.26	4.04	3.82	4.07	0.32
Óxidos metálicos	9.53	–	5.93	5.82	6.23	10.26	7.74	1.89
Minerales	7.85	–	6.75	8.37	7.77	9.06	8.14	0.65
Desgaste de llanta	12.33	–	9.62	10.85	11.36	14.51	11.93	1.58
Museo de Antioquia								
Biogénico-Orgánico	3.65	4.14	4.24	3.61	4.78	3.70	3.97	0.48
Óxidos metálicos	6.85	6.10	6.89	6.02	8.75	5.78	6.78	1.08
Minerales	8.65	7.88	8.60	7.59	9.66	9.20	8.77	0.77
Desgaste de llanta	13.48	11.30	12.42	12.49	13.30	14.15	13.24	1.01
Tanques La Ye								
Biogénico-Orgánico	4.19	–	4.51	4.18	4.92	4.65	4.50	0.31
Óxidos metálicos	5.73	–	8.34	7.36	7.25	7.44	7.23	0.94
Minerales	7.04	–	6.82	8.08	6.33	9.11	7.59	1.11
Desgaste de llanta	16.53	–	21.26	14.53	17.68	19.50	18.01	2.60



P.1 = 08.03.2019 - 15.03.2019 P.2 = 18.03.2019 - 22.03.2019 P.3 = 22.03.2019 - 29.03.2019 ■ Partículas minerales
 P.4 = 29.03.2019 - 05.04.2019 P.5 = 05.04.2019 - 12.04.2019 P.6 = 26.04.2019 - 06.05.2019 ■ Partículas biogénicas-organicas
 Restricción Vehicular = ■ 18.03.2019 - 20.03.2019 ■ 29.03.2019 - 30.03.2019 ■ Partículas de desgaste de llanta
 ■ Partículas de Óxidos metálicos
 ■—■ Desgaste de llanta/ Óxidos metálicos ■—■ Minerales / Desgaste de llanta ●—● Minerales/ Óxidos metálicos

Figura 3: A, D y G. Resumen de la concentración total y por grupo morfo-químico en cada una de las estaciones por períodos. B, E y H Concentración por grupos de partículas en cada una de las estaciones por períodos. C, F e I. cocientes de relación entre partículas de desgaste de llanta/óxidos metálicos, minerales/desgaste de llanta (valores representados en el eje gris de la izquierda) y minerales/óxidos metálicos (valores representados en el eje negro de derecha). Para observar las bandas de desviación estándar de las concentraciones ir al anexo 4

La granulometría en la estación E1 de los diferentes grupos a lo largo de los períodos presenta un comportamiento similar (Fig. 4). Sin embargo, las partículas minerales en el período P.4 no reflejaron una moda clara y presentan pocas partículas gruesas ($>25\mu\text{m}$) aisladas que tienen un aporte significativo en la concentración. El promedio del diámetro aerodinámico en partículas minerales en el período P.4 presentó su máximo. Por otra parte, las partículas de desgaste de llanta muestran pocas partículas gruesas aisladas en el período P.5. El promedio del diámetro aerodinámico presenta un máximo en el período P.6. La granulometría de las partículas de óxidos metálicos muestra un comportamiento muy similar con partículas gruesas aisladas a lo largo de los períodos, estas partículas son muy pocas, pero tienen un gran aporte a la concentración. El promedio aerodinámico en estas partículas tiene una alta variación con un máximo en el período P.1. Las partículas biogénicas-orgánicas tienen una distribución granulométrica muy similar a lo largo de los períodos.

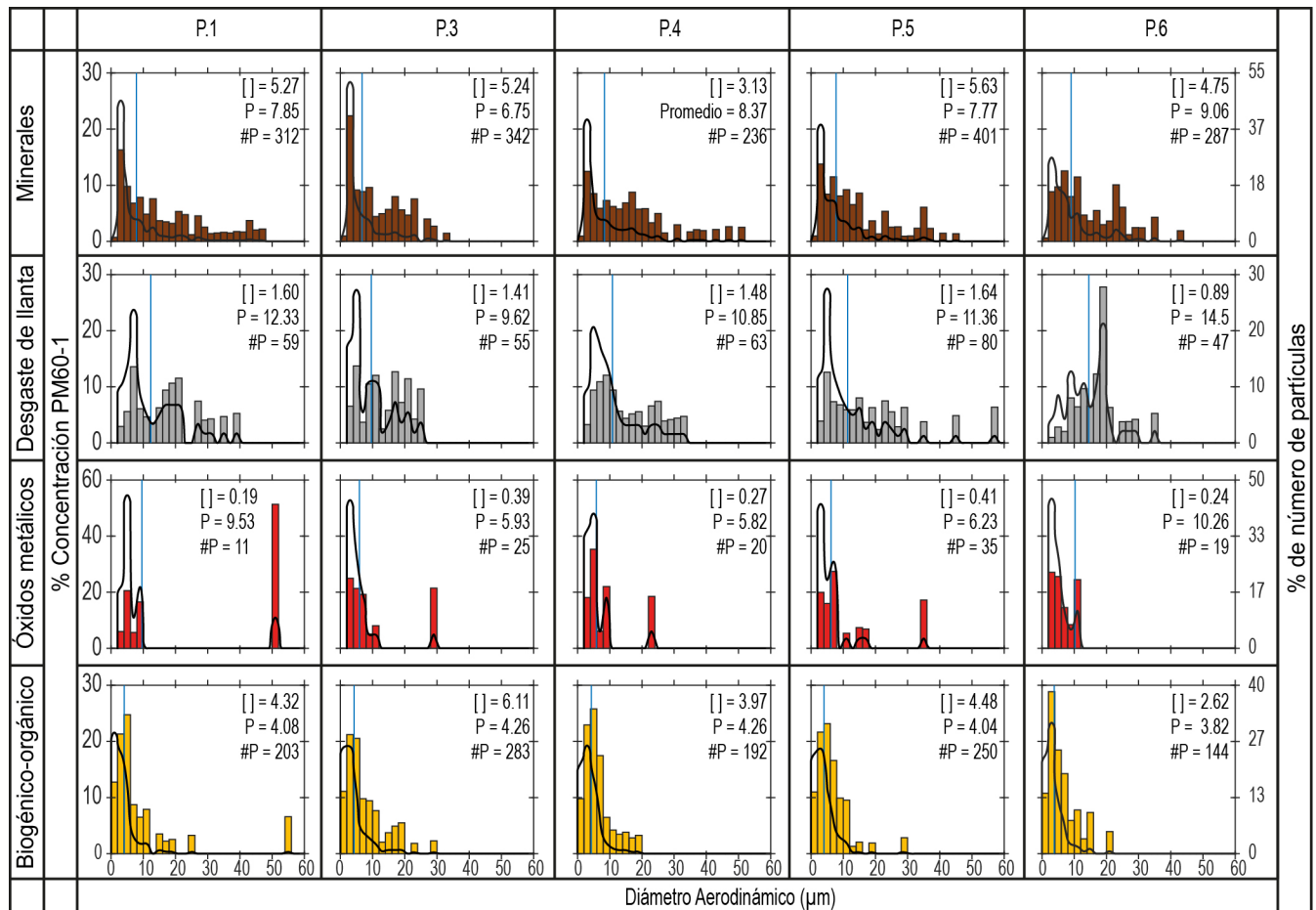


Figura 4: Granulometría del material particulado PM_{60-1} en la estación Instituto Tecnológico Metropolitano (E1). Las respectivas líneas azules representan el promedio del diámetro aerodinámico de las partículas (P, dado en μm). Los valores % concentración PM_{60-1} referentes a los histogramas están representados en el eje vertical de la izquierda, mientras la curva negra representa el % de número de partículas por grupo morfo-químico (#P eje vertical de la derecha). Las concentraciones presentadas de $\text{PM}_{10-2,5}$ ([]) están en $\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$

Estación parqueadero del Museo Antioquia (E2)

En la estación E2, la concentración total presentó variaciones a lo largo de los períodos de muestreo (Fig. 3.D). Además, los patrones de variación de partículas minerales, desgaste de llanta y óxidos metálicos fueron similares (Fig. 3.E). Para el período P.2 todos los grupos de partículas disminuyeron en concentración. La concentración máxima para todos los grupos de partículas se dio en el período P.4 (Fig. 3.E). Mientras que en el período P.5 se alcanzaron las mínimas concentraciones. Los cocientes minerales/desgaste de llanta y desgaste de llanta/óxidos metálicos presentaron una baja variación durante los períodos para esta estación.

La granulometría en la estación E2 de los diferentes grupos a lo largo de los períodos presenta un comportamien-

to similar (Fig. 5). Para las partículas minerales, en todos los períodos existen pocas partículas aisladas con aporte significativo a la concentración. El promedio aerodinámico en las partículas minerales fue bajo en los períodos P.2 y P.4. En el período P.5 no se observa una moda clara y se presenta el promedio de diámetro aerodinámico más alto (Fig. 5). Las partículas de desgaste de llanta presentan un comportamiento granulométrico muy similar y pocas partículas gruesas aisladas con aporte significativo a la concentración. El promedio del diámetro aerodinámico es estable a lo largo del tiempo con un máximo pronunciado en el P.5. El comportamiento de la granulometría en las partículas de óxidos metálicos muestra un comportamiento muy similar, con pocas partículas gruesas aisladas y alto aporte a la concentración a lo largo de los períodos (Fig. 5). El promedio aerodinámico en estas partículas tiene una alta variación. Las partículas biogénicas-orgánicas tienen una distribución granulométrica muy similar a lo largo de los períodos.

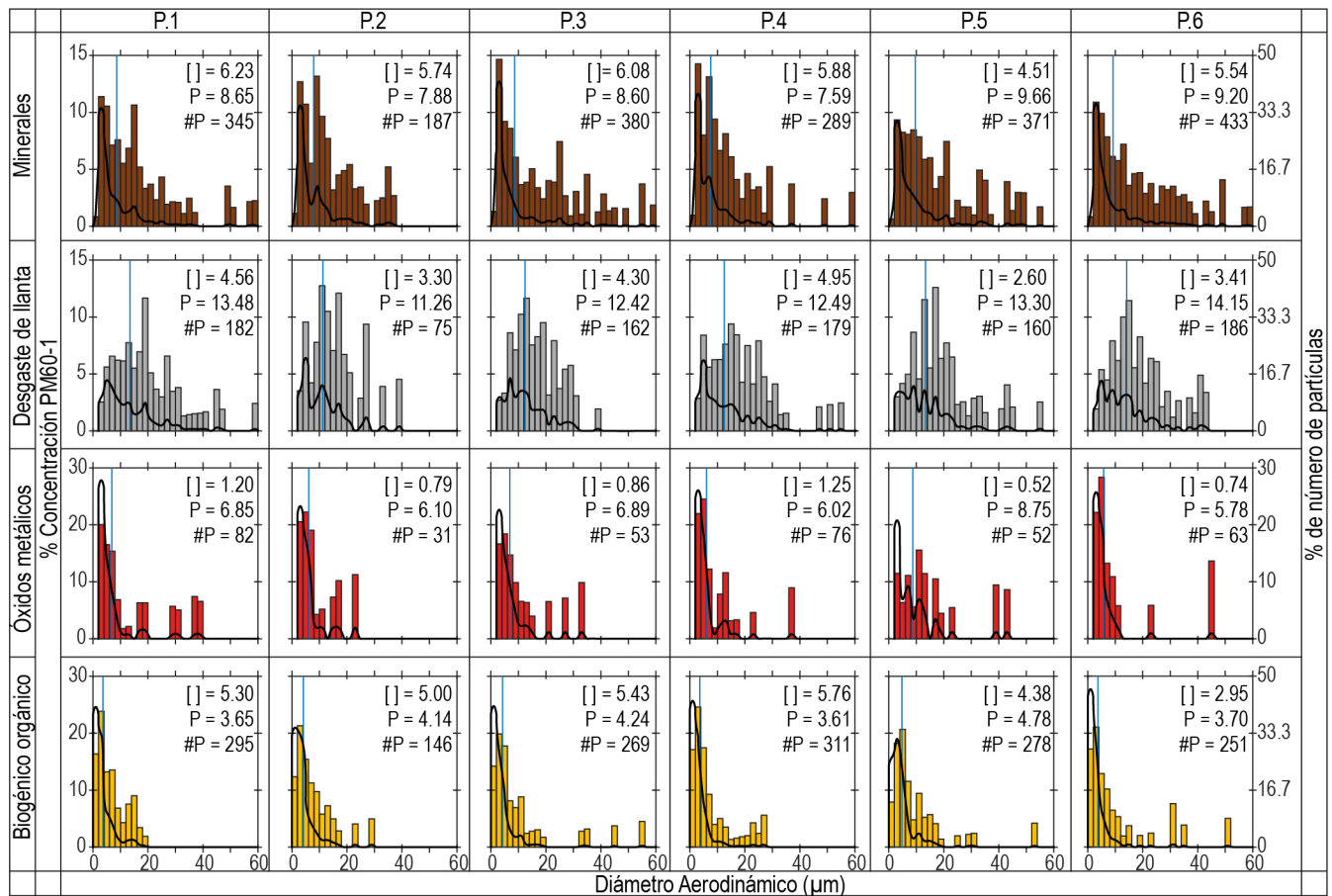


Figura 5: Granulometría del material particulado PM_{60-1} en la estación Museo de Antioquia (E2). Las respectivas líneas azules representan el promedio del diámetro aerodinámico de las partículas (P, dado en μm). Los valores % concentración PM_{60-1} referentes a los histogramas están representados en el eje vertical de la izquierda, mientras la curva negra representa el % de número de partículas por grupo morfo-químico (#P eje vertical de la derecha). Las concentraciones presentadas de $PM_{10-2.5}$ ([]) están en $\frac{\mu g}{m^3}$

Estación Tanques La Ye (E3)

En la estación E3, la concentración total presentó altas variaciones (Fig. 3.G). En el período P.4 y P.6 las partículas minerales tuvieron bajas concentraciones. Las concentraciones de las partículas de desgaste de llanta y óxidos metálicos tuvieron bajas variaciones a lo largo de los períodos. Las partículas biogénicas-orgánicas presentaron altos cambios en la concentración. Esto especialmente en el período P.5 donde este tipo de partículas alcanzaron la concentración máxima.

La granulometría en la estación E3 a lo largo de los períodos, en los grupos minerales, óxidos metálicos y biogénico-orgánico presentan un comportamiento similar (Fig. 6). En las partículas minerales en todos los períodos existen partículas aisladas, especialmente en el período P.3 (Fig. 6). Para este mismo grupo en el período P.4

se presenta un promedio de diámetro aerodinámico alto (Fig. 6). Las partículas de desgaste de llanta contienen partículas gruesas ($>25\mu\text{m}$) aisladas (Fig. 6). El promedio del diámetro aerodinámico es variable a lo largo del tiempo (Fig. 6). La distribución de la granulometría en las partículas de óxidos metálicos muestra un comportamiento muy similar a lo largo de los períodos con pocas partículas gruesas aisladas con un significativo aporte en la concentración (Fig. 6). Las partículas biogénicas-orgánicas tienen una distribución granulométrica muy similar a lo largo de los períodos (Fig. 6).

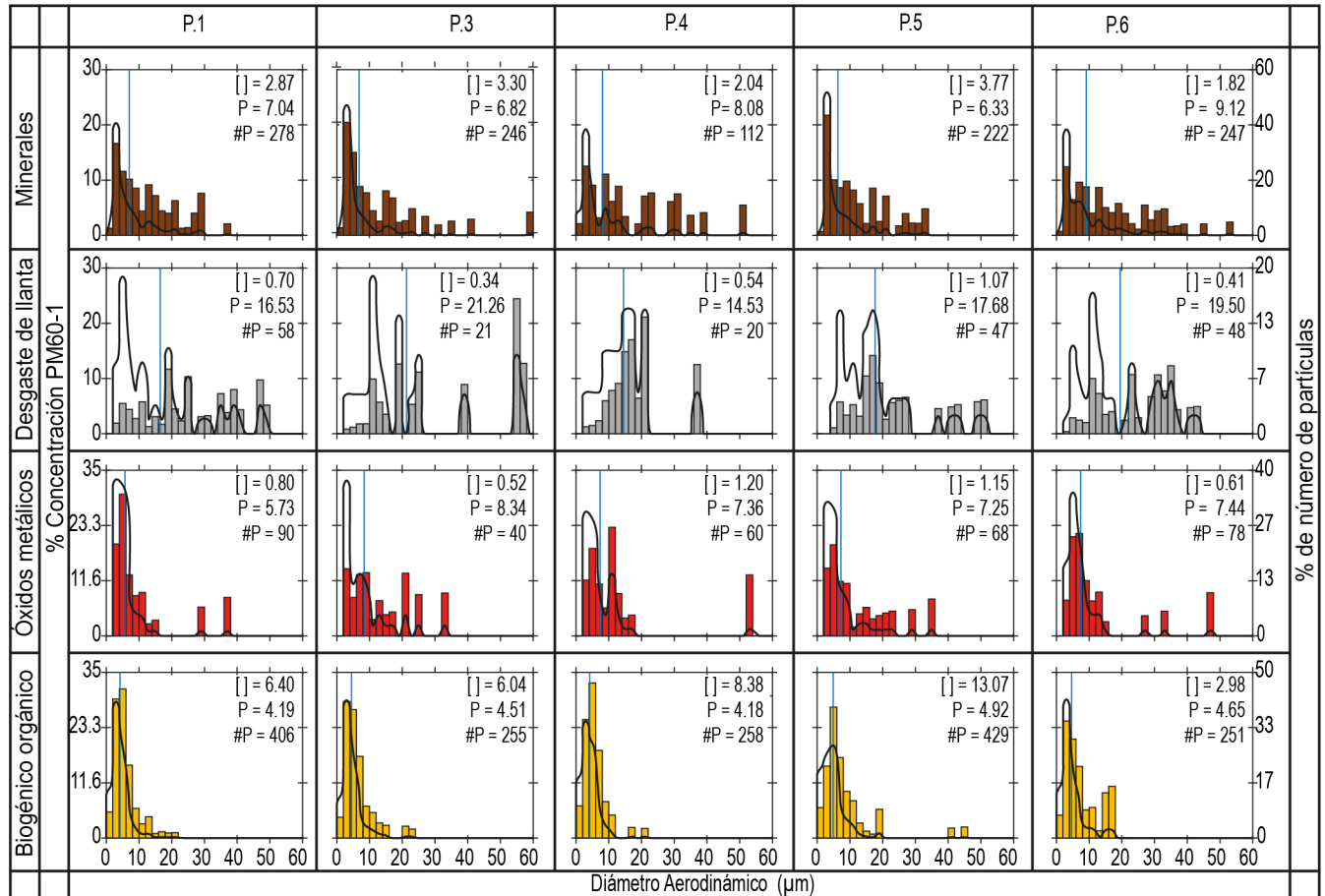


Figura 6: Granulometría del material particulado PM_{60-1} en la estación Tanques La Ye (E3). Las respectivas líneas azules representan el promedio del diámetro aerodinámico de las partículas (P, dado en μm). Los valores % concentración PM_{60-1} referentes a los histogramas están representados en el eje vertical de la izquierda, mientras la curva negra representa el % de número de partículas por grupo morfo-químico (#P eje vertical de la derecha). Las concentraciones presentadas de $\text{PM}_{10-2,5}$ ([]) están en $\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$

Entre las estaciones la composición química de desgaste de llanta, óxidos metálicos y biogénicos-orgánicos no presenta variaciones químicas significativas (anexo 5). Las partículas minerales presentan una variación en partículas sin aporte de carbono. En el período P.5 existió un mayor aporte de estas partículas en las diferentes estaciones (Fig. 7).

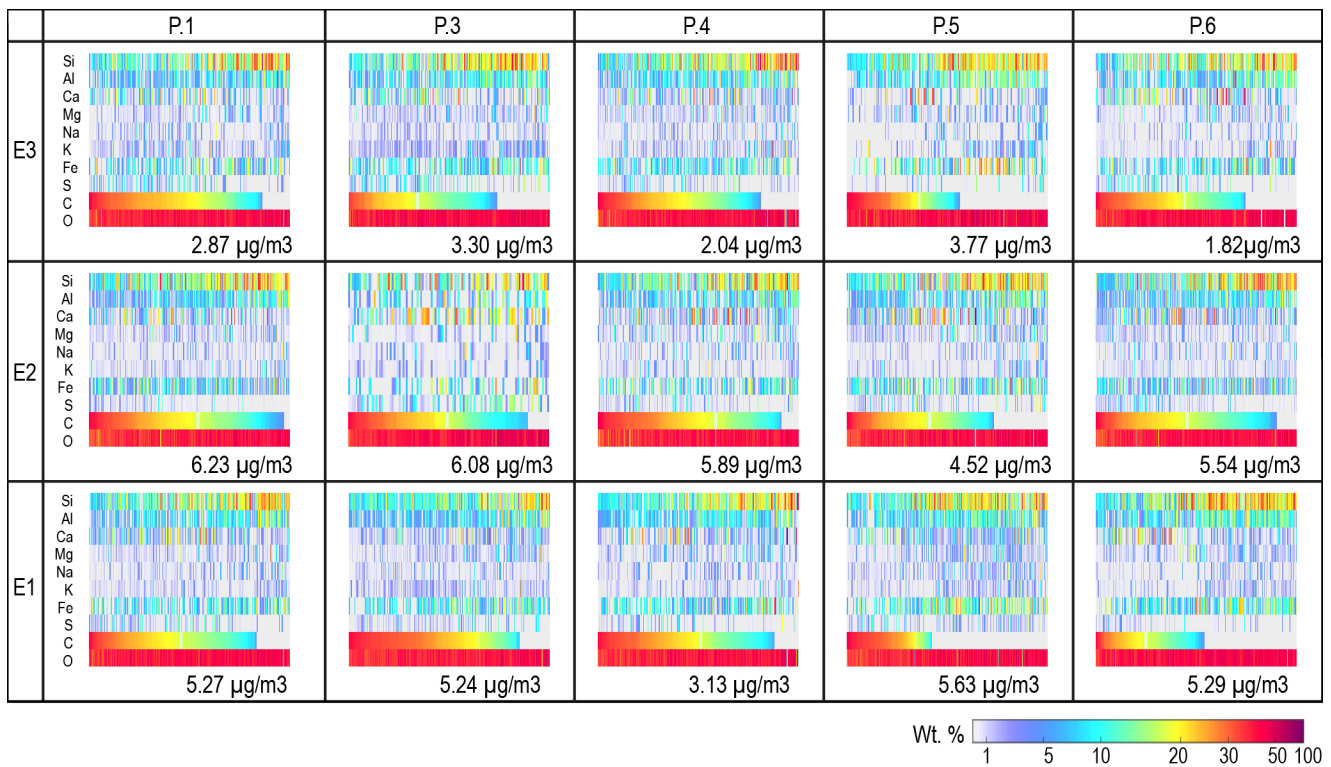


Figura 7: Variación química de minerales en la fracción PM_{60-1} en las estaciones E1 (Instituto Tecnológico Metropolitano), E2 (Museo de Antioquia) y E3 (Tanques La Ye) a lo largo de los períodos de muestreo.

3.2. Comparación de resultados entre estaciones

Partículas minerales

La mayor concentración ($PM_{10-2.5}$) porcentual de partículas minerales se dio en la estación E1 donde los minerales representan el 45 % de la concentración del $PM_{10-2.5}$. La concentración más alta de mineral se encontró en la estación E2 con $5.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Fig.8). La estación E1 presentó los mayores promedios aerodinámicos para partículas de tipo mineral, con un promedio ponderado de $8.77 \mu\text{m}$, frente a $8.14 \mu\text{m}$ (E1) y $7.59 \mu\text{m}$ (E3) (Fig. 9). En

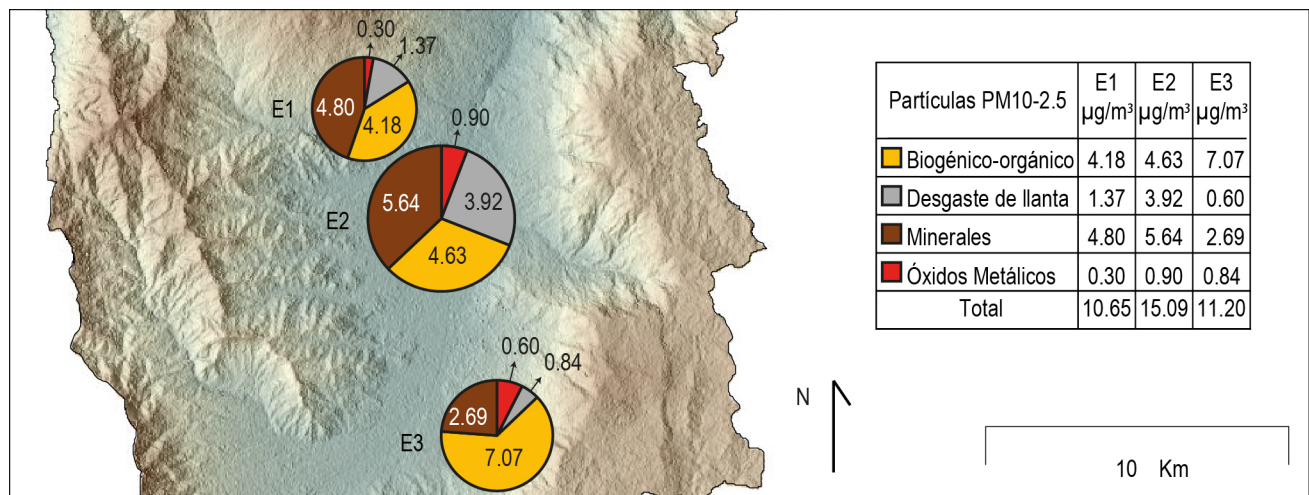


Figura 8: Variación composicional y de concentración del $PM_{10-2.5}$ en el Valle de Aburrá. Los valores representan un promedio ponderado de las concentraciones por periodo en las respectivas estaciones.

la estación E2 existe un mayor aporte de partículas minerales gruesas ($>25\mu\text{m}$). En la estación E3 hay un mayor

aporte de partículas minerales de menor tamaño. En términos generales, para las diferentes estaciones, cuando las concentraciones de partículas minerales llegaron a sus puntos más bajos durante todo el muestreo, no existe un claro diámetro aerodinámico de los minerales con mayor frecuencia en una de las distribuciones de datos (Fig. 4, 5, 6). Por otra parte, para la estación E1 se observó un mayor aporte de partículas con bajo contenido de carbono (Fig.10), a pesar de que el aporte de minerales con bajo contenido de carbono durante los períodos es muy variable en las estaciones (Fig.7). Finalmente, los parámetros morfológicos convexidad y circularidad presentaron partículas minerales mas irregulares con valores más bajos en la estación E1 con respecto a E2 y E3 (Fig.11).

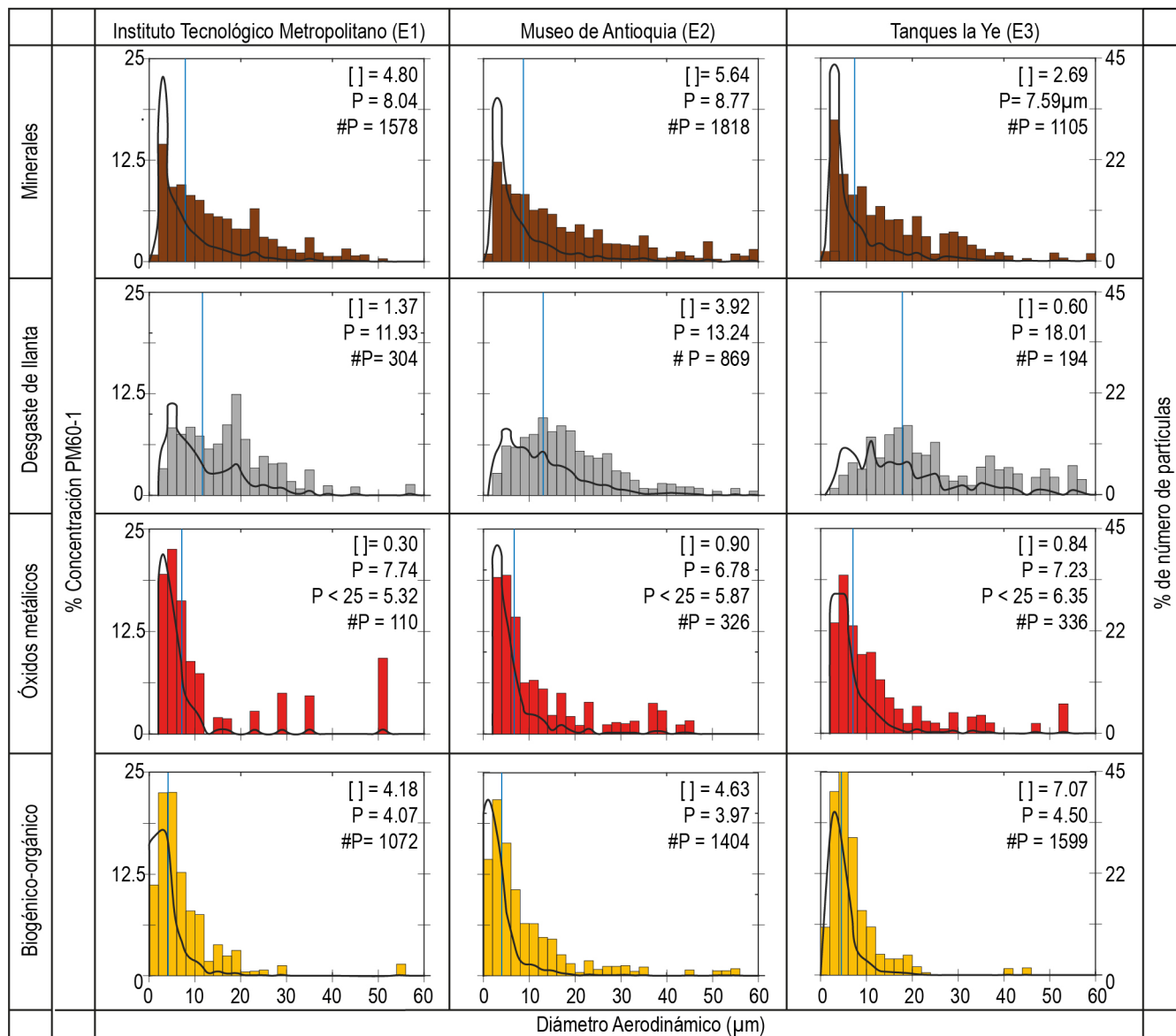


Figura 9: Granulometría promedio de los diferentes grupos de partículas en la fracción PM_{60-1} para todos los períodos en las tres estaciones estudiadas. Las respectivas líneas azules representan el promedio del tamaño de las partículas. Los valores referentes a los histogramas (% concentración PM) están representados en el eje vertical de la izquierda, mientras la línea negra representa el % de número de partículas por grupo morfo-químico (eje vertical de la derecha). Las concentraciones presentadas son de $PM_{10-2,5}$.

Partículas de desgaste de llanta

La concentración $PM_{10-2,5}$ total y porcentual más alta de partículas de desgaste de llanta se dio en E2 con $3.92 \mu g/m^3$ representando el 26%, mientras que la concentración total y porcentual más baja se dio en la estación E3

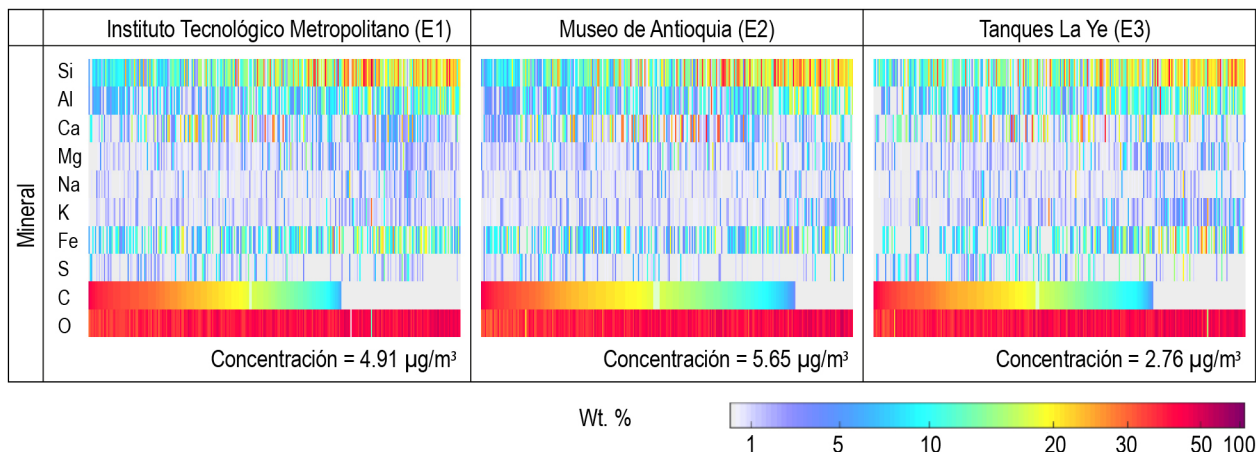


Figura 10: Variación química de minerales en la fracción PM_{60-1} en las estaciones E1 (Instituto Tecnológico Metropolitano), E2 (Museo de Antioquia) y E3 (Tanques La Ye). El heatmap está compuesto por todas las partículas recolectadas a lo largo de los períodos de muestreo.

con $0.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, representando el 5% (Fig. 8). Esta baja concentración se ve reflejada en el hecho que la relación desgaste de llanta/óxidos metálicos sea inversa a las demás estaciones. El promedio de diámetro aerodinámico de las partículas de desgaste de llanta en la estación E3 fue de $18.01 \mu\text{m}$, mientras que en las estaciones E1 y E2 fue de $11.93 \mu\text{m}$ y $13.24 \mu\text{m}$ respectivamente (Fig. 9). La distribución de tamaño de grano mostró un mayor aporte de partículas de desgaste de llanta de mayor tamaño en E3 mientras que en E2 y E1 se evidenció una distribución más normal (Fig. 9). No existe diferencia en la composición química de las partículas de desgaste de llanta de las diferentes estaciones (anexo 5). La morfología de estas partículas varió en la estación E3, donde existen partículas con bajos valores en los parámetros convexidad y circularidad (Fig. 11).

Partículas de óxidos metálicos

Las partículas óxidos metálicos tuvieron la concentración total y porcentual más alta en las estaciones E2 con $0.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y E3 con 7%, respectivamente (Fig. 8). Las partículas metálicas menores a $25 \mu\text{m}$ presentaron el menor tamaño en la estación E1. Sin embargo, no se observa una diferencia significativa en los promedios de tamaño en el total de las partículas de óxidos metálicos recolectadas. Además, en la estación E1 se observaron pocas partículas aisladas en tamaños mayores a $25 \mu\text{m}$ que resultan en un gran aporte en la concentración del PM total (Fig. 9). Adicionalmente, en la estación E2 se presentó un mayor aporte porcentual en las partículas con diámetro aerodinámico entre 2 y $4 \mu\text{m}$. En la estación E3 se encontraron partículas con mayor aporte de cobre (anexo 5). La circularidad en las partículas óxidos metálicos presentó valores tendencialmente más bajos en la estación E1 que en las otras dos estaciones, además, la convexidad presentó más partículas en valores más altos en la estación E3 (Fig. 11).

Partículas biogénicas-orgánicas

Finalmente, las partículas biogénicas-orgánicas presentaron su mayor concentración total y porcentual en la estación E3. En esta misma estación se presentó el promedio de diámetro aerodinámico más alto ($4.5 \mu\text{m}$) frente a las otras dos estaciones de muestreo, $3.97 \mu\text{m}$ para E2 y $4.07 \mu\text{m}$ para E1. La distribución del tamaño de grano en las partículas biogénicas-orgánicas evidenció un comportamiento similar en las tres estaciones, pero en la estación E3 existe un mayor aporte de partículas finas ($<25 \mu\text{m}$) (Fig. 9). Los parámetros morfológicos convexidad y circularidad tuvieron valores más bajos en la estación E3 y más altos en la estación E2 (Fig. 11).

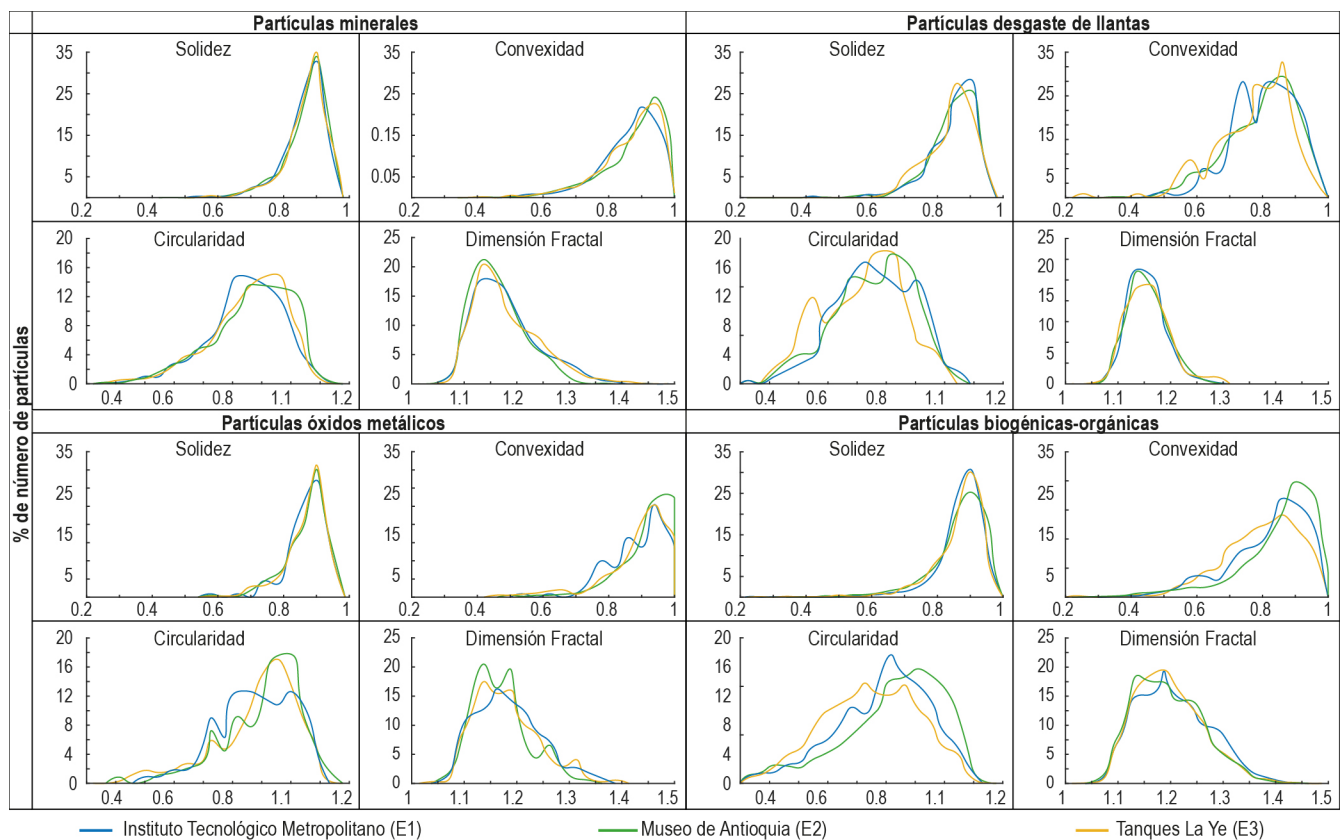


Figura 11: Parámetros morfológicos de los diferentes grupos de partículas en la fracción PM_{60-1} en las estaciones E1 (Instituto Tecnológico Metropolitano), E2 (Museo de Antioquia) y E3 (Tanques La Ye). Los gráficos son construidos a partir de todas las partículas recolectadas a lo largo de los períodos de muestreo.

4. Discusión

4.1. Características del Material Particulado $PM_{10-2,5}$ en tres estaciones de Medellín

Entre las estaciones estudiadas se presentan considerables variaciones en las concentraciones, tanto totales como porcentuales para cada uno de los grupos del material particulado $PM_{10-2,5}$ diferenciado. La estación con la concentración de $PM_{10-2,5}$ más alta es la estación E2, estación para la cual los reportes de SIATA también muestran altas concentraciones de PM_{10} y $PM_{2,5}$ calculadas por medio del BAM-1020. Una de las mayores fuentes del material particulado $PM_{10-2,5}$ en E2 es, como era de esperarse debido a su ubicación y alto flujo vehicular, el tráfico con las partículas de abrasión vehicular. Siguiendo esta misma lógica, se esperaba que la estación con menor concentración fuera la estación E3 que presenta el menor flujo vehicular. Aunque efectivamente en esta estación presenta las concentraciones de desgaste llanta y mineral más bajas de las tres estaciones, en esta estación no se registra la concentración más baja. Esto se debe a que el contenido de material biogénico es elevado debido a que a pocos metros al este de esta estación existe un bosque Andino, fuente de material particulado biogénico, del cual no se esperaba un aporte tan alto. Adicionalmente, los vientos con bajas velocidades ($<5\text{m/s}$) provenientes del este (anexo 6) facilitan los altos aportes del material biogénico en el $PM_{10-2,5}$.

El $PM_{10-2,5}$ clasificado como material mineral, presenta su concentración más alta en la estación E2. Lo cual se puede asociar al constante flujo vehicular de la zona, que erosiona las calles en la proximidad de la estación; donde, a mayor número de vehículos mayor erosión del asfalto. Por otra parte, en la estación E1 se encontró la mayor concentración porcentual de $PM_{10-2,5}$ de origen mineral (45%) mientras que en E2 y E3 las partículas minerales representan el 37% y el 24% respectivamente. Esto nos lleva a proponer que la obra de construcción asociada a la ampliación de la Avenida 80 a 200m al oeste de la estación E1 fue una fuente mineral considerable.

Las partículas minerales en la estación E1 presentan una mayor proporción de partículas con bajo contenido de carbono con respecto a las demás estaciones, lo cual puede ser un argumento adicional a que la ampliación de la Av.80 es una fuente adicional de minerales en esta estación. Sin embargo, este argumento debe ser demostrado con más rigurosidad y es presentado como un pequeño punto de partida para la identificación del asfalto en el material

particulado.

La ampliación de la Av.80, que puede ser una fuente adicional, se encontraba en fase de extendido de la subbase granular y base granular. Estas bases están compuestas por triturados, arena y materiales finos, los cuales por lo general cuentan con un bajo contenido de carbono, lo que explicaría el hecho que en esta estación exista una mayor proporción de partículas con bajo contenido de carbono. Sin embargo, para usar el carbono como proxy es necesario ser muy cuidadosos. Esto porque el flujo vehicular desgasta por abrasión el asfalto de las vías, liberando partículas minerales con variable contenido de carbono. El asfalto es una mezcla heterogénea de componentes derivados del petróleo (con alto contenido de carbono) y minerales (con bajo contenido de carbono y alto contenido de sílice) de donde también se pueden derivar partículas con bajo contenido de carbono. Además, la cuantificación del carbono usando SEM/EDX no tiene la mayor precisión (± 10 wt. %) dado que se trata de un elemento muy ligero.

La morfología en las partículas minerales también indica una fuente adicional en la estación E1. Los parámetros circularidad y convexidad muestran mayor irregularidad en la forma y rugosidad textural en las partículas de la estación E1 (Fig. 11), esto indica una fuente diferente de las demás estaciones, muy posiblemente por la construcción presente cerca de esta estación.

Para la estación E3, el comportamiento de materiales de origen mineral es contrastante frente a las estaciones anteriormente presentadas, pues en esta estación se encontraron las concentraciones (totales y porcentuales) más bajas. En esta estación, debido al alta pendiente de la vía, no circulan vehículos pesados, produciendo así una menor generación de PM de origen mineral asociado al desgaste de la carretera (Gillies et al., 2005). Por otra parte, la estación está ubicada en las periferias de la ciudad donde existe una menor influencia de las fuentes antropogénicas como, obras civiles. Lo que explicaría, en conjunto con el menor flujo vehicular pesado, la baja concentración de las partículas minerales.

El diámetro aerodinámico de las partículas de PM_{60-1} igualmente presenta variaciones entre las diferentes estaciones. En las partículas minerales el diámetro aerodinámico más alto se encontró en la estación E2, mientras que el más bajo se encontró en la estación E3. El diámetro aerodinámico, en términos generales, se puede asociar al flujo vehicular que, mediante procesos de resuspensión aumenta el diámetro aerodinámico del material particulado, razón que explica que en la estación E2 se presenten partículas con mayores diámetros aerodinámicos.

Las partículas de desgaste de llanta tienen la mayor concentración en la estación E2 y la menor en E3. Debido a que, como se había mencionado con anterioridad, las estaciones E2 y E3 tienen el mayor y menor flujo vehicular, respectivamente. Estas partículas presentan especial interés por su potencial tóxico y por el hecho que una porción significativa (aprox. 30 vol. %) del microplástico que existe en las fuentes hídricas proviene del desgaste de llantas (Kooi et al., 2016; Sommer et al., 2018; Boucher y Friot, 2017; de Souza Machado et al., 2018; Peeken et al., 2018). La metodología aquí utilizada y desarrollada por Particle Vision, presenta un avance muy importante para la clasificación de estas partículas altamente heterogéneas.

El diámetro aerodinámico en las partículas de desgaste de llanta presenta un comportamiento contrario al observado en las partículas minerales. Existe un mayor aporte de partículas gruesas ($>25\mu m$) en E3 y un menor aporte de estas en E2. Esto podría deberse a la pequeña distancia que tiene la estación con la fuente, ya que la velocidad de sedimentación de las partículas gruesas es más alta y no les permite recorrer largas distancias. Sin embargo, la estación más cercana a la fuente y donde se esperaría un mayor tamaño es E2, por lo que esta hipótesis no explica este resultado. Si bien no se conoce con certeza la causa de este hecho, la velocidad, peso de los vehículos, frecuencia de frenado y diferencia en las características viales (sinuosidad y pendiente) son variables que podrían estar relacionadas a esta observación.

La huella química de las partículas de desgaste de llanta, aunque muestra cierta heterogeneidad relacionada con su naturaleza compleja, al ser el resultado de mezclas entre el neumático, minerales provenientes del desgaste de la calle y, en ciertos casos, hasta óxidos de metales provenientes del desgaste de los frenos, no se diferencia entre estación y estación. Esto se debe a que las características de las llantas son muy similares sin importar su ubicación, ya que probablemente la composición química de las calles en los lugares estudiados no presenta diferencias significativas.

La morfología de las partículas de desgaste de llanta presenta, parcialmente, bajos valores en la convexidad y la circularidad en la estación E3. Estos parámetros representan la rugosidad textural y la forma respectivamente, los valores bajos indican un perímetro irregular y poco parecido al de un círculo. La irregularidad de estas partículas en E3 está relacionada al mayor aporte de partículas gruesas ($>25\mu m$).

El material particulado de tipo óxidos metálicos tiene su mayor concentración en E2. Esto está probablemente relacionado al alto flujo vehicular que es responsable de generar estas partículas al momento de utilizar los frenos. Adicionalmente, a 235m de esta estación pasa la línea principal del metro de la ciudad, en un viaducto elevado a 20 metros de altura. La elevación del metro hace que partículas metálicas derivadas de las carrileras y frenos del metro de bajo tamaño ($<4\mu m$) tengan recorridos mayores que llegan hasta la estación. Esto también explica que el porcentaje de número de partículas de óxidos metálicos, entre 2 y $4\mu m$, de diámetro aerodinámico es más alto

en la estación E2 y que el parámetro morfológico de convexidad muestra perímetros más regulares en esta estación (valores cercanos a 1).

La estación E3 tiene una concentración similar de partículas de óxidos metálicos en E2, aunque presenta un flujo vehicular mucho menor que la estación E2. Lo cual se puede explicar por la alta pendiente de la vía, que obliga a un mayor uso de los frenos de los vehículos con respecto a las otras dos estaciones, generando así una mayor cantidad de partículas metálicas procedentes tanto de los discos como de las pastillas de los frenos.

El diámetro aerodinámico en las partículas de óxidos metálicos menores a $25\ \mu\text{m}$ es menor en la estación E1, esto probablemente es causado por la distancia que tiene la estación con la fuente. Las partículas de óxidos metálicos son muy densas y, cuando estas son gruesas ($>25\ \mu\text{m}$), no pueden viajar largas distancias. Por otro lado, las partículas gruesas encontradas en esta estación afectan la concentración total de óxidos metálicos. Sin embargo, el número de partículas gruesas recolectadas es escaso. Este hecho está evidenciado en las barras aisladas de la Figura 9.

Las partículas de óxidos metálicos presentan altos contenidos de Ba y Fe, elementos que están relacionados con minerales presentes en el sistema de frenos de los vehículos, como la barita. Estos elementos ya habían sido descritos y asociados al sistema de frenos en el Valle de Aburrá por [Mejía-Echecerry et al., 2018](#).

El material particulado biogénico-orgánico tiene su mayor concentración porcentual y total en la estación E3. Estas partículas tienen probablemente su origen en el bosque andino, que se encuentra a pocos metros al norte de la estación, el cual contrasta con la vegetación (tanto en densidad como en variedad) presente en las estaciones E1 y E2. Debido a su ubicación, estas dos estaciones presentan una vegetación limitada a árboles dispersos a los lados de las vías. Esta condición se ve reflejada en las concentraciones de material biogénico para estas dos estaciones, las cuales son muy similares y reflejan las condiciones de la flora que existe dentro de la ciudad.

Las partículas biológicas tienen diámetros aerodinámicos muy similares en las estaciones E1 y E2. Este comportamiento puede indicar una fuente común como la vegetación que existe dentro de la ciudad. En E3 existe un ligero aumento del promedio de diámetro aerodinámico que podría indicar una fuente distinta a la de las estaciones E1 y E2 como lo es el bosque andino existente cerca a la estación.

La morfología de las partículas biológicas-orgánicas presenta variaciones: los bajos valores en convexidad y circularidad en E3 indican el aporte de partículas más irregulares, mientras que los altos valores en estos mismos parámetros en E2 indican aporte de partículas regulares. Este hecho está asociado a los diferentes tipos de vegetación que hay en las diferentes estaciones.

Finalmente, la similitud de los patrones de variación que existe entre las partículas de minerales, desgaste de llanta y óxidos metálicos de la estación E2, la baja variación en los cocientes entre mineral/llanta y llanta/óxidos metálicos (Fig. 3.F), indican la estrecha relación que existe entre estos tipos de partículas. Esta relación muy probablemente señala al flujo vehicular como la principal fuente de partículas minerales y óxidos metálicos en esta estación.

4.2. Consecuencias de la restricción vehicular

La restricción vehicular tiene un impacto diferente en cada una de las estaciones y grupo de partículas.

La concentración y granulometría del PM obtenido para los grupos de material particulado provenientes del desgaste de llanta y óxidos metálicos (asociados directamente con el flujo vehicular) durante los períodos de restricción vehicular impuesta del 08.03.2019 al 15.03.2019 y del 29.03.2019 al 30.03.2019, no muestran mayores cambios. Una explicación a esta situación puede ser que debido a que la regulación vehicular solo aplica entre las 5 a.m. y las 10 a.m., y entre las 4 p.m. y 8 p.m. Una conducta común en la ciudad es que los conductores de vehículos se desplacen en horarios diferentes, evadiendo así las ventanas de tiempo con restricción. Este hábito hace que finalmente por día se desplacen la misma cantidad de vehículos en un menor tiempo. Esto implicaría que la producción de partículas de desgaste de llanta y óxidos metálicos no disminuya, sino que sea generada en las horas valle disminuyendo su concentración en las horas pico. Por otra parte, este hecho también podría ocurrir porque la baja densidad de la llanta le permite a este tipo de partículas estar más tiempo suspendidas en el aire. Por ende se necesita más tiempo para que estas concentraciones bajen. Esta hipótesis no explica que la restricción no tenga consecuencias importantes en las partículas óxidos metálicos. Por lo que la ausencia de impacto de la regulación vehicular en partículas de llanta y óxidos metálicos podría ser causado por una suma de factores como las dos hipótesis aquí planteadas.

Por lo contrario, los minerales responden cambiando su concentración y granulometría a la medida de restricción. En todas las estaciones disminuye la concentración. La disminución en la concentración de los minerales puede ser causada por la menor re-suspensión que genera la restricción vehicular discontinua en el día. La restricción vehicular no elimina el flujo vehicular, sin embargo, reduce el tiempo de circulación vehicular, lo que causa una menor resuspensión. Las partículas minerales, al ser más densas, son re-sedimentadas más rápidamente que si se les compara con las partículas producidas por el desgaste de las llantas.

Como era de esperarse por su falta de relación con el flujo vehicular, las partículas biogénicas-orgánicas no tienen ninguna respuesta a la restricción vehicular, los cambios que estas partículas tienen dentro de los diferentes períodos están asociados a la compleja actividad de la flora en el trópico.

5. Conclusiones

El muestreo de $PM_{10-2,5}$ realizado entre los meses de marzo y abril de 2019 en la ciudad de Medellín y los análisis morfo-químicos, nos permiten tener conclusiones relevantes acerca del comportamiento de las partículas gruesas dentro del PM_{10} para al menos tres estaciones con características diversas. La metodología implementada en este estudio nos permite específicamente estudiar y evaluar la composición química, la distribución de tamaño, las características morfológicas y finalmente el origen del material particulado a nivel de partículas individuales, aportando así a un conocimiento más profundo de las fuentes de emisión y, eventualmente, al desarrollo de posibles estrategias de control.

En el caso de las estaciones analizadas en Medellín se obtuvieron resultados que marcan diferencias entre las estaciones, por lo que las medidas de mitigación más eficientes no resultarán siendo las mismas para cada una de las estaciones.

En primer lugar, en la estación E1 la concentración y composición química en los minerales podría indicar una fuente adicional de partículas minerales. Esta fuente muy probablemente está relacionada con la ampliación de la Av. 80, que se encontraba en fase de extendido de la subbase granular y base granular.

En segundo lugar, en la estación E2 las bajas variaciones en los cocientes entre concentraciones de diferentes partículas y las altas concentraciones de $PM_{10-2,5}$ están ligadas al alto flujo vehicular que hay en la zona. El alto flujo incide en una mayor resuspensión que se refleja en el tamaño de las partículas minerales.

En tercer lugar, en la estación E3, las concentraciones, granulometría y morfología en las partículas de desgaste de llanta, óxidos metálicos y minerales, junto con la relación inversa de la tasa llanta/óxidos metálicos, muestran la incidencia de la pendiente y el tipo de flujo vehicular en el material particulado $PM_{10-2,5}$. De esta forma, se genera un mayor número de partículas de óxidos metálicos y menor número de partículas de desgaste de llanta con mayor tamaño. Adicionalmente, esta estación presenta un gran porcentaje de material particulado biológico reflejando la relevancia que tiene el bosque andino como fuente de material particulado de origen natural en la estación.

Por otra parte, las estrategias de mitigación como la restricción vehicular tienen un efecto positivo en el $PM_{10-2,5}$ en Medellín, ya que esta baja las concentraciones de minerales, a pesar de que puede tener menos impacto en algunos lugares dentro de la ciudad. Sin embargo la ampliación de esta medida a las 24 horas del día podría ser más eficiente, no solo en el control de las partículas de desgaste de llanta y óxidos metálicos. Adicionalmente, la limpieza periódica de las calles con sistemas de barrido mecánico para remover las partículas grandes, seguido por una limpieza con sistemas de aire regenerativo para remover las partículas finas, puede ayudar a evitar la resuspensión (Amato et al., 2010). Asimismo el análisis individual por sectores para proponer medidas locales que se ajusten más al tipo de actividades en el área específica. Es importante resaltar que, con esta metodología no se cuantifica el material particulado fino ($PM_{2,5}$), por lo que no es posible proponer ni evaluar estrategias de mitigación para esa fracción.

Finalmente, el estudio aquí realizado brinda resultados que pueden ayudar en un futuro a estudios toxicológicos en los que se tengan en cuenta las condiciones locales, además de evaluar y proponer estrategias de mitigación. Por lo anterior, consideramos que el análisis de material particulado como una concentración puede ser complementado por análisis morfo-químicos.

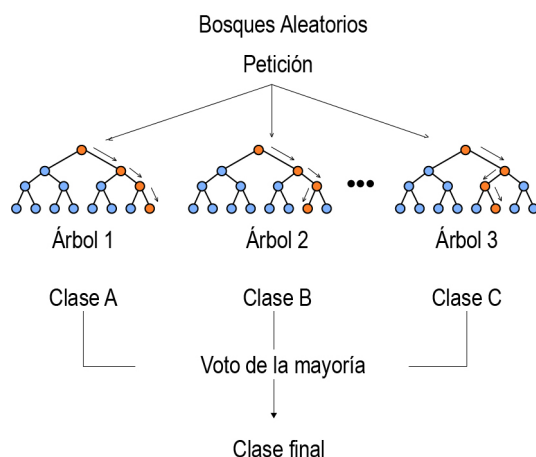
Referencias

- Amato, F., Denier van der Gon, H., y Schaap, M. (2012). Resuspended road dust, a growing problem; opwervelend wegestof, een toenemend probleem. *Tijdschrift Lucht*.
- Amato, F., Querol, X., Johansson, C., Nagl, C., y Alastuey, A. (2010). A review on the effectiveness of street sweeping, washing and dust suppressants as urban PM control methods. *Science of the total environment*, 408(16), 3070-3084.
- Amato, F. E. (2018). Non-exhaust emissions: an urban air quality problem for public health; impact and mitigation measures. *Academic Press*.
- Arashiro, M. y Leith, D. (2013). Precision of PM measurements with the UNC passive aerosol sampler. *Journal of aerosol science*, 57, 181-184.
- Assael, M. J., Melas, D., y Kakosimos, K. E. (2010). Monitoring particulate matter concentrations with passive samplers: application to the greater Thessaloniki area. *Water, Air, Soil Pollution*, 211(1-4), 395-408.
- Birmili, W. y Hoffmann, T. (2006). Particulate and dust pollution, inorganic and organic compounds. *En: Encyclopedia of Environmental Pollutants, Elsevier Ltd*.
- Bland, J. y Altman, D. (1986). Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement. *The Lancet* 327: 307 - 310.
- Bland, J. y Altman, D. (1999). Measuring agreement in method comparison studies. *Statistical Methods in Medical Research* 8: 135 - 160.
- Boucher, J. y Friot, D. (2017). Primary microplastics in the oceans: a global evaluation of sources. *IUCN*.
- Chen, G., Li, S., Knibbs, L. D., Hamm, N. A., Cao, W., Li, T. and Guo, J., Ren, H., Abramson, M. J., y Guo, Y. (2018). A machine learning method to estimate PM_{2.5} concentrations across china with remote sensing, meteorological and land use information. *Science of the Total Environment*.
- Cheng, Y., Lee, S., Gu, Z., Ho, K., Zhang, Y. and Huang, Y., y Zhang, R. (2015). PM_{2.5} and PM_{10-2.5} chemical composition and source apportionment near a hong kong roadway. *Particuology*, 18, 96-104.
- Cheung, K., Daher, N., Kam, W., Shafer, M. M., Ning, Z., Schauer, J. J., y Sioutas, C. (2011). Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of ambient coarse particulate matter (PM_{10-2.5}) in the los angeles area. *Atmospheric Environment*, 45(16), 2651-2662.
- Conner, T. L. y Williams, R. M. (2004). Identification of possible sources of particulate matter in the personal cloud using sem/edx. *Atmospheric Environment*.
- DANE (2018). Censo nacional de población y vivienda. *Bogotá: Departamento Administrativo Nacional de Estadística*.
- de Souza Machado, A. A., Kloas, W., Zarfl, C., Hempel, S., y Rillig, M. C. (2018). Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems. *Global change biology*, 24(4), 1405-1416.
- DEFRA, J. (2018). A green future: our 25 year plan to improve the environment. *HM Government London*.
- Gillies, J. A., Etyemezian, V., Kuhns, H., Nikolic, D., y Gillette, D. A. (2005). Effect of vehicle characteristics on unpaved road dust emissions. *Atmospheric Environment*, 39(13), 2341-2347.
- Gilmour, P. S., Brown, D. M., Lindsay, T. G., Beswick, P. H., MacNee, W., y Donaldson, K. (1996). Adverse health effects of PM₁₀ particles: involvement of iron in generation of hydroxyl radical. *Occupational and environmental medicine*.
- González, L. T., Rodríguez, F. L., Sánchez-Domínguez, M., Leyva-Porras, C., Silva-Vidaurre, L. G., Acuna-Askar, K., Kharisov, J. F., F., V. J., y Barbosa, J. A. (2016). Chemical and morphological characterization of tsp and PM_{2.5} by sem-edx, xps and xrd collected in the metropolitan area of monterrey, mexico. *Atmospheric Environment*.
- Grigoratos, T. y Martini, G. (2014). Non-exhaust traffic related emissions. brake and tyre wear PM. *Report no. Report EUR, 26648*.

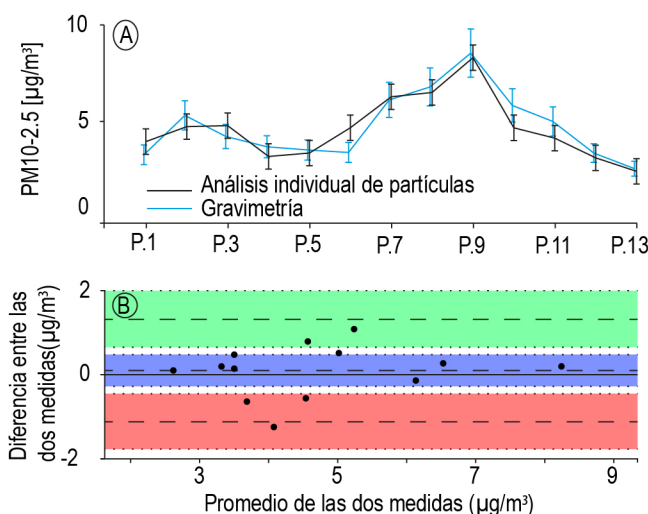
- Gualtieri, M., Mantecca, P., Cetta, F., y Camatini, M. (2008). Organic compounds in tire particle induce reactive oxygen species and heat-shock proteins in the human alveolar cell line a549. *Environment international*, 34(4), 437-442.
- Gualtieri, M., Rigamonti, L., Galeotti, V., y Camatini, M. (2005). Toxicity of tire debris extracts on human lung cell line a549. *Toxicology in vitro*, 19(7), 1001-1008.
- Happo, M. S., Salonen, R. O., Hälinen, A. I., Jalava, P. I., Pennanen, A. S., y Dormans, J. A. M. A. (2010). Inflammation and tissue damage in mouse lung by single and repeated dosing of urban air coarse and fine particles collected from six european cities. *Inhalation toxicology* 22:402-16.
- Hermelin, M. (2007). Valle de aburrá:¿ quo vadis? *Gestión y ambiente*, 10(2), 07-16.
- Jagannath, V. (2017). Random forest template. *TIBCO Spotfire® - Wiki page*. Recuperado de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Random_forest_diagram_complete.png.
- Koch, R. y Spörl, E. (2007). Statistical methods for comparison of two measuring procedures and for calibration: analysis of concordance, correlation and regression in the case of measuring intraocular pressure. *Klinische Monatsblätter für Augenheilkunde*, 224(1), 52-57.
- Kooi, M., Reisser, J., Slat, B., Ferrari, F. F., Schmid, M. S., Cunsolo, S., Schoeneich-Argent, R. I., y Koelmans (2016). The effect of particle properties on the depth profile of buoyant plastics in the ocean. *Scientific reports*, 6, 33882.
- Leith, D., Sommerlatt, D., y Boundy, M. G. (2007). Passive sampler for PM_{10-2.5} aerosol. *Journal of the Air Waste Management Association*, 57(3), 332-336.
- Li, Z., Zhao, S., Edwards, R., Wang, W., y Zhou, P. (2011). Characteristics of individual aerosol particles over Ürümqi glacier no. 1 in eastern tianshan, central asia, china. *Atmospheric research*.
- Lin, L. (1989). A concordance correlation coefficient to evaluate reproducibility. *Biometrics* 45: 255 - 268.
- Liu, E. J., Cashman, K. V., y Rust, A. C. (2015). Optimising shape analysis to quantify volcanic ash morphology. *GeoResJ*, 8, 14-30.
- Maleki, H., Sorooshian, A., Goudarzi, G., Nikfal, A., y Baneshi, M. M. (2016). Temporal profile of PM₁₀ and associated health effects in one of the most polluted cities of the world (ahvaz, iran) between 2009 and 2014. *Aeolian research*, 22, 135-140.
- Mejía-Echeverry, D., Chaparro, M. A., Duque-Trujillo, J. F., Chaparro, M. A., y Castañeda Miranda, A. G. (2018). Magnetic biomonitoring as a tool for assessment of air pollution patterns in a tropical valley using tillandsia sp. *Atmosphere*, 9(7), 283.
- OMS (2018). Ambient (outdoor) air pollution [factsheet]. Recuperado de [https://www.who.int/news-room/factsheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/factsheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health).
- Ott, D. K., Kumar, N., y Peters, T. M. (2008). Passive sampling to capture spatial variability in PM_{10-2.5}. *Atmospheric Environment*, 42(4), 746-756.
- Padoan, E. y Amato, F. (2018). Vehicle non-exhaust emissions: impact on air quality. in non-exhaust emissions(pp. 21-65). *Academic Press*.
- Pardo, N. Avellaneda, J. D., Rausch, J., y Jaramillo, D. (2020). Decrypting silicic magma/plug fragmentation at azufraal crater lake, northern andes insights from fine ash morpho-chemistry and texture. *Bulletin of Volcanology*.
- ParticleVisionInc. Boron substrates for sem/edx micro analysis [factsheet]. Recuperado de <https://www.particle-vision.ch/images/downloads/Boron-substrate.pdf>.
- ParticleVisionInc (2020a). Bafu report. Technical report, Ministerio de medio ambiente Suizo.
- ParticleVisionInc (2020b). Faktenblatt zur staubherkunftsbestimmung mittels rem-edx einzelpartikelanalyse auf sigma-2 proben [factsheet]. Recuperado de https://www.particle-vision.ch/images/downloads/Faktenblattsigma-2_validation_coarse_m ode.pdf.

- Peeken, I., Primpke, S., Beyer, B., Gütermann, J., Katlein, C., Krumpfen, T., Bergmann, M., Hehemann, L., y Gerdt, G. (2018). Arctic sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic. *Nature communications*, 9(1), 1-12.
- Rausch, J., Grobety, B., y Vonlanthen, P. (2015). Eifel maars: quantitative shape characterization of juvenile ash particles (eifel volcanic field, germany). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 291, 86-100.
- Rendón, A. M., Salazar, J. F., A., P. C., y Wirth, V. (2015). Temperature inversion breakup with impacts on air quality in urban valleys influenced by topographic shading. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 54(2), 302-321.
- Roemer, W., Hoek, G., Brunekreef, B., Clench-Aas, J., Forsberg, B., Pekkanen, J., y Schutz, A. (2000). PM₁₀ elemental composition and acute respiratory health effects in european children (peace project). pollution effects on asthmatic children in europe. *European Respiratory Journal*.
- SIATA (2017). Informe anual 2017 calidad del aire. *Report no. F-GAA-RA-204*.
- Sommer, F., Dietze, V., Baum, A., Sauer, J., Gilge, S., Maschowski, C., y Gieré, R. (2018). Tire abrasion as a major source of microplastics in the environment. *Aerosol Air Qual. Res*, 18(8), 2014-2028.
- Stafoggia, M., Bellander, T., Bucci, S., Davoli, M., De Hoogh, K., De'Donato, F., Scortichini, M., Gariazzoe, C., Lyapustin, A., Michelozzia, P., Renzia, M., Scortichini, M., Shteing, A., Viegih, G., Kloog, I., y Schwartz, J. (2019). Estimation of daily PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations in italy, 2013–2015, using a spatiotemporal land-use random-forest model. *Environment international*.
- Stafoggia, M. y Faustini, A. (2018). Impact on public health—epidemiological studies: A review of epidemiological studies on non-exhaust particles: Identification of gaps and future needs. in non-exhaust emissions (pp. 67-88). *Academic Press*.
- Valsan, A. E., Priyamvada, H., Ravikrishna, R., Després, V. R., Biju, C. V., Sahu, L. K., Kumar, A., Verma, R. S., Philip, L., y Gunthe, S. S. (2015). Morphological characteristics of bioaerosols from contrasting locations in southern tropical india—a case study. *Atmospheric Environment*.
- VDI2119 (2013). Ambient air measurements sampling of atmospheric particles $\geq 2.5 \mu\text{m}$ on an acceptor surface using the sigma-2 passive sampler. characterization by optical microscopy and calculation of number settling rate and mass concentration. *ICS: 13.040.01. Beuth Verlag, Berlin*.
- Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Gil, J. I., y Menéndez, M. (2006). Identification of PM sources by principal component analysis (PCA) coupled with wind direction data. *Chemosphere*, 65(11), 2411-2418.
- Wagner, J. y Leith, D. (2001). Passive aerosol sampler. part i: Principle of operation. *Aerosol Science Technology*, 34(2), 186-192.
- Xu, Y., Ho, H. C., Wong, M. S., Deng, C., Shi, Y., Chan, T. C., y Knudby, A. (2018). Evaluation of machine learning techniques with multiple remote sensing datasets in estimating monthly concentrations of ground-level PM_{2.5}. *Environmental Pollution*.

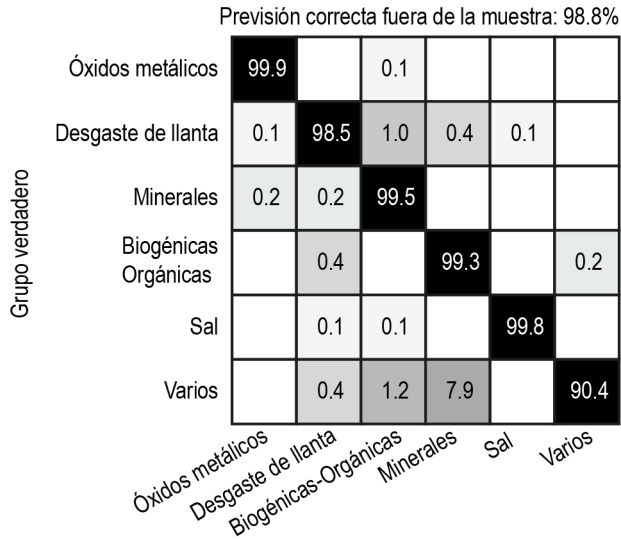
Anexos



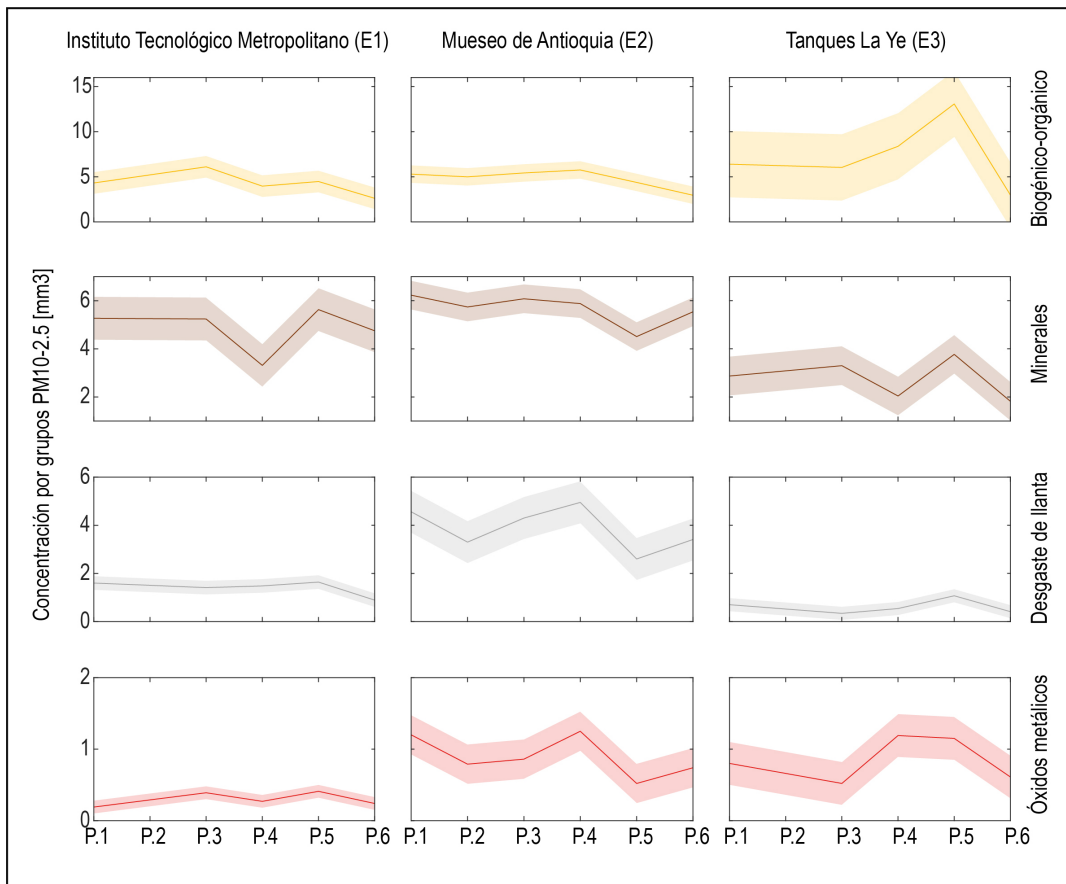
Anexo 12: Algoritmo Bosques Aleatorios, inteligencia artificial utilizada por el clasificador de material particulado desarrollado por Particle Vision. “(Jagannath, 2017) Random Forest Template for TIBCO Spotfire® - Wiki page [Figura]. Recuperado de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Random_forest_diagram_complete.png”



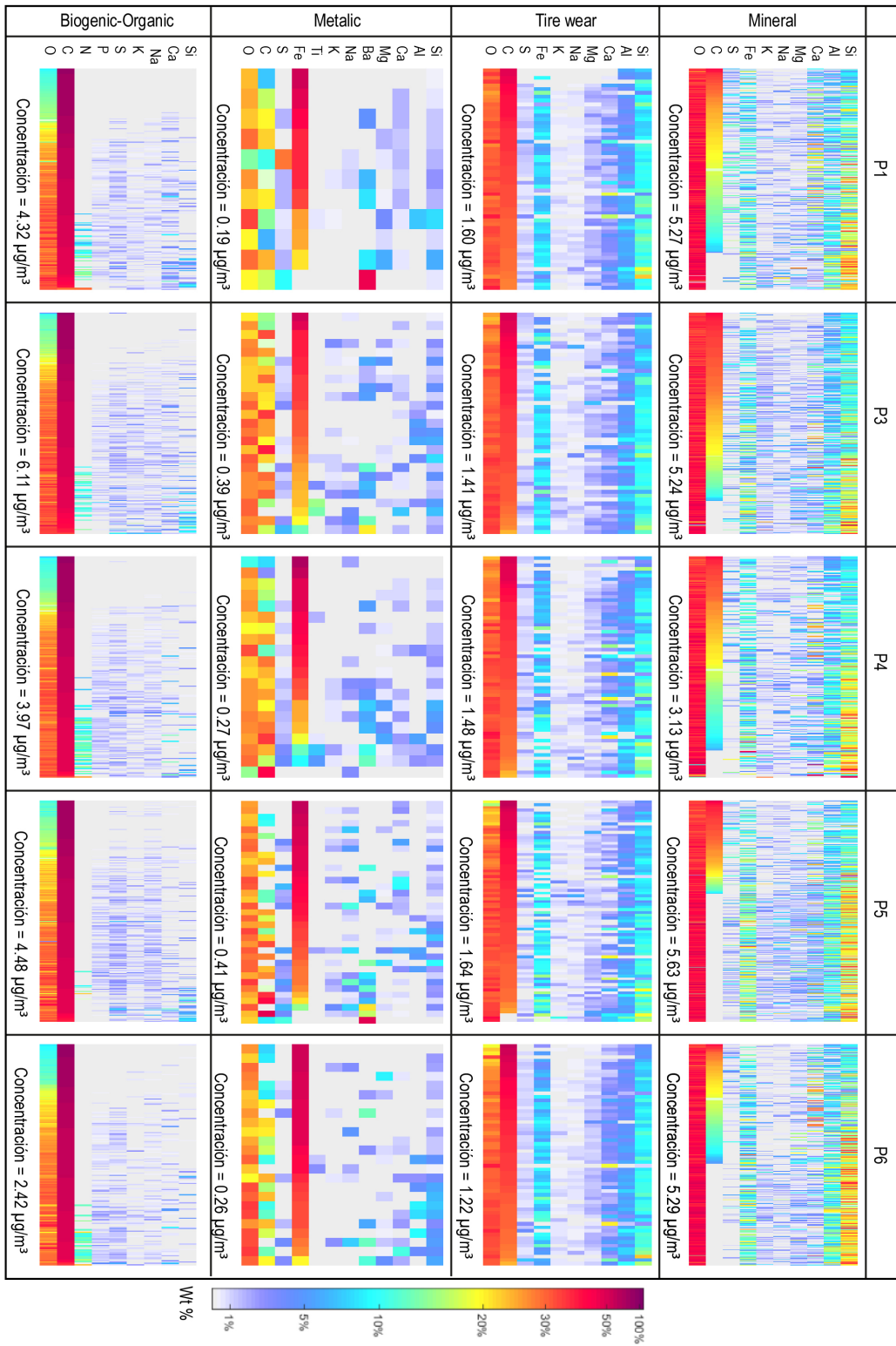
Anexo 13: **A.** Concentración de material particulado $\text{PM}_{10-2.5}$, **B.** Diagrama Bland-Altman (BAP) de comparación entre el método estándar de gravimetría y el análisis individual de partículas. “Particle Vision. (2020). NABEL measuring network; SEM/EDX single particle analysis data source: Particle Vision Project: Characterization and determination of the origin of coarse dust particles in PM_{10} , 2018-2019. [Figura]. Recuperado de https://www.particle-vision.ch/images/downloads/Fact_sheet_Sigma-2_validation_coarse_mode.pdf”



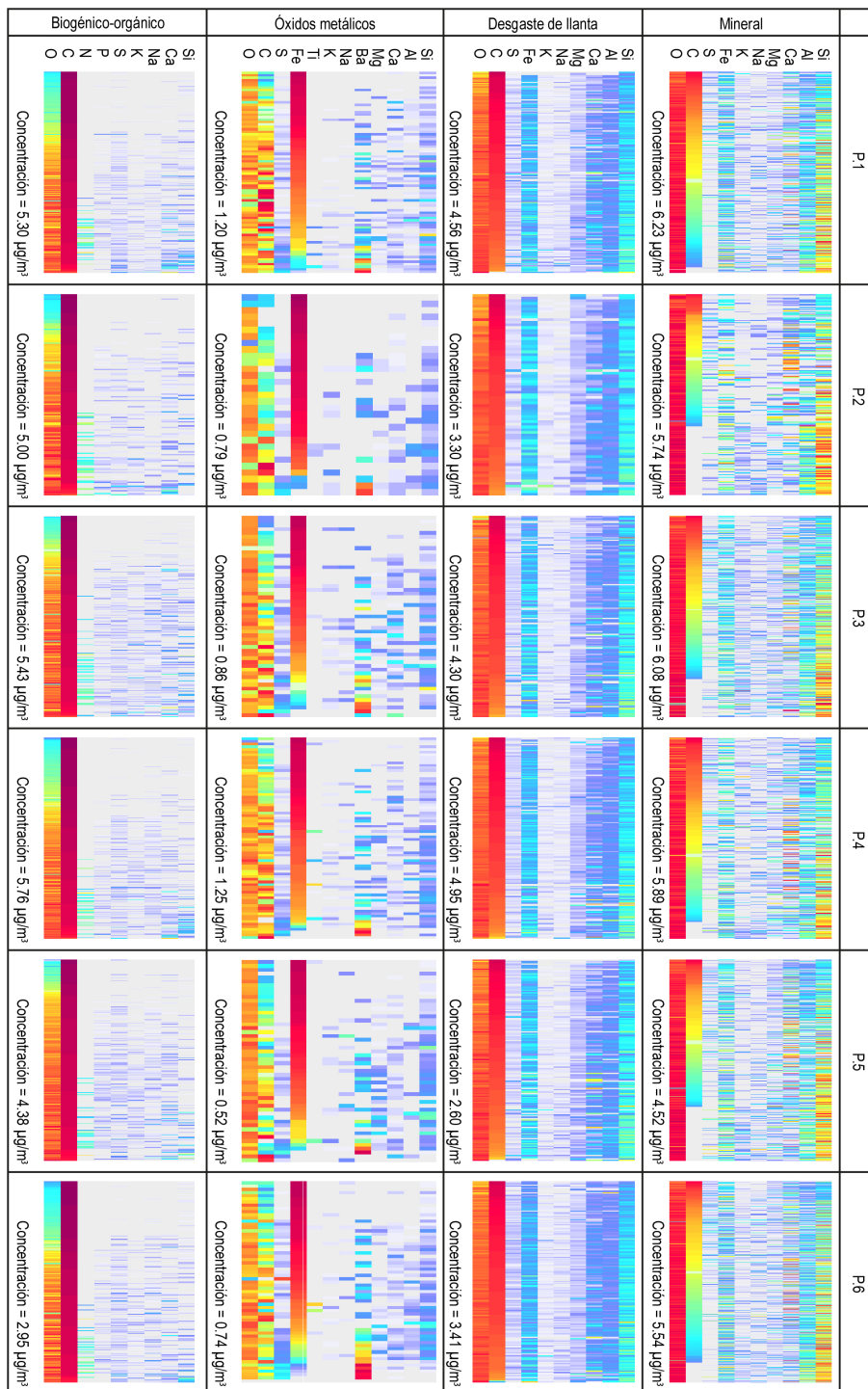
Anexo 14: Probabilidad de clasificar con éxito los diferentes grupos basado en un entrenamiento con 100.000 partículas provenientes de 18 estaciones de diferentes mediciones. “Particle Vision. (sin publicar). MALEC [Figura].”



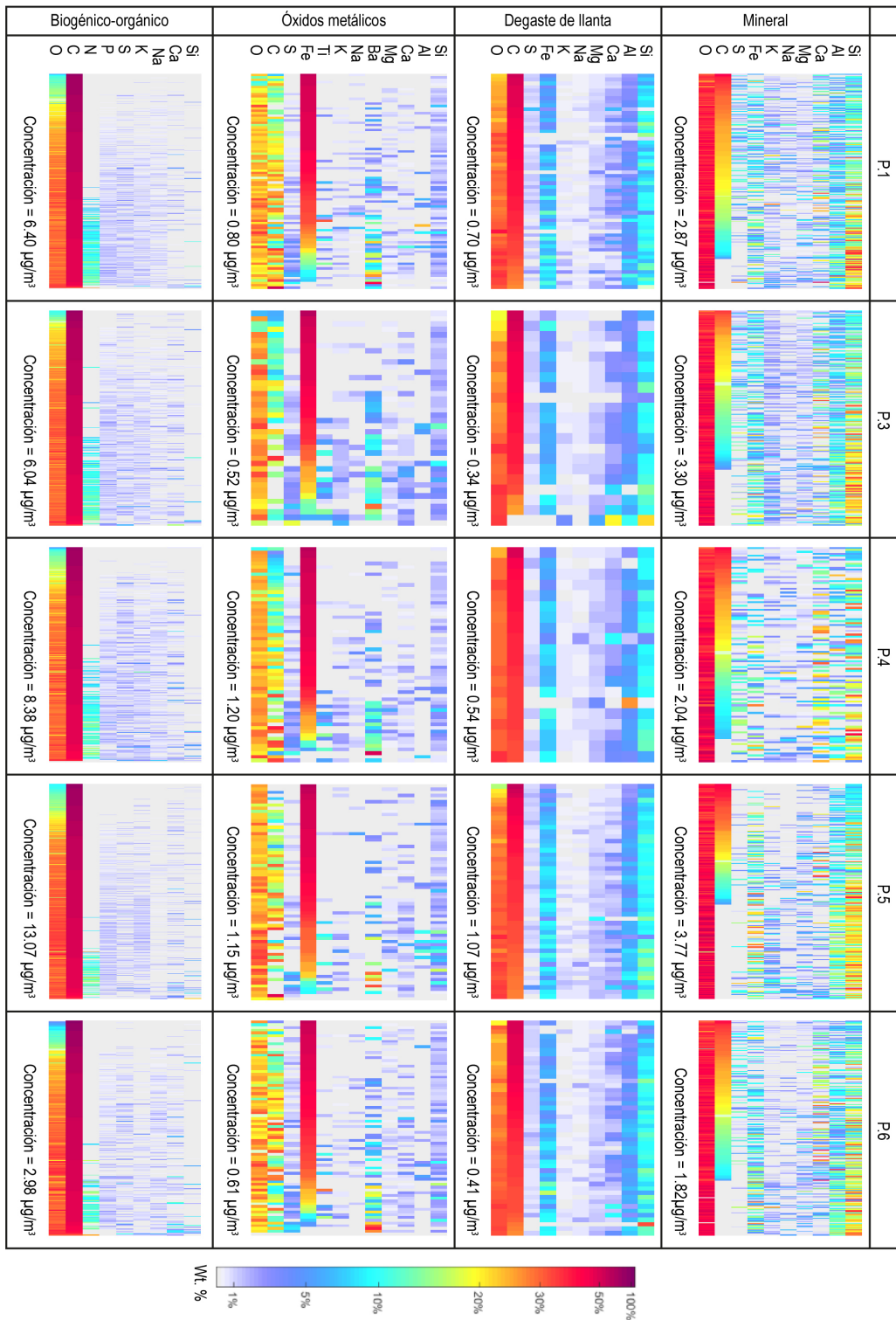
Anexo 15: Resumen de la concentración total y por grupo morfo-químico en cada una de las estaciones por períodos, con sus respectivas bandas de desviación estándar



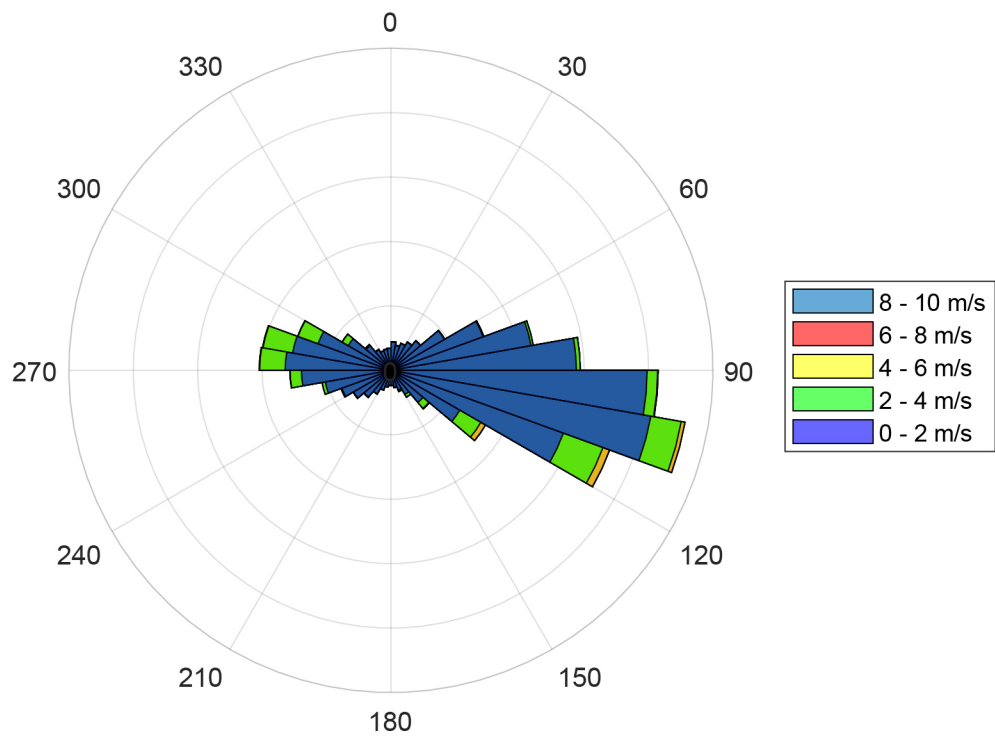
Anexo 16: A. Composición química del material particulado grueso en la estación Instituto Tecnológico metropolitano (E1)



Anexo 5: B. Composición química del material particulado grueso en la estación Museo de Antioquia(E2)



Anexo 5: C. Composición química del material particulado grueso en la estación Tanques La Ye (E3)



Anexo 6: Rosa de vientos en la estación Tanques La Ye