



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“DETERMINACION DEL pH DE LA PRECIPITACION PLUVIAL  
EN EL VALLE DE MEXICO Y ZONAS CIRCUNDANTES.  
PRINCIPALES MECANISMOS DE FORMACION DE LA LLUVIA ACIDA”

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A

HUGO PASCUAL PADILLA GORDON

MEXICO, D. F.

1985



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# I N D I C E

INTRODUCCION.	1
I.- CONCEPTOS TEORICOS	3
1.1 La meteorología y la contaminación atmosférica.	3
1.1.1. Vientos	3
1.1.2. Distribución de la temperatura en la atmósfera.	5
Relación de la temperatura con la altitud.	5
1.1.3. Inversiones térmicas y su clasificación.	11
1.1.4. Condiciones meteorológicas en el Valle de México.	18
1.1.5. Acción de la radiación solar en los contaminantes.	20
1.1.6. Variables meteorológicas que afectan marcadamente la composición química de la lluvia.	36
1.2 Características generales de la lluvia ácida.	39
1.2.1. Clasificación de la acidez en el agua de lluvia, sustancias que influyen sobre el pH.	39
1.2.2. Mecanismos de formación de la lluvia ácida. Procesos de incorporación de los contaminantes a la lluvia dentro y fuera de las nubes.	45 46
1.2.3. Reacciones de oxidación del $\text{SO}_2$ y del $\text{NO}_2$ a $\text{SO}_4^-$ y $\text{NO}_3^-$ respectivamente.	51
II.- PARTE EXPERIMENTAL	54
2.1 Metodología	54
2.1.1. Colección de las muestras de agua de lluvia.	54

2.1.2. Tipo de material recomendado para la colección de la precipitación húmeda.	57
2.1.3. Preservación de las muestras.	57
2.1.4. Determinación del pH del agua de lluvia.	57
2.2. Presentación de los resultados.	61
III.-DISCUSION Y CONCLUSIONES.	65
BIBLIOGRAFIA.	71

## I N T R O D U C C I O N

La idea de realizar este trabajo surgió a raíz de que en varias regiones del mundo se ha presentado el fenómeno de la lluvia - con pH ácido. Para citar algunos casos tenemos a Polonia, Kasina<sup>1</sup> (1980), a Florida, Brezonik<sup>2</sup>, et al (1980) y desde luego en el Noreste de los Estados Unidos y en los países escandinavos según se ha informado ampliamente.

Es importante hacer una aclaración sobre el criterio para fijar el pH de referencia o neutralidad y sobre el cual se va a comparar el pH del agua de lluvia y así poder saber si ésta es ácida o alcalina. Para esto, se va a presentar una definición de precipitación ácida, la cual ha sido difundida "precipitación ácida es aquella cuyo pH es inferior a 5.6". La razón de esto es que el pH del agua pura en equilibrio con el bióxido - de carbono en concentraciones atmosféricas es de 5.6. Así - - pues, la escala de pH para el caso particular cuando se trata con precipitaciones atmosféricas queda de la siguiente manera:

menor de 5.6, igual a 5.6, y mayor de 5.6 para lluvias ácidas, neutras y alcalinas respectivamente.

Nótese la diferencia que existe con respecto a la definición - clásica en química de acidez o basicidad donde el pH de referencia es de 7.

Sin embargo, como se verá más adelante en la parte experimental, no toda precipitación libre de contaminación de origen antropogénico tiene un pH de 5.6 o cercano a éste, ya que las - condiciones meteorológicas que se verán en el siguiente capítulo son responsables de la gran variabilidad del pH de la lluvia.

Se le ha dado importancia al grado de contaminación del agua - de lluvia, ya que la composición química de la precipitación - afecta tanto a los ecosistemas acuáticos, como a los terres- - tres Galloway, (1978).<sup>3</sup> Además, pone de manifiesto los proce - sos por los cuales los contaminantes son incorporados a la llu - via, tema del cual también tratará el siguiente capítulo.

## 1. CONCEPTOS TEORICOS

### 1.1 La Meteorología y la Contaminación Atmosférica

A continuación se explicará lo concerniente a los fenómenos meteorológicos. Debido a que influyen grandemente - sobre la transformación de las emisiones de automóviles, industrias, etc., en smog fotoquímico (formación de compuestos oxidantes en la atmósfera a partir de reacciones fotoquímicas), o que pueden mantener el smog en forma estática sobre una comunidad, y a muchas otras influencias, estos fenómenos no pueden ser ignorados en el estudio de cualquier área de la contaminación atmosférica (aire y - lluvia).

#### 1.1.1 Vientos

Se sabe que el movimiento del aire requiere un - gradiente de presión y que el viento es el resultado de un equilibrio entre dicho gradiente de - presión, fuerza de Coriolis<sup>4</sup> (fuerza que actúa sobre los cuerpos en movimiento sobre una superficie rotatoria, produciendo una desviación en su - trayectoria) y la fricción. El gradiente de presión es causado directamente por la existencia de regiones de altas y bajas presiones.

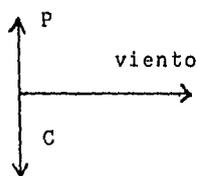
Es de esperar que los vientos soplen del centro - de alta presión al centro de baja presión; sin embargo, los vientos soplan casi paralelos a las - isóbaras (líneas que unen puntos de igual presión); esto se debe a que no solo entran en juego los - gradientes de presión, sino también hay que tomar en cuenta la fuerza de Coriolis. El resultado de

la interacción de estas fuerzas es un equilibrio entre ellas mismas, que hace que el viento sople paralelo a las isóbaras. Este balance de fuerzas se cumple sólomente en las partes de la atmósfera que están libres de la acción de la fuerza de fricción entre el viento y la superficie terrestre, de manera que para las capas más inferiores de la atmósfera se debe de tomar en cuenta también a la fuerza de fricción.

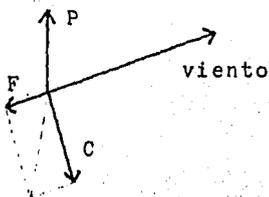
Debido a esta fricción el aire que sopla a alturas bajas, en lugar de hacerlo paralelo a las isóbaras lo hará a través de ellas con un ángulo que dependerá de la altura. En resumen se tienen las siguientes figuras:

FIGURA 1 - 1

Alturas Grandes



Alturas Bajas



Efecto de la fricción sobre el balance de fuerzas

P = fuerza del gradiente de presión  
 C = fuerza de Coriolis  
 F = fricción.

En general, el flujo de aire en la superficie terrestre va en dirección  $15^\circ$  a la izquierda del flujo del gradiente durante el día y sobre superficies lisas, y  $50^\circ$  durante la noche y sobre superficies accidentadas.<sup>4</sup>

A escala general la producción de vientos se debe al desigual calentamiento que existe entre los Polos y el Ecuador, haciendo que el aire fluya del Ecuador a los Polos y viceversa, formando tres - grandes células en las que se van intermezclando los vientos polares y ecuatoriales. Detalles sobre esto se encuentran en cualquier libro de meteorología.<sup>5,6,7,8</sup>

### 1.1.2 Distribución de la temperatura en la atmósfera

La temperatura de la atmósfera depende de la velocidad a la cual la energía es recibida del sol y de los diversos mecanismos de transporte de energía (radiación electromagnética, convección, evaporación, etc.) entre la atmósfera, los océanos y la superficie terrestre. Como consecuencia de esto la temperatura no es constante, sino que varía con la altura, latitud, estación, hora del día, - cantidad de nubes, etc. Para tratar de la contaminación del aire, es de vital importancia tener cuando menos una idea general sobre la distribución vertical de la temperatura.

#### Relación de la temperatura con la altitud

Como se verá más adelante, esta relación es fundamental en la contaminación atmosférica, pues el - cambio de la temperatura con la altura tiene gran influencia en el movimiento vertical de los contaminantes del aire, ya que la turbulencia va relacionada con dicha distribución vertical de la temperatura.

Se empezará primero a relacionar la ecuación ideal de los gases con la primera ley de la termodinámica y con la presión hidrostática.<sup>9</sup> No hay que olvidar que una masa de aire al ir subiendo o bajando se va expandiendo o comprimiendo adiabáticamente. Esto se debe a que la masa de aire se mueve con cierta velocidad suficiente para que no haya intercambio de calor entre ella y sus alrededores de manera apreciable.

La primera ley de la termodinámica dice:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \quad (1-1)$$

donde  $Q$  = flujo de calor  
 $U$  = energía interna  
 $W$  = trabajo

$$\Delta U \text{ también puede expresarse como } \Delta U = C_v \Delta T \quad (1-2)$$

donde  $C_v$  = capacidad calorífica a volumen constante.

Por otro lado se tiene que:

$$PV = M R_a T \quad (1-3)$$

donde  $M$  = masa total del aire en cuestión  
 $T$  = temperatura  
 $R_a$  = la constante de los gases por kilogramo de aire )  
 $V$  = volumen  
 $P$  = presión

Si se dan pequeños incrementos a  $P$ ,  $V$  y  $T$  y despreciando los productos de los incrementos, se tiene finalmente:

$$V \Delta P + P \Delta V = M R_a \Delta T \quad (1-4)$$

Como  $\Delta W$  de la ecuación 1-1 es  $\Delta W = P \Delta V$  se tiene:

$$\Delta W = M R_a \Delta T - V \Delta P \quad (1-5)$$

Ahora ya se está en condiciones para encontrar - una relación entre la temperatura y la altura para un ascenso o descenso adiabático de la masa de aire.

Como se está hablando de un proceso adiabático, - la ecuación 1-1 queda:

$$0 = \Delta U + \Delta W \quad (1-6)$$

Usando las ecuaciones 1-2 y 1-5 queda:

$$0 = C_v \Delta T + [M R_a \Delta T - V \Delta P] \quad (1-7)$$

donde  $C_v$  = capacidad calorífica a volumen constante de la masa de aire.

El volumen  $V$  puede ser eliminado si se substituye por su valor en la ecuación ideal de los gases, esto es:

$$0 = [C_v + M R_a] \Delta T - M R_a T \frac{\Delta P}{P} \quad (1-8)$$

Como se intenta relacionar la temperatura con la altura, se tiene que buscar una relación entre la presión de la ecuación anterior y la altura, - - la solución a esto es la ecuación hidrostática - que dice:

$$\Delta P = - \rho g \Delta Z \quad (1-9)$$

donde  $\rho$  = densidad  
 $g$  = aceleración de la gravedad  
 $Z$  = incremento en la altura

y como  $P = \rho R_a T$  y  $R_a = \frac{R'}{M_a}$

Jonde  $M_a$  = peso molecular del aire

queda:

$$\Delta P = - \frac{M_a g}{R' T} P \Delta Z \quad (1-10)$$

donde  $R'$  = constante universal de los gases

Combinando 1-8 con 1-10 queda finalmente:

$$\frac{\Delta T}{\Delta Z} = - \frac{M g}{C_v + M R_a} \quad (1-11)$$

y como  $C_v = c_v M$

donde  $c_v$  = capacidad calorífica a volumen constante por Kg. de aire  
 $M$  = masa total del aire en cuestión

entonces:

$$\frac{\Delta T}{\Delta Z} = - \frac{g}{c_v + R_a} \quad (1-12)$$

Lo cual da

$$- \frac{9.86 \text{ }^\circ\text{C}}{\text{KM}} = \frac{\Delta T}{\Delta Z} \quad (1-13)$$

Una vez conocido el cambio adiabático de la temperatura con la altura, se puede analizar cuándo una masa de aire será estable (poco movimiento vertical) y cuándo inestable (mucho movimiento vertical o turbulencia). Para esto hay que ir comparando el cambio adiabático de la temperatura con la altura al elevarse una masa de aire, con el cambio real de la temperatura atmosférica con la altura.

Existen tres posibilidades:

$$1) \quad \frac{\Delta T}{\Delta Z} \text{ adiabático} = \text{real}$$

$$2) \quad \frac{\Delta T}{\Delta Z} \text{ adiabático} > \text{real}$$

$$3) \quad \frac{\Delta T}{\Delta Z} \text{ adiabático} < \text{real}$$

donde  $\frac{\Delta T}{\Delta Z}$  adiabático = variación adiabática de la temperatura con la altura

$\frac{\Delta T}{\Delta Z}$  real = variación real de la temperatura con la altura en la atmósfera.

En el primer caso si la masa de aire se hiciera ascender adiabáticamente a una altura dada, su temperatura a dicha altura sería igual a la de los alrededores, de manera que quedaría estática, o sea que la masa de aire ni tiende a regresar a su posición original ni a continuar su desplazamiento. Una atmósfera así sería neutral.

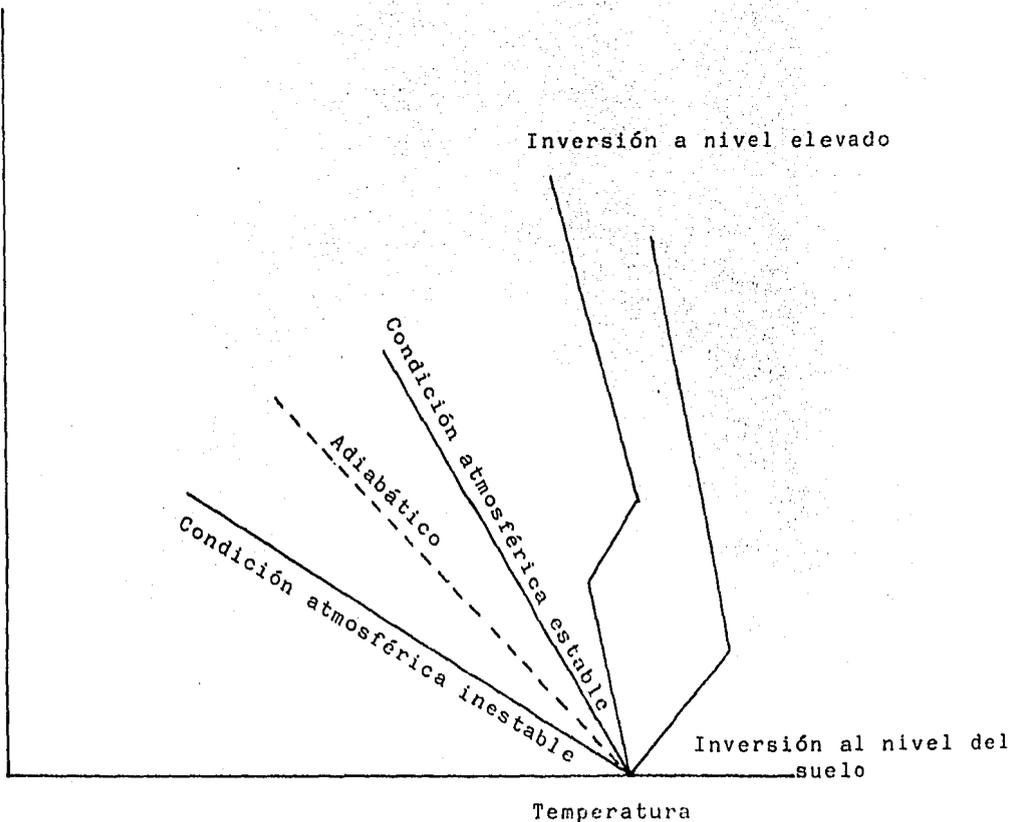
En el segundo caso, si la masa de aire se hiciera ascender adiabáticamente, su temperatura al llegar a cierta altura sería inferior a la de los alrededores, de manera que por ser más densa que los alrededores tendería a descender. Una atmósfera así sería estable (desfavorable para la difusión vertical de los contaminantes, como por ejemplo las inversiones que se verán más adelante).

En el tercer caso ocurre la situación inversa, de manera que al llegar la masa de aire a una cierta altura, su temperatura es mayor que la de los - -

alrededores, por ende tenderá a subir aún más. - Una atmósfera así es inestable (favorable para la difusión vertical de los contaminantes).

En resumen, la siguiente gráfica<sup>10</sup> ilustra cuándo una atmósfera es estable y cuándo no, dependiendo de  $\frac{\Delta T}{\Delta Z}$  adiabático y  $\frac{\Delta T}{\Delta Z}$  real definidos anteriormente.

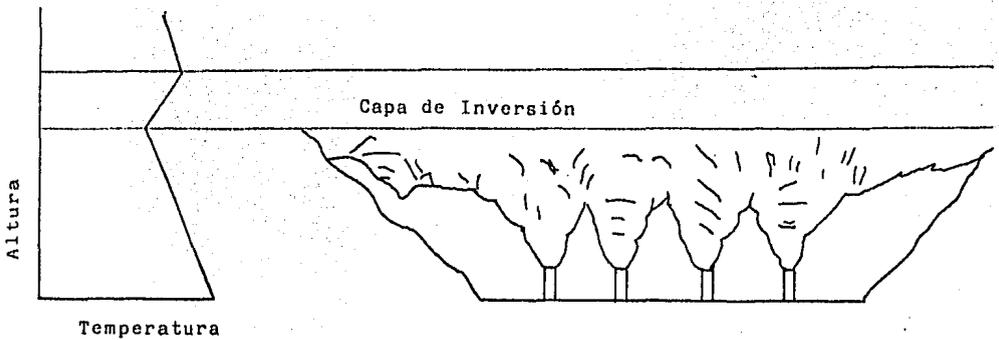
FIGURA 1 - 2



### 1.1.3 Inversiones térmicas y su clasificación

Las capas de inversión juegan un papel importante en la dispersión al impedir la difusión vertical. Las inversiones ocurren cuando a una determinada altura en lugar de ir bajando la temperatura al ir ascendiendo, como es de esperarse, sucede lo contrario o sea que va subiendo la temperatura al ir ascendiendo. La capa de inversión actúa como una tapa, de manera que una ciudad bajo estas condiciones es como un recinto cerrado en el que no pueden diluirse los contaminantes.<sup>11</sup>

FIGURA 1 - 3



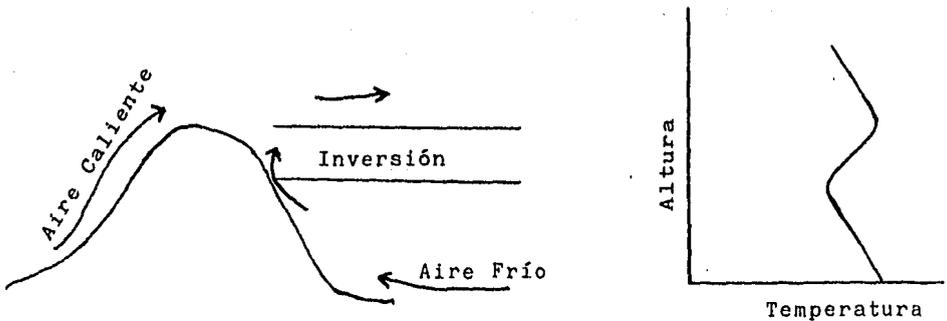
Un problema de contaminación que hay que agregar cuando ocurre una inversión es el aumento de la actividad fotoquímica.<sup>11</sup> Debido a que la capa de inversión es generalmente cálida, seca y despejada, de manera que transmite una cantidad máxima de radiación solar, que interactúa fotoquímicamente con la elevada concentración de contaminantes atrapados, produciendo cantidades extremas de smog fotoquímico.

Las inversiones se pueden producir de varias maneras:<sup>10</sup>

- 1) Inversión por radiación. Ocurre cuando la superficie terrestre pierde calor por irradiación enfriando al mismo tiempo las capas de aire adyacentes a ella. Estas inversiones ocurren en las noches y a primeras horas de la mañana, desapareciendo cuando el sol va calentando el suelo. Las noches despejadas favorecen grandemente estas inversiones.
- 2) El aire frío debido a su mayor densidad a menudo se acumula en el fondo de un valle, creando una inversión local. Los granjeros saben que las plantas crecen mejor sobre las pendientes de los valles que sobre el valle, debido a esta inversión. Este tipo de inversión puede ser de unos cuantos metros de altura solamente.
- 3) Las inversiones pueden ser producidas ya sea por los frentes calientes o bien por los frentes fríos, ya que la masa de aire frío generalmente queda abajo de la masa caliente. Estas inversiones se llaman inversiones frontales.
- 4) El movimiento horizontal de aire caliente sobre una superficie fría provoca un enfriamiento en las partes inferiores de la masa de aire justo encima de la superficie produciendo una inversión al nivel del suelo. Otra variante de esta inversión es cuando una cordillera fuerza al aire caliente de un desierto

a fluir sólo a grandes niveles, mientras que una brisa marina más fría fluye a bajo nivel en la dirección opuesta como lo indica la siguiente figura.

FIGURA 1 - 4<sup>9</sup>



Puede existir algo de interacción entre las dos corrientes de aire cerca de las pendientes montañosas. Como consecuencia del aire caliente en la parte superior, se tiene la presencia de una capa de inversión en la interfase.

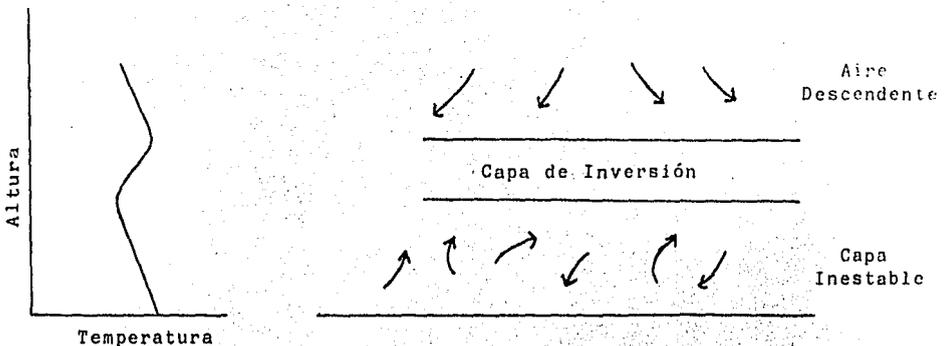
Como ejemplo de esto, se tiene el caso de la región al este de las Montañas Rocosas, donde se encuentra Denver, Colorado.<sup>9</sup> En esta región ocurre un cambio en la dirección del viento del norte al oeste al ser aumentada la altitud, de manera que el aire frío polar cerca del suelo queda por debajo del aire caliente que sopla del oeste a través de las

montañas. Las inversiones son más intensas y duraderas en invierno, especialmente cuando hay nieve.

- 5) Las inversiones producidas por masas de aire que descienden (condición que ocurre durante los anticiclones) se producen de la siguiente manera:

El aire que desciende ( $\approx 1 \text{ Km/día}$ )<sup>9</sup> se calienta por compresión al ir descendiendo y de esta manera alcanza una temperatura más elevada que la del aire que está por debajo.

FIGURA 1 - 5<sup>9</sup>



Nótese que como el suelo recibe fuerte radiación solar debido a que los anticiclones - - traen cielos despejados, la capa inferior es inestable produciéndose movimientos verticales. La altura a la que puede estar la capa de inversión depende de la situación de una -

región determinada con respecto al centro del anticiclón. Por ejemplo, durante un anticiclón en el Pacífico sobre las islas Hawaii es tará a varios miles de metros de altura, debido a que las islas Hawaii están al oeste del centro del anticiclón. En cambio en la costa de California la capa de inversión está a sólo 300-400 metros de altura (California se encuentra por el contrario al este del centro del anticiclón).<sup>9</sup> Durante la noche debido a la irradiación del suelo, puede haber una mé z cla de las dos inversiones en los casos en los que el nivel de la inversión producida por el anticiclón sea bajo.

Como se ha visto, los anticiclones son una fuente importante productora de inversiones, ya que además de las inversiones que se producen en su seno, también se producen inversiones por irradiación debido a que los anticiclones traen cielos despejados, los cuales son favorables para los enfriamientos bruscos.

Las inversiones son responsables de los peores desastres de contaminación atmosférica. Ejemplo de ello son los casos de Donora, Pennsylvania (octubre 1948), Londres (diciembre 1952), Meuse River, Bélgica (diciembre 1 - 5 1930), parte oriental de los Estados Unidos en la semana de acción de gracias (diciembre 1966).<sup>9</sup> Las inversiones responsables de estos desastres se produjeron por anticiclones estacionarios (normalmente los anticiclones se mueven hacia el este).

Las inversiones no son las únicas que influyen en la concentración de los contaminantes, ya que sus efectos pueden combinarse con la topografía del lugar en cuestión. Si una inversión ocurre en un lugar rodeado de montañas, la acumulación de contaminantes puede ser aún mucho más notoria.

Como ya se dijo, la cantidad de contaminantes que se va a acumular depende de las condiciones meteorológicas y éstas a su vez son determinadas por las masas de aire que llegan a un lugar determinado y que varían de estación a estación.

Por ejemplo, en invierno tanto en América del Norte como en Europa Occidental,<sup>6</sup> las masas polares continentales al pasar sobre tierras más calientes se calientan en su parte inferior produciendo condiciones inestables. En cambio durante la misma estación el aire marítimo tropical que es húmedo y cálido al entrar en contacto con tierras más frías se enfrían en su parte inferior produciendo condiciones estables con posible formación de nieblas espesas, situación que favorece mucho la acumulación de los contaminantes. Las masas de aire ártico marítimo cuando llegan al Mediterráneo producen un violento mistral en el Valle del Ródano, si llegan a los Pirineos se dividen en dos ramas, una que penetra en Cataluña y otra que sigue el Valle del Ebro y desemboca en el mar (viento del NO o mistral).

Esta situación es favorable para la dispersión de los contaminantes, debido a los fuertes vientos.

Otro ejemplo de fuertes vientos producidos por las masas polares se tiene durante los meses de invierno en el Golfo de México. Cuando el anticiclón Azores-Bermudas se debilita y el espesor de la corriente de los alisios es pequeño (10,000 - 15,000 pies) o bien cuando un frente polar es intenso, entonces la porción sur del frente u onda polar puede penetrar en los trópicos.<sup>12</sup> Este fenómeno se produce principalmente en invierno, estación en la que el anticiclón Azores-Bermudas se debilita y se mueve hacia el sur. Esta situación meteorológica produce mal tiempo y vientos fuertes del norte sobre las costas del Golfo de México (estos vientos son llamados comúnmente "norte").

Todas estas masas de aire y otras que por brevedad no se han mencionado, van influyendo de acuerdo a la estación, ya que según el sol va calentando en mayor o menor grado, las masas de aire polar o tropical ganan o pierden importancia.

Lo que se ha visto aquí en forma somera son los fenómenos meteorológicos en escala macro (que afectan a extensas áreas de miles de kilómetros). Otros ejemplos de estos fenómenos son los anticiclones, la circulación general de los vientos, las ondas tropicales y ciclones o huracanes o tifones.

Los fenómenos a escala meso y micro (que no afectan más allá de 100 Km.) también son importantes en la dispersión de los contaminantes. Como ejemplo están las brisas entre el mar y la tierra, los vientos en las montañas y en los valles, el efecto de Foëhn (que ayuda a la formación de inversiones como las tratadas en el inciso 4, figura 1-4), las tronadas y los tornados.<sup>7</sup> No olvidar que los vientos que soplan en escala pequeña apenas se ven influidos por la fuerza de Coriolis, cosa que es --contraria cuando el viento sopla a gran escala.

En resumen, es necesario comprender la meteorología para poder determinar si en un lugar dado existen o existirán condiciones favorables o desfavorables para la difusión de los contaminantes gaseosos una vez arrojados o formados en la atmósfera van a seguir un comportamiento similar al de las masas de aire.

#### 1.1.4 Condiciones meteorológicas en el Valle de México

El Valle de México se encuentra dentro de la región tropical, aunque claro está que esta situación se ve modificada por la altitud a la que se encuentra el Valle. A escala macrometeorológica, la Ciudad de México se encuentra al oeste del anticiclón Azores-Bermudas,<sup>13</sup> cuyos desplazamientos estacionales determinan el clima de casi todo el país y en especial el clima del Valle de México. En la época de secas prevalece una circulación anticiclónica. En invierno la corriente de

chorro del oeste a 200 mb. se desplaza hacia el sur, cerca de la Ciudad de México, siendo ésta la causa de que los vientos soplen del oeste.

Como consecuencia de la circulación anticiclónica se origina un descenso del aire que produce en el Valle de México cielos predominantemente despejados e inversiones de temperatura tanto superficiales como de altura. Esto es muy importante debido a que estas situaciones favorecen tanto la acumulación de contaminantes como la máxima insolación de los mismos, favoreciendo esto la producción de smog fotoquímico, que es el tema central de la siguiente sección.

A fines de la temporada de secas la situación cambia totalmente. En esta época el anticiclón - - Azores-Bermudas se desplaza al norte, disminuyendo la circulación anticiclónica y empezándose a sentir la influencia de los alisios procedentes del este. Durante la época de lluvias, el Valle de México está ya del todo bajo la influencia de los alisios, ascendiendo la capa húmeda hasta la tropósfera alta y es en esta época cuando se está - bajo la influencia de las ondas tropicales, de los huracanes y del desplazamiento hacia el norte de la zona intertropical de convergencia. Acerca del origen de las ondas tropicales y de los huracanes se recomienda consultar la bibliografía.

En resumen, debido a la situación geográfica del Valle de México se produce un gran número de días con calma y con inversiones, que junto con el rápido crecimiento de la Ciudad de México hacen de ésta una de las ciudades más contaminadas del mundo.

### 1.1.5 Acción de la radiación solar en los contaminantes

En este capítulo se vá a entrar de lleno en las reacciones fotoquímicas que ocurren en la atmósfera. Como ya se ha visto en los capítulos anteriores, la energía radiante puede producir reacciones químicas; pues bien, en este caso la fuente de esa energía radiante es el sol. Como es lógico suponer, la cantidad de energía que se recibe del sol varía de acuerdo a la hora del día, de estación a estación y según la latitud. Esta variabilidad de la energía solar que se recibe, aunada con las condiciones meteorológicas, es lo que va a influir sobre la cantidad de smog fotoquímico producido. Como se vió anteriormente, cuando las condiciones meteorológicas favorecen la formación de inversiones, entonces habrá una gran concentración de contaminantes y, por tanto, habrá gran producción de smog fotoquímico, de aquí que se le diera importancia al estudio de las inversiones en el capítulo anterior. Antes de proseguir, es útil hacer un paréntesis para ver cómo se expresan las unidades de concentración y la conversión de una unidad de concentración a otra.

Es muy frecuente que la concentración de los contaminantes gaseosos se exprese en partes por millón (ppm) o sea el número de moléculas del contaminante por cada millón de moléculas de aire. Esta es la llamada concentración por volumen, pues da la proporción a la cual los volúmenes de los contaminantes gaseosos y del aire (a la misma presión y temperatura) deben ser mezclados para

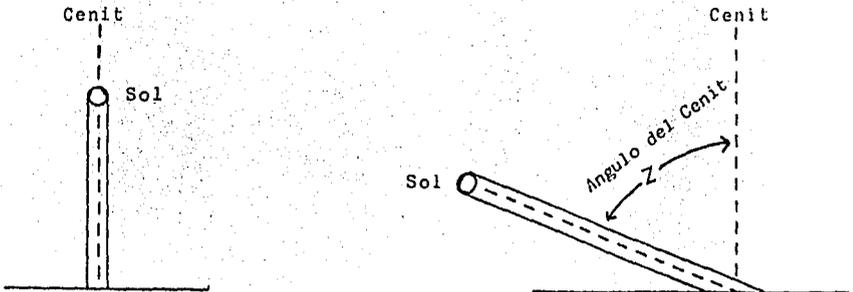
dar la concentración determinada. Otra manera de expresar la concentración, es la concentración en masa o sea miligramos de contaminante por metro cúbico. Para convertir una concentración de microgramos/metro cúbico a partes por millón, se utiliza la siguiente fórmula:<sup>4</sup>

$$\frac{\mu g}{m^3} = \frac{(\text{ppm}) \text{ peso molecular del contaminante } 10^6}{24,500} \quad (1-14)$$

donde ppm = partes por millón.

Como se ha dicho, tanto la hora del día, la latitud, como la estación influyen sobre la cantidad de energía recibida del sol. La explicación de esto, es que estas variables influyen directamente sobre el ángulo del cenit (ángulo que forma el sol con la vertical) y este ángulo, como ya se sabe indica la perpendicularidad con la cual llega la radiación solar: a mayor perpendicularidad, mayor será la intensidad de que los rayos solares y a menor perpendicularidad, será menor su intensidad. Las siguientes figuras explican todo lo anterior en forma concisa:

FIGURA 1 - 6



a) Con ángulo del cenit igual a cero la radiación llega muy concentrada por unidad de superficie.

b) Con ángulo del cenit grande la radiación llega poco concentrada por unidad de superficie.

De aquí se deduce que cuando el ángulo del cenit es pequeño, entonces es cuando se ve más favorecida la producción de smog fotoquímico, ya que la radiación será más intensa o concentrada.

FIGURA 1 - 7

(a) Relación entre el ángulo del cenit y la hora en Los Angeles<sup>14</sup>

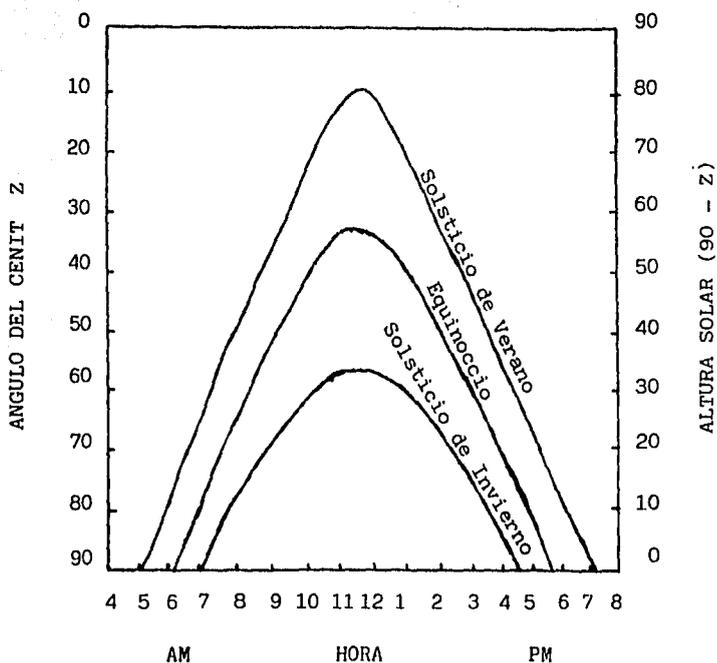
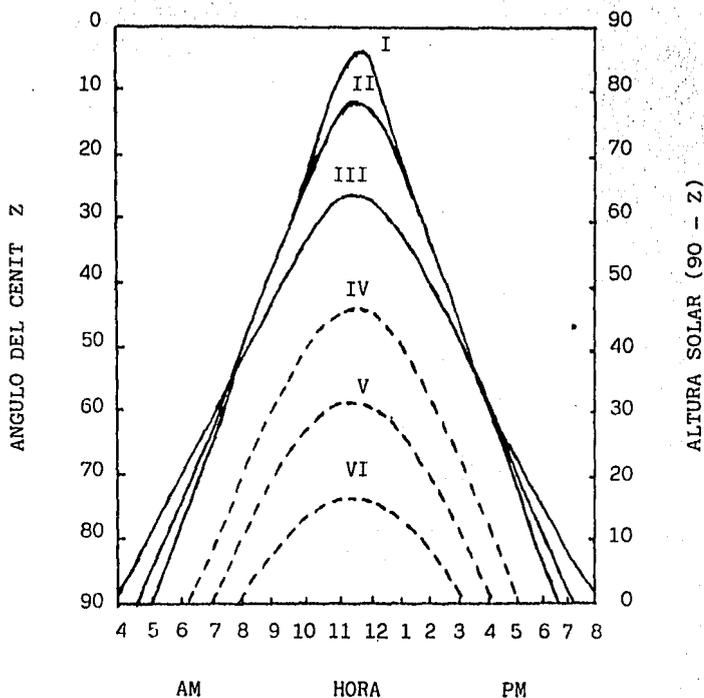


FIGURA 1 - 8

(b) Efecto de la latitud sobre el ángulo del cenit



Las latitudes y estaciones representadas son:

- |      |     |         |        |           |    |          |
|------|-----|---------|--------|-----------|----|----------|
| I.   | 20° | latitud | norte, | solsticio | de | verano   |
| II.  | 35° | "       | "      | "         | "  | "        |
| III. | 50° | "       | "      | "         | "  | "        |
| IV.  | 20° | latitud | norte, | solsticio | de | invierno |
| V.   | 35° | "       | "      | "         | "  | "        |
| VI.  | 50° | "       | "      | "         | "  | "        |

Las latitudes son aproximadamente las de la Ciudad de México, Los Angeles y Londres, respectivamente.

Otro factor que afecta la producción de smog fotoquímico es la reflexión de la radiación en la superficie. A continuación se presenta una tabla de albedos de las diferentes superficies.

TABLA 1 - 1<sup>14</sup>

Albedo (a)

Superficie	Rango visible	Ultravioleta abajo de 3600 A°
Nieve	0.46 - 0.85	0.46 - 0.85
Océano	0.03 - 0.46	-
Bosques	0.05 - 0.18	-
Campos y valles	0.15 - 0.30	-
Suelo desnudo	0.1 - 0.2	-
Piedra	-	0.22 - 0.25
Arena	0.17	0.1 - 0.25
Jardín	-	0.06

La cantidad de radiación reflejada a la atmósfera por cada unidad de área de la superficie terrestre es:<sup>14</sup>

$$I_r = a I_t \quad (1-15)$$

donde  $I_r$  = radiación total reflejada

$a$  = albedo

$I_t$  = radiación total directa o difusa transmitida por la atmósfera y que incide en la superficie.

Las nubes también van a influir sobre la intensidad de la radiación solar. La siguiente tabla -

muestra la fracción promedio transmitida de la radiación directa por varios tipos de nubes.

TABLA 1 - 2

Fracción promedio de radiación incidente transmitida por varios tipos de nubes

m*	Cirrus	Cirrostratus	Alto-cumulus	Alto-stratus	Strato-cumulus	Stratus	Niebla
1.1	0.85	0.84	0.52	0.41	0.35	0.25	0.17
2.0	0.89	0.78	0.50	0.41	0.34	0.25	0.17
3.0	0.82	0.71	0.47	0.41	0.32	0.24	0.18
4.0	0.80	0.65	0.45	0.41	0.31	0.24	0.18

Habiendo tratado los temas anteriores, ya se está en condición de estudiar las principales reacciones fotoquímicas que sufren los contaminantes. Primero se definirá lo que es un contaminante: es una sustancia líquida, gaseosa o sólida arrojada por el hombre al medio ambiente, que es perjudicial para la salud y que además es capaz de alterar la ecología del medio ambiente.

En el presente capítulo se tratarán los contaminantes gaseosos principalmente. Para atacar el problema es necesario identificar a las especies absorbentes de radiación solar. En las capas inferiores de la atmósfera estas especies son las que absorben en la región fotoquímicamente activa del espectro solar. En la siguiente tabla se enumeran las sustancias que absorben y las que no absorben.

\* m = sec. ángulo del cenit.

TABLA 1 - 3

Absorbentes y no absorbentes en la región 3000-7000 A<sup>o14</sup>

Absorbentes	No absorbentes
Oxígeno	Nitrógeno
Ozono	Agua
Dióxido de nitrógeno	Monóxido de carbono
Dióxido de azufre	Dióxido de carbono
Acido nítrico y nitratos de alquilo	Oxido nítrico
Acido nítrico, nitritos de alquilo y compuestos nitro	Trióxido de azufre y ácido sulfúrico
Aldehídos	Hidrocarburos
Cetonas	Alcoholes
Peróxidos	Acidos orgánicos
Nitritos de acilo, pernitritos y nitratos	
Materias en partícula	

Para analizar sistemáticamente el smog fotoquímico se van a clasificar a los contaminantes en tres grandes grupos: óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y óxidos de azufre.

#### - Oxidos de nitrógeno

De los óxidos de nitrógeno sólo tres son normalmente detectados en la atmósfera y son:  $N_2O$ ,  $NO$  y  $NO_2$ .<sup>11</sup>

Casi todo el  $N_2O$  atmosférico viene de fuentes naturales. El  $NO$  en un 80% es natural y en un 20% producido por el hombre y casi todo el  $NO_2$  es producido por el hombre.<sup>11</sup>

La acción bacteriana que resulta de la descomposición de compuestos con nitrógeno representa la mayor fuente natural del  $N_2O$ . El mecanismo

químico de lo anterior no está aún determinado. Esta producción de  $N_2O$  es de 592 millones de toneladas por año. El  $NO$  también se produce por la acción bacteriana y esto representa 430 millones de toneladas por año.

Por otro lado, los rayos en las tormentas causan que el  $N_2$  y  $O_2$  se combinen de varias maneras ( $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ), sin embargo, estas cantidades son mínimas.

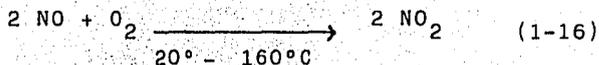
La combustión es la fuente mayor de óxidos de nitrógeno producidos por el hombre. A altas temperaturas se produce  $NO$  y  $NO_2$  dependiendo de la proporción de  $N_2$  y  $O_2$ , y de la temperatura, pero el  $NO$  se convierte a  $NO_2$  en la atmósfera. Al hablar de los óxidos de nitrógeno como contaminantes se hará referencia sólo al  $NO$  y al  $NO_2$ , por la siguiente razón:

- 1) El  $N_2O$  no es tóxico
- 2) El  $NO$  y el  $NO_2$  participan en reacciones fotoquímicas en la atmósfera, mientras que el  $N_2O$  no.
- 3) El  $NO$  y el  $NO_2$  tienen como origen al hombre en una buena parte, mientras que el  $N_2O$  no.

#### Fotoquímica de los óxidos de nitrógeno

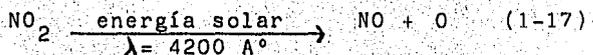
Una vez en la atmósfera, tanto el  $NO$  como el  $NO_2$  participan en una serie de reacciones fotoquímicas naturales, las cuales resultan en un aumento de  $NO_2$  y en una disminución en  $NO$ . Las reacciones son:<sup>15</sup>

- 1) El relativamente inestable NO reacciona -  
con el  $O_2$



Esta reacción ocurre ya sea de día o de noche y es la responsable en la formación de la niebla café presente en la atmósfera sobre las regiones que sufren la presencia del smog fotoquímico.

- 2) En la reacción de descomposición catalizada por la radiación solar, el  $NO_2$  formado se descompone



donde  $\lambda$  = longitud de onda

- 3) Los átomos de oxígeno formados en la reacción anterior reaccionan con extrema rapidez con el oxígeno molecular



M es cualquier otra molécula presente y es necesaria para absorber la energía de la reacción. Es necesario que tres moléculas choquen al mismo tiempo para que esta reacción ocurra. Aunque esta condición es difícil que se cumpla, los átomos de oxígeno (O) reaccionan rápidamente con una vida media de sólo 10 millonésimas de segundo en el aire.

- 4) El  $O_3$  y el  $NO$  producidos en 2 y 3 pueden reaccionar entre sí.



Todas estas reacciones se conocen como el ciclo fotolítico del  $NO_2$ , ya que el  $NO_2$  vuelve a regenerarse destruyendo a su vez el ozono ( $O_3$ ) formado. Sin embargo, los hidrocarburos presentes en la atmósfera evitan un continuo reciclaje y por ende permiten que el  $O_3$  se acumule, ya que reaccionan con algo del  $NO$  que de otra manera reaccionaría con el  $O_3$ ; Esto se verá más adelante.

Como se puede notar, las reacciones fotoquímicas tienen como reactivos a los contaminantes primarios (son los contaminantes arrojados directamente a la atmósfera por el hombre) y como productos a los contaminantes secundarios (son los contaminantes que el hombre no arroja a la atmósfera, pero que son consecuencia de los contaminantes primarios; tal es el caso del  $O_3$  y de los nitratos de peroxi acilo que se verán después.)

El  $O_3$  al que se hace mención es sólo el que se forma a nivel del suelo en ciudades contaminadas, no confundirlo con el  $O_3$  de la tropopausa.

Se insiste en que estas reacciones fotoquímicas dependen en buena parte de la intensidad de la radiación solar que incide sobre las moléculas.

#### - Hidrocarburos

Los hidrocarburos y los oxidantes fotoquímicos son dos clases distintas de compuestos contami-

nantes, pero que están relacionados. Los hidrocarburos son contaminantes primarios, ya que son arrojados directamente al aire. Los oxidantes fotoquímicos son contaminantes secundarios, que se originan de reacciones en la atmósfera que involucran a los contaminantes primarios. Ambos grupos serán tratados juntos, debido a que la mayoría de los oxidantes fotoquímicos se originan de reacciones en las cuales los hidrocarburos están directa o indirectamente involucrados.

Los hidrocarburos, como ya se sabe, pueden existir en estado gaseoso, líquido o sólido a temperatura ambiente, esto dependiendo del número de átomos de carbono. Los hidrocarburos que -- principalmente se encuentran en la contaminación atmosférica son aquéllos que son gases a temperatura ambiente o que son muy volátiles a temperatura ambiente.

De estos hidrocarburos, el que se encuentra en mayor cantidad es el metano, con una producción anual de 310 millones de toneladas.<sup>11</sup> Las reacciones de descomposición bacteriana y los pantanos son los principales productores de metano.

Las plantas, en especial los árboles, son también fuentes naturales de hidrocarburos. Estos hidrocarburos son de la clase terpenos, dos -- sustancias comunes de estos son el  $\alpha$  - pineno ( $C_{10} C_{16}$ ) y el isopreno<sup>11</sup> ( $C_5 H_8$ ). 170 millones de toneladas de hidrocarburos de la clase terpeno entran a la atmósfera anualmente. Cada molécula tiene una o más dobles ligaduras y por consiguiente es reactiva en el smog fotoquímico.

Los hidrocarburos producidos por el hombre suman una cantidad aproximada de 88 millones de toneladas anuales.

Los hidrocarburos que intervienen en las reacciones fotoquímicas son los insaturados principalmente, debido a su reactividad. En cambio - el metano no participa en estas reacciones al grado en que lo hacen los hidrocarburos insaturados, como los terpenos, debido a que es saturado.

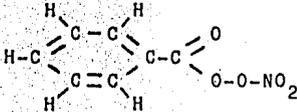
#### Oxidantes fotoquímicos.

Este término se usa para describir a una sustancia atmosférica producida por un proceso fotoquímico, <sup>11</sup> la cual va a oxidar a los materiales que no son oxidados por el oxígeno gaseoso. Estas sustancias, como ya se mencionó, son contaminantes secundarios producidos por la interacción de los contaminantes primarios con la radiación solar. Los oxidantes fotoquímicos más estudiados que se encuentran en la atmósfera son el ozono y la familia de compuestos conocidos colectivamente como nitratos de peroxiacilo. Aunque otros contaminantes como estos - se encuentran en la atmósfera, sólo se estudiarán los mencionados arriba ya que se sabe más de ellos y además los otros oxidantes fotoquímicos se encuentran en cantidades mucho menores.

El  $O_3$  obviamente no es un hidrocarburo. Sin embargo, las concentraciones de ozono en la atmósfera inferior están directamente relacionadas con las reacciones que involucran hidrocarburos.

Los nitratos de peroxi acilo tienen la fórmula general  $R - CO_3 NO_2$  donde R es un grupo hidrocarburo. Después se verán los mecanismos que se han propuesto mediante los cuales se producen estos compuestos en la atmósfera. A continuación se presenta la Tabla 1-4 con las fórmulas de los principales oxidantes fotoquímicos.

TABLA 1 - 4 <sup>11</sup>

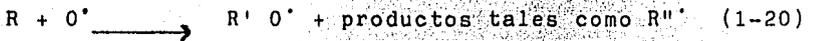
Nombre	Símbolo	Estructura
Ozono	$O_3$	
Nitrato de peroxi acetilo	PAN	$CH_3 - C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} - O - NO_2$
Nitrato de peroxi propionilo	PPN	$CH_3 - CH_2 - C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} - O - NO_2$
Nitrato de peroxi benzoilo	$PB_2N$	

En resumen, la presencia de hidrocarburos en la atmósfera debida al hombre, se debe a que la gasolina es muy volátil, de manera que directamente se introducen a la atmósfera los hidrocarburos; la emisión de combustible que no se ha quemado de los escapes es también una fuente mediante la cual los automóviles emiten hidrocarburos a la atmósfera.

Otras fuentes de hidrocarburos son la evaporación de disolventes orgánicos, las pérdidas de gasolina por evaporación en las operaciones de mercado y las pérdidas en la industria del refinado de petróleo. La evaporación de disolventes orgánicos representa casi el 10% de la producción de hidrocarburos por el hombre.<sup>11</sup>

### Formación de oxidantes fotoquímicos<sup>9</sup>

El paso inicial parece ser la formación de radicales libres que contienen oxígeno a partir del oxígeno atómico (O). Uno de los mecanismos es el siguiente:



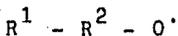
donde R' y R'' son grupos hidrocarburos que pueden diferir de R.

Muchas reacciones de éstas son posibles, dependiendo de la estructura del grupo R.

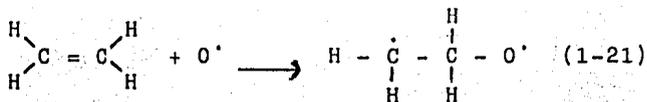
Si R es una olefina (un hidrocarburo con una o más dobles ligaduras como el etileno  $CH_2 = CH_2$ ) se podría representar como  $R^1 = R^2$  donde  $R^1$  y  $R^2$  son grupos hidrocarburos.

El oxígeno reacciona rápidamente "rompiendo" una de las dobles ligaduras y acoplando uno de los electrones del carbono con uno del oxígeno.

La nueva molécula, indicada como R'O' en la ecuación 1-20 tendría en este caso la fórmula:

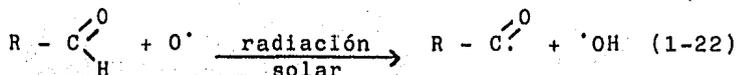


En el caso del etileno quedaría:

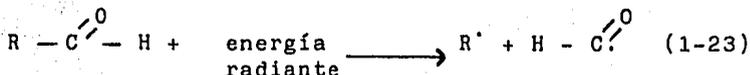


La facilidad con la que la doble ligadura puede romperse, hace que las olefinas sean un componente muy reactivo del smog.

Otra reacción posible es la oxidación de los hidrocarburos por el ozono, produciendo aldehidos (compuestos con fórmula general  $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H}$ ). De esta manera, los aldehidos se forman en la atmósfera. También existen en la atmósfera como contaminantes primarios en el caso en que sean liberados directamente a la atmósfera. El aldehido producido posiblemente reacciona con el oxígeno atómico de acuerdo a :

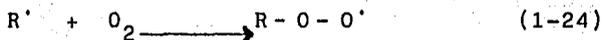


También es factible la fotodisociación de un aldehido:

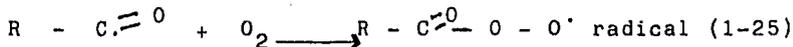


Con la producción de un radical alquilo ( $\cdot \text{CH}_3$  ó  $\cdot \text{C}_2 \text{H}_5$  por ejemplo) y un radical formilo. Esta reacción quizás es más efectiva en un smog "maduro", cuando la concentración de los hidrocarburos oxigenados es grande.

¿Cuál de las muchas reacciones posibles predomi-  
na en la evolución del smog?, aún no se sabe.--  
Pero una consecuencia importante de la presen-  
cia de radicales libres es su oxidación por el  
oxígeno molecular, por ejemplo:

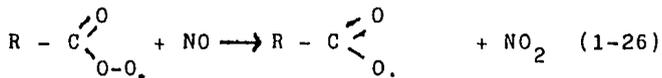


Esta reacción es particularmente significativa  
si R. no es un hidrocarburo, sino una unidad  
acilo, que puede representarse como  $R - C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{=} \end{smallmatrix}$

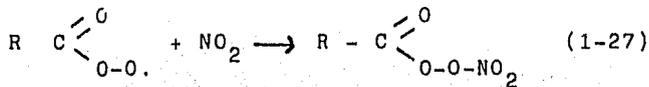


el producto final de esta reacción es un radi-  
cal peróxido.

Los radicales peróxidos compiten con la reacción  
1 - 19 (vista anteriormente) al reaccionar tam-  
bién con el óxido nítrico (NO), produciendo con  
esto un aumento considerable del ozono a medida  
que aumenta la concentración de los radicales -  
peróxidos. Debido a ésto la concentración de  
ozono alcanza su máximo en las primeras horas -  
de la tarde, cuando ya ha habido suficiente ra-  
diación solar para producir gran cantidad de --  
radicales peróxido. La reacción es:



Quando las reacciones como la anterior han aumen-  
tado la concentración de  $NO_2$  suficientemente, -  
entonces otra reacción compite por los radicales  
peróxido.



Este producto es el que se conoce como nitrato de peroxi acetilo. Gran variedad de estos productos pueden formarse, correspondiendo a diferentes tipos posibles de R.

Si realmente estas dos últimas reacciones son los caminos o mecanismos por los cuales estos compuestos se forman en el smog, aún no ha sido establecido.<sup>9</sup> Pero estas moléculas (PAN) son el centro de gran interés, debido a su vigorosa acción oxidante a la cual se le atribuye muchos de los efectos adversos del smog fotoquímico.

#### 1.1.6 Variables meteorológicas que afectan marcadamente la composición química de la lluvia.

Los contaminantes una vez emitidos a la atmósfera van a sufrir trayectorias, las cuales serán gobernadas por las corrientes de viento y por los sistemas atmosféricos.

Su concentración va a depender de la difusión producida por los vientos y de igual manera su incorporación en las nubes dependerá de los movimientos convectivos del aire.

Antes de entrar en materia se van a exponer dos maneras de evaluar la contaminación proveniente del agua de lluvia:

a) Concentración en el agua de lluvia.

- b) Cantidad total de contaminantes depositada - por la lluvia en el suelo.
- a) Se expresa en miligramos por litro (mg/l de agua de lluvia),  $\mu\text{g/l}$  y más frecuentemente en  $\mu\text{eq/l}$ .
- b) Esta medida es compleja ya que por ejemplo, - la cantidad total de contaminantes depositada por la lluvia no va a ser sólo función de la cantidad de lluvia, sino también de la concentración de los mismos en ésta, la cual es una función compleja de las diferentes variables meteorológicas,<sup>16</sup> de tal suerte que por ejemplo, una lluvia escasa puede depositar mayor cantidad de contaminantes que una lluvia abundante, pues un caso así se produciría si la concentración de contaminantes es mucho mayor en la lluvia escasa que en la más abundante.

Para entender a fondo lo anterior, se van a analizar las cantidades físicas utilizadas en estos conceptos:

Cantidad de lluvia.- Se expresa generalmente en milímetros (mm) lineales de lluvia.

Cantidad total de contaminantes depositada.- Se expresa generalmente en microequivalente/metro cuadrado/día, mes, etc. Esta se calcula a partir de los datos de cantidad de lluvia caída y de la concentración de contaminantes en ésta.

Como ejemplos numéricos se citarán los siguientes casos posibles:

- a) Lluvia de 10 mm y pH de 5.0
- b) Lluvia de 4 mm y pH de 4.3

Deposición total de iones hidrógeno para el caso

(a):

$$(10 \text{ l de agua/m}^2) (10^{-5.0} \times 10^6 \text{ } \mu\text{eq H}^+/\text{l}) = 100 \text{ } \mu\text{eq H}^+/\text{m}^2$$

Deposición total de iones hidrógeno para el caso

(b):

$$(4 \text{ l/m}^2) (10^{-4.3} \times 10^6 \text{ } \mu\text{eq H}^+/\text{l}) = 200.4 \text{ } \mu\text{eq H}^+/\text{m}^2$$

En el caso (a), a pesar de que la lluvia es mayor, la deposición total de  $\text{H}^+$  es mucho menor que para el caso (b).

Por lo anterior, si las variables que influyen simultáneamente sobre la deposición de los contaminantes son a su vez función de las variables meteorológicas, entonces hay que tomarlas en cuenta si lo que se quiere es comprender la gran variabilidad que se observa en la composición química de la lluvia (iones hidrógeno en este caso) de evento a evento, de lugar a lugar e incluso dentro de un mismo evento como se observó en el Valle de México y zonas rurales montañosas.

Se aclara que cuando se habla de iones hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) o protones, en realidad se está haciendo referencia a los iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) que es como realmente se encuentran.

Un análisis detallado de las causas meteorológicas de dicha variabilidad se dejará para la discusión.

## 1.2 Características Generales de la Lluvia Acida

### 1.2.1 Clasificación de la acidez en el agua de lluvia, sustancias que influyen sobre el pH

El pH de la lluvia es el resultado final de las reacciones de neutralización entre ácidos y bases presentes en la misma, dando la acidez libre, la cual es la medida de la concentración de protones en solución, independientemente de la fuente u origen, o sea que puedan originarse de la ionización de un ácido fuerte o débil.<sup>17</sup> Sin embargo, es preciso tener en claro el verdadero significado del pH.

La definición rigurosa del pH establece que es la medida de la actividad de los iones hidrógeno y no de su concentración, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{pH} = - \log (H^+) \quad (1-28)$$

donde  $(H^+)$  = actividad de los iones hidrógeno

La relación entre la actividad y la concentración está dada por la siguiente ecuación:

$$(H^+) = f [H^+] \quad (1-29)$$

donde  $(H^+)$  = actividad de los iones hidrógeno

$f$  = coeficiente de actividad

$[H^+]$  = concentración de los iones hidrógeno

Por lo general, si la concentración de los iones hidrógeno es menor o igual a 0.01 molar, el coeficiente de actividad es muy cercano a la unidad y

de acuerdo a la ecuación 1-29 la actividad es prácticamente igual a la concentración, de tal manera que es equivalente escribir:

$$\text{pH} = -\log (H^+) \quad \text{ó} \quad \text{pH} = -\log [H^+]$$

Sin embargo, al ir aumentando la concentración o la fuerza iónica, la actividad va disminuyendo con respecto a la concentración y para evitar errores, es entonces necesario el uso de la ecuación 1-28. Los siguientes ejemplos ilustran esta relación:

- 1) ¿Cuál es la actividad del ión hidrógeno en una solución 0.01 molar de HCl?

$$u = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

$C_i$  = concentración del ión  $i$

$Z_i$  = carga del ión  $i$

$u$  = fuerza iónica

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{2} \left[ C_{H^+} \times (Z_{H^+})^2 + C_{Cl^-} \times (Z_{Cl^-})^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[ 0.01(1)^2 + 0.01(-1)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} [0.02] \\ &= 0.01 \end{aligned}$$

El coeficiente de actividad se calcula según la ecuación de Debye - Hückel,<sup>18</sup> dando un valor de 0.89.

Usando la ecuación 1-28 y 1-29 se tiene:

$$\begin{aligned} (H^+) &= 0.89 [H^+] \\ &= 0.89 [0.01] \\ &= 0.0089 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log (H^+) \\ &= -\log (0.0089) \\ &= 2.05 \end{aligned}$$

Si se hubiera calculado el pH a partir de la concentración se habría obtenido un pH de - 2.00.

Si se agrega más HCl y/o una sal, el coeficiente de actividad disminuye según el siguiente ejemplo:

- 2) Calcular la actividad del ión hidrógeno en una solución 0.01 molar de HCl y 0.09 molar de KCl.

$$u = 0.1$$

$$f = 0.71$$

$$(\text{H}^+) = 0.71 \times 10^{-2}$$

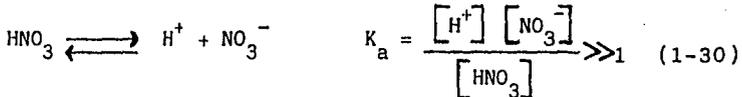
$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log (0.71 \times 10^{-2}) \\ &= 2.15 \end{aligned}$$

De nuevo, si se hubiera calculado el pH a partir de la concentración se habría obtenido un pH de 2.00.

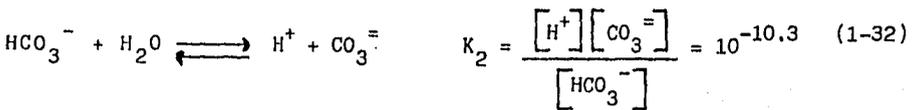
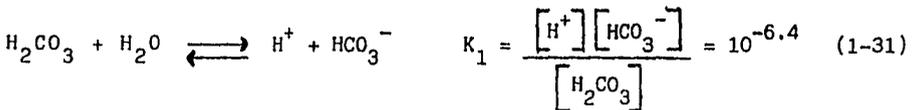
Con esto se quiere decir que si se usa la concentración de iones hidrógeno en lugar de su actividad, daría lo mismo en el caso de soluciones muy diluidas, pero en el caso de soluciones concentradas si se usara la concentración para obtener el pH en lugar de la actividad se obtendría una cantidad mayor de iones hidrógeno libres de lo que en realidad existe.

Así pues, en el caso del agua de lluvia por tener muy bajas concentraciones de iones hidrógeno y de otros iones, el pH sí es una medida de la concentración de iones hidrógeno o protones y como tal es usado en la química de la precipitación pluvial.

El grado con el que un ácido produce protones determina su fuerza. Un ácido fuerte como el ácido nítrico dona todos sus protones a la solución. Por consiguiente, cuando el ácido nítrico es añadido se ioniza por completo y solamente hay iones hidrógenos y iones nitrato en solución. La constante de ionización ( $K_a$ ) de los ácidos fuertes es mucho mayor a la unidad. Aunque en realidad tiene poco sentido hablar de la constante de ionización en el caso de los ácidos fuertes, debido a que por su magnitud tan grande no es posible asignarle un valor preciso. Más usual es expresar la constante de ionización como  $pK_a$  que es el logaritmo negativo de dicha constante.



Por otro lado, cuando el pH es menor de 5, muchos ácidos débiles como el ácido carbónico no donan todos sus protones al disolverse, así en vez de ionizarse completamente como los ácidos fuertes, los ácidos débiles sólo se ionizan parcialmente, de esta forma coexisten iones y moléculas no ionizadas en la solución



Por lo tanto, hay que distinguir entre la acidez libre  $A(l)$  y la acidez total  $A(t)$ . La acidez libre sólo representa a los iones hidrógeno que existen en solución, mientras que la acidez total es la medida de la concentración de protones, tanto los que se encuentran en solución como los que permanecen sin ionizarse. La  $A(t)$  es determinada -- por titulación, la cual es generalmente una adición cuantitativa de una base fuerte al sistema acuoso. La base fuerte es neutralizada en proporción directa a la cantidad total de protones libres y no ionizados. En una solución que contiene sólo ácidos fuertes  $A(l) = A(t)$ ; sin embargo, en un sistema de ácidos fuertes y débiles  $A(l) < A(t)$

Un concepto crucial para la identificación de las fuentes de acidez libre en la precipitación, es que si  $A(l) < A(t)$  esto no quiere decir que el pH de ésta se vea dominado o influenciado en forma apreciable por los ácidos débiles.

La ionización de los ácidos débiles depende del pH y de la  $K_a$ , o sea que al ir disminuyendo el pH la proporción de un ácido débil que se ioniza también disminuye. Lo anterior se aprecia más fácilmente con ayuda de la siguiente ecuación:

$$\% D = \frac{100}{1 + 10^{(-pH + pK_a)}} \quad (1-33)$$

donde %D = por ciento del ácido que se ioniza.

Si se mantiene constante la  $K_a$  o sea que si se trata de un determinado ácido al ir disminuyendo

el pH (aumentando  $[H^+]$ ) el por ciento del ácido que se ioniza disminuye.

En resumen, la lluvia ácida ( $pH < 5.6$ ) es una mezcla de ácidos fuertes y débiles, pero por las siguientes razones los ácidos débiles son sustancias que no influyen en forma apreciable sobre el pH de la lluvia:

- 1) Los ácidos débiles se encuentran en muy bajas concentraciones.
- 2) Sus constantes de ionización son mucho menores a la unidad.
- 3) La mayoría se ioniza en forma despreciable a un  $pH < 5.6$ .

Así pues, los ácidos fuertes son las sustancias que influyen sobre el pH de la lluvia, o más bien, cuando exista lluvia ácida se deberá a la parte no neutralizada de los ácidos fuertes en solución. A continuación se mencionan algunos de los ácidos que pueden estar presentes en la lluvia ácida, recordando que cuando  $K_a$  disminuye, la fuerza del ácido también disminuye.

TABLA 1 - 5<sup>17</sup>

Acido	$K_a$	$pK_a$	Acido	$K_a$	$pK_a$
$H_2SO_4$	$\gg 1$	$< 0$	$HSO_4^-$	$10^{-1.6}$	1.6
$HNO_3$	$\gg 1$	$< 0$	$H_3PO_4$	$10^{-2.1}$	2.1
$HCl$	$\gg 1$	$< 0$	$RCOOH$	$10^{-3} - 10^{-6}$	3-6
			$HF$	$10^{-3.2}$	3.2
			$NH_4^+$	$10^{-9.3}$	9.3

Como se verá en la parte experimental, en el Valle de México la gran cantidad de partículas provenientes del suelo van a influir enormemente sobre el pH de la lluvia. Hecho que se evidencia - marcadamente durante las primeras fracciones de - la lluvia.

### 1.2.2 Mecanismos de formación de lluvia ácida

Los contaminantes emitidos a la atmósfera van a - ser dispersados por los vientos en dirección viento abajo de las fuentes contaminantes, estos con-  
taminantes van a ser eliminados de la atmósfera - por deposición seca y húmeda.

La deposición seca consiste en la absorción de - los gases sobre las superficies, en la deposición por gravedad de las partículas más grandes y en - la retención por impactación tanto de partículas grandes como pequeñas al pasar el viento entre - los bosques que actúan como filtros.

La deposición húmeda de la cual se hablará en de-  
talle, consiste en la eliminación de contaminan-  
tes de la atmósfera por la lluvia, granizo o nie-  
ve. Este proceso es complicado en extremo, ya -  
que según el tipo de sustancia ésta se puede eli-  
minar en formas diferentes. A continuación se ex-  
ponen las maneras mediante las cuales los contami-  
nantes son eliminados de la atmósfera por la depo-  
sición húmeda y después se discutirá qué proceso  
es el más probable o viable para cada compuesto o  
sustancia dependiendo de sus propiedades físico-  
químicas.

### Procesos de incorporación de los contaminantes a la lluvia.

Los contaminantes se incorporan al agua de lluvia por dos procesos fundamentales:

1. Incorporación dentro de las nubes
2. Incorporación entre las nubes y el suelo.

El primero se conoce con el nombre de "rain-out", y el segundo como "wash-out", términos en inglés - que usualmente se emplean para denotar dichos fenómenos.

#### Incorporación dentro de las nubes.

Consiste en la incorporación de los contaminantes durante los procesos de condensación del vapor de agua en las nubes, aquí los contaminantes forman parte de los núcleos de condensación.

Para que existan nubes de lluvia, tienen que existir primeramente corrientes convectivas de aire, si éste está contaminado entonces los contaminantes serán arrastrados hacia arriba y cuando el punto de saturación sea alcanzado, el vapor de agua se condensará sobre los núcleos de condensación naturales y artificiales (contaminantes), - así al condensarse el vapor de agua sobre los contaminantes, éstos quedarán "atrapados" dentro de las gotitas que integran la nube.

Al ir creciendo estas gotitas por los procesos de coalescencia e impactación va a llegar un momento a

partir del cual las gotitas se hacen lo suficientemente pesadas para vencer la resistencia del aire y caen como gotas de lluvia, como granizo o como nieve, esto dependiendo de la estructura interna de la nube y de las temperaturas reinantes dentro y fuera de ella, desde luego que en el caso de nieve o granizo su origen es a partir de cristales de hielo y no propiamente gotitas, incluso gran parte de las lluvias se originan a partir del crecimiento de cristales de hielo.

Así de esta manera los diferentes tipos de precipitación acarrear al suelo los contaminantes que antes estaban dentro de la nube.

#### Incorporación entre las nubes y el suelo

Consiste en la incorporación de los contaminantes por las gotas de lluvia durante el trayecto de éstas al caer de la nube al suelo. Los contaminantes en este caso, van a ser impactados, absorbidos o disueltos por las gotas al caer. Hay que notar que este proceso sólo dura unos minutos, mientras que el proceso ya mencionado puede durar varias horas, ya que el proceso de formación de una nube hasta el momento en que comienza la precipitación es relativamente largo.

Ahora surge la pregunta, ¿cuál proceso es más eficiente?, o de otra manera ¿en dónde la lluvia adquiere la mayor cantidad de contaminación, dentro o fuera de la nube? Para contestar esta pregunta se debe conocer primero el estado físico de los diferentes contaminantes principales, el cual está resumido en la Tabla 1 - 6.

El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{NH}_4^+$  en forma de aerosol debido a su tamaño tan pequeño, su eliminación por las gotas de lluvia al caer es mínima,<sup>19</sup> por el contrario su eliminación dentro de la nube es muy eficiente.

El  $\text{HNO}_3$  como es un gas soluble en agua, puede ser absorbido por los dos procesos, aunque es más eficiente el que ocurre dentro de la nube debido al mayor tiempo de residencia.

El  $\text{SO}_4^{=}$  y el  $\text{NO}_3^-$  si están como sales debido a que son partículas grandes, son eficientemente eliminados por las gotas de lluvia al caer. Si están como ácido, ya se explicó su eliminación.

El  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  son eliminados eficientemente por las primeras fracciones de lluvia, debido a que son componentes de las partículas calcáreas de gran tamaño provenientes del suelo.<sup>20</sup>

Las mediciones hechas en el Valle de México del pH de la lluvia, confirman una vez más que los mecanismos de eliminación de la atmósfera presentados anteriormente para cada compuesto publicados en varios lugares,<sup>21,22,20</sup> son los más apegados a la realidad.

A continuación, se va a exponer cómo la teoría se ve comprobada por la experiencia, en este caso en particular se hablará de la formación del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ya se vió que es eliminado de la atmósfera por los procesos dentro de la nube, pero falta saber si también es dentro de la nube donde se forma la mayor cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

TABLA 1 - 6

Contaminante	Estado Físico	Origen
$H_2SO_4$	Aerosol $1 \mu m^{23}$	Oxidación de $SO_2$ a $SO_4^-$
$HNO_3$	Gas	Oxidación de $NO_2$ a $NO_3^-$
$SO_4^-$	Aerosol $1 \mu m$	Oxidación de $SO_2$ a $SO_4^-$ (como $H_2SO_4$ )
	Partículas grandes (como sales)	Sales del suelo o reacción de $H_2SO_4$ con $CaCO_3$ dando $CaSO_4$ por ejemplo.
$NO_3^-$	Gas	Oxidación de $NO_2$ a $NO_3^-$ (como $HNO_3$ )
	Partículas grandes (como sales)	Sales del suelo o reacción de $HNO_3$ con $CaCO_3$ dando $Ca(NO_3)_2$
$Ca^{++}$	Partículas grandes (como sales)	$CaSO_4$ , $Ca(NO_3)_2$ del suelo o de reacciones químicas. (Ver $SO_4^-$ y $NO_3^-$ ) como carbonatos, etc.
$Mg^{++}$	Partículas grandes (como sales)	Similar que para el calcio.
$NH_4^+$	Aerosol	Neutralización de $NH_3$ con $H_2SO_4$ y $HNO_3$ , dando $(NH_4)_2SO_4$ y $NH_4NO_3$ respectivamente.
	Sales	Como fosfato de amonio utilizado en fertilizantes.

En 1981, Lazrus<sup>19</sup> et al, reportaron los resultados de unas mediciones realizadas en la base de las nubes y a nivel del suelo, del agua de lluvia en el Valle del Río Ohio, USA. Las bases para su investigación fueron de que la acidez de la lluvia puede originarse mediante cuatro mecanismos diferentes:

- 1.- Ácidos ya preexistentes eliminados del aire seco en el cual la nube se está formando.
- 2.- Reacción de precursores como los óxidos de nitrógeno y de azufre dentro de las gotitas de la nube para formar ácidos.
- 3.- Eliminación de ácidos del aire bajo las nubes por las gotitas de lluvia al caer.
- 4.- Reacción del  $\text{SO}_2$  y del  $\text{NO}_2$  en las gotas de lluvia al caer abajo de la nube.

Los dos primeros mecanismos se refieren a los procesos de eliminación dentro de la nube, mientras que los dos últimos se refieren a los procesos de eliminación abajo de la nube. Según como ya se vió, los procesos tres y cuatro son poco eficientes, resultado al que llegaron Lazrus, et al.

En cambio los mecanismos uno y dos, por efectuarse dentro de la nube, o en el aire donde se está formando, son los determinantes en la incorporación de ácidos en la lluvia.

Así ellos obtuvieron un pH promedio de 4.02 para las muestras colectadas en la base de la nube, y de 4.12 para las muestras colectadas a nivel del

suelo. Nótese que sólo hay una diferencia de 0.1 unidades pH, y de ahí se concluye que la acidez - de la lluvia proviene de la nube, de lo contrario el pH al nivel del suelo sería menor, lo que indica que la lluvia no adquirió más ácidos en su trayecto hacia el suelo.

Lazrus, et al, calcularon utilizando los datos experimentales obtenidos, que para mantener un pH de 4.0 se necesita una producción de 42 nanoequivalentes/ $m^3$ /hora de  $HNO_3$  y de 107 nanoequivalentes/ $m^3$ /hora de  $H_2SO_4$  dentro de la nube.

### 1.2.3 Reacciones de oxidación del $SO_2$ y del $NO_2$ a $SO_4^{=}$ y $NO_3^{-}$ respectivamente

La importancia de estas reacciones radica en que mediante ellas, se producen los ácidos fuertes -  $H_2SO_4$  y  $HNO_3$  (Tabla 1-6) en la atmósfera y los - cuales son los responsables principales de los - bajos pH de las lluvias ácidas, o sea de la acidez libre (ver sección 1.2.1). Por lo tanto, la presencia de estos ácidos en la lluvia no se debe a que sean emitidos directamente a la atmósfera, sino más bien al resultado de reacciones químicas secundarias en que los gases primarios emitidos - directamente a la atmósfera ( $SO_2$  y  $NO_2$ ), la radiación solar, el vapor de agua y el smog fotoquímico (sección 1.1), los cuales serán tratados a continuación en sus aspectos más importantes.

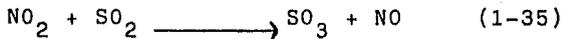
Oxidación del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_4^{=}$

Puesto que el  $\text{SO}_2$  casi siempre es un agente reductor y el smog fotoquímico es normalmente considerado como un sistema oxidante, se espera que la siguiente reacción ocurra

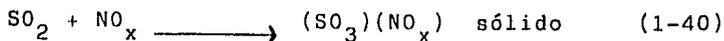
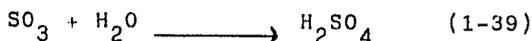
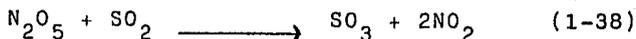
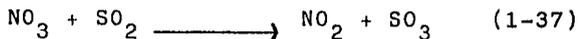
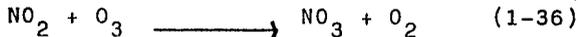


Sin embargo, esta reacción no se lleva a cabo en fase gaseosa, ya que experimentos realizados con 1% de  $\text{O}_3$ , 1-10% de  $\text{SO}_2$  y de 0-1% de vapor de agua, mostraron que menos del 0.1% del  $\text{SO}_2$  reaccionó durante 24 horas.<sup>24</sup> Esta reacción se realiza en ambientes húmedos indicando una reacción de superficie en las gotitas de agua.

Otra forma en la que el  $\text{SO}_2$  se oxida es con el dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ )



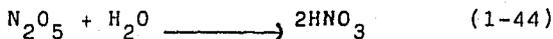
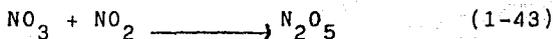
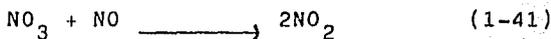
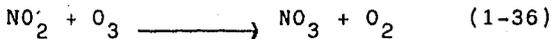
Al igual que en el caso anterior, esta reacción es muy lenta en fase gaseosa. Pero cuando el  $\text{SO}_2$ , el  $\text{NO}_2$  y el  $\text{O}_3$  (smog fotoquímico) están presentes, las siguientes reacciones son posibles:



El producto de la reacción 1-9 es ácido sulfúrico el mayor contribuyente de la acidez libre en la lluvia. Otros mecanismos de oxidación fueron propuestos por Fennelly (1975).<sup>23</sup>

#### Oxidación de $\text{NO}_2$ a $\text{NO}_3^-$

Cuando existen cantidades apreciables de  $\text{O}_3$  y  $\text{NO}_2$ , las siguientes reacciones son importantes:



Estas reacciones explican la rápida desaparición del  $\text{NO}_2$  después de haber alcanzado su concentración máxima, esta secuencia resulta en la eliminación de  $\text{NO}_2$  como ácido nítrico que se forma según las reacciones 1-42 y 1-44.

Así, mediante estos mecanismos es posible explicar las altas contribuciones del ácido sulfúrico y nítrico a la acidez libre de la lluvia, como ejemplos se citan los siguientes datos obtenidos en una lluvia en Ithaca, N.Y. en 1975,<sup>25</sup> el ácido sulfúrico contribuyó con 57  $\mu\text{eq/l}$  y el nítrico con 39  $\mu\text{eq/l}$ .

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Metodología

#### 2.1.1 Colección de las muestras de agua de lluvia

La colección de las muestras pueden realizarse de las siguientes maneras:

- a).- Deposición total
- b).- Deposición húmeda
- c).- Deposición húmeda por eventos fraccionados

Colección para muestrear la deposición total.- Consiste en muestrear, tanto las partículas que por gravedad se depositan en los momentos en que no llueve como la lluvia. En este caso los embudos y recipientes colectores se dejan destapados entre una lluvia y otra. Las muestras así tendrán más polvo y pueden ser recogidas cada día, semana o mes.

Colección para muestrear la deposición húmeda.- Consiste en muestrear sólo la precipitación pluvial, para lograr esto hay que mantener tapados los embudos durante el periodo comprendido entre una lluvia y otra, para impedir que el polvo los ensucie. Las muestras pueden ser recogidas cada día, semana o mes.

Colección para muestrear la deposición húmeda por eventos fraccionados.- Consiste igual que en el caso anterior, muestrear sólo la precipitación -

pluvial, sin embargo, la gran diferencia es que un sólo evento va a ser dividido o muestreado a diferentes tiempos o dicho de otra manera, consiste en la obtención de varias muestras de un solo evento, o sea que los recipientes colectores se van cambiando según se van llenando por recipientes vacíos en plena lluvia.

Equipo requerido en la colección de muestras:

.Para la deposición total basta un embudo y recipientes.

.Para la deposición húmeda, también puede usarse el mismo equipo que para el caso anterior, sin embargo, si se quiere hacer la colección en forma automática sin necesidad de estar presente a la hora que empieza a llover, es necesario emplear un colector automático que consiste en dos cubetas, una para la deposición seca y otra para la deposición húmeda sólomente. Cuando no está lloviendo, la cubeta para la deposición seca siempre quedará al descubierto, pero cuando empieza a llover, un circuito acciona un mecanismo, de tal manera que deja al descubierto la cubeta para la deposición húmeda, tapando la cubeta para la deposición seca; de esa manera se puede coleccionar sólo la deposición húmeda por día, semana o mes sin necesidad de estar presente.

.También se puede efectuar la colección en forma manual, sin embargo, hay que estar presente a lo largo de todo evento a coleccionar.

.Para hacerlo en forma automática, es necesario un aparato que opere según las siguientes opciones:

- a).- Colección durante cada intervalo definido de tiempo.
- b).- Colección durante cada determinado volumen de muestras.

Para la opción (a), hay que contar con estadísticas de la intensidad de la lluvia, del lugar a muestrear, ya que si se escoge que la colección se haga cada cinco minutos, por ejemplo, puede darse el caso de que una lluvia muy fuerte desborde el recipiente antes de los cinco minutos con la consiguiente pérdida de muestra, de aquí la gran desventaja de esta opción.

Para la opción (b) es más sencillo, ya que sólo se necesitará fijar el volumen de muestra que uno quiere, de tal manera que según la intensidad de la lluvia, para coleccionar el mismo volumen serán necesarios diferentes intervalos de tiempo.

Para la colección de muestras de agua de lluvia, los recipientes colectores deben ser tallados por dentro y después enjuagados varias veces con agua de la llave y destilada dos o tres veces y finalmente escurrirlos muy bien antes de cada colección. No se recomienda el uso del jabón, ya que se corre un alto riesgo de contaminar las muestras. El proceso de lavado aquí presentado es excelente siempre y cuando se haga justo después de que la muestra de agua de lluvia se analice, para evitar que las partículas o suciedad que tenga la lluvia se peguen en las paredes de los recipientes. Cuanto más tiempo se deje una muestra en un recipiente más difícil será lavarlo.

### 2.1.2 Tipo de material recomendado para la colección de la precipitación húmeda.

Ya sea para coleccionar la deposición húmeda total o la deposición húmeda por eventos fraccionados, se recomienda lo siguiente según Galloway y Likens.<sup>26</sup>

- a) Colección de lluvia para analizar orgánicos - Material todo de vidrio o acero inoxidable.
- b) Colección de lluvia para analizar inorgánicos - Material todo de plástico.

### 2.1.3 Preservación de las muestras.

Después de estudiar varios procedimientos para conservar las muestras de agua de lluvia, Galloway<sup>27</sup> llegó a la conclusión de que la mejor manera de conservarlas es dejarlas tal cual como fueron colectadas y refrigerarlas a 4 ó 5 ° C

### 2.1.4 Determinación del pH del agua de lluvia.

Este es un punto delicado, ya que medir el pH del agua de lluvia es más complicado de lo que parece. Para tal fin hay que coleccionar la precipitación solamente (deposición húmeda), de lo contrario el pH va a ser enormemente influenciado por la deposición seca.<sup>26</sup> Si se colecta la deposición húmeda por eventos completos, hay que medir el pH inmediatamente después de colectada la muestra si es que no se puede conservar la muestra según lo indica Galloway,<sup>26</sup> ya que si no se tapan bien los recipientes donde se almacena la muestra y éstos no se mantienen en refrigeración, el intercambio de gases con la atmósfera y sobre todo

la formación de algas, hongos, etc. (actividad microbiana) van a alterar la composición química de las muestras y por ende su pH.

La medición del pH en este trabajo se realizó de la siguiente manera:

- 1) El pH se determinó con un medidor portátil CORNING modelo 3D con una precisión de  $\pm 0.02$  pH según especificaciones del fabricante.
- 2) La temperatura de las muestras de agua de lluvia, de las soluciones reguladoras y del electrodo fueron equilibradas antes de cualquier medición a una temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$
- 3) La calibración del medidor de pH se efectuó con una solución reguladora comercial de pH  $7.0 \pm 0.01$  a  $25^{\circ}\text{C}$  y con otra de pH  $4.01 \pm 0.01$  a  $25^{\circ}\text{C}$  para confirmar el ajuste de pendiente, mostrando el aparato estabilidad en el ajuste de los botones entre una medición y otra obteniéndose con esto repetitividad en los resultados y una respuesta lineal en el intervalo de valores de pH empleados.

Fueron escogidos los valores de pH 4.01 y de 7.0 debido a que los valores de pH de la gran mayoría de las lluvias cae entre estos dos valores aunque más inclinados hacia el valor de 4.01. El fabricante de las soluciones reguladoras proporciona una tabla de los valores de pH a diferentes temperaturas de medición.

- 4) Las lecturas de pH fueron tomadas a los 3 minutos y el electrodo se enjuagaba con agua destilada antes de hacer cualquier medición o ajuste.
- 5) El tipo de electrodo empleado fue el de combinación y cuando no se usaba se guardaba según las indicaciones del fabricante para su protección.
- 6) Cada semana el medidor de pH fue comparado con un medidor de pH PHILIPS modelo PW 9409 con una precisión de  $\pm 0.01\text{pH}$ . La diferencia en las lecturas nunca fueron mayores de 0.08 unidades de pH.

Habiendo expuesto los diferentes métodos de colección del agua de lluvia, se está en posibilidad de citar la metodología empleada para el presente trabajo, la cual consistió en:

- a) Colección para muestrear deposición húmeda por eventos fraccionados. Ventajas: en un lugar como el Valle de México, permite eliminar las partículas calcáreas provenientes del suelo durante las primeras fracciones de lluvia, dejando las fracciones siguientes prácticamente libres de esta interferencia. Para las últimas fracciones sí se cumple con lo expuesto por Galloway<sup>26</sup> descrito anteriormente, ya que el pH de estas muestras es menor, por razones que serán expuestas ampliamente en la interpretación de los resultados.

- b) Se utilizaron embudos y botellas de polietileno.
- c) Se midió el pH justo después de terminado el evento.

Los lugares muestreados con regularidad fueron:

- a) Lomas de Chapultepec - Parte occidental de la Ciudad de México.
- b) Rancho Viejo - Fraccionamiento Campestre situado aproximadamente a 80 Km. al WSW de la Ciudad de México a 2 700 msnm (metros sobre el nivel del mar).

Los lugares muestreados esporádicamente fueron:

- a) Tlamacas - Albergue Alpino situado a 4 200 msnm en el Volcán Popocatepetl.
- b) Nevado de Toluca - Volcán situado al SW de la Ciudad de Toluca, se muestreó a 4 100 msnm.
- c) Ajusco - Monte situado al sur de la Ciudad de México, se muestreó a 3 800 msnm.
- d) Lagunas de Zempoala - Situadas entre la Ciudad de México y Cuernavaca a 2 800 msnm.
- e) Ciudad Universitaria - Situada en el sur de la Ciudad de México.

El objeto de muestrear lugares tan dispersos fue para conocer la extensión de la lluvia ácida en el Valle de México y alrededores, y conocer si las emisiones dentro del Valle de México son capaces de alterar la composición química de la lluvia en lugares fuera del valle. Desafortunadamente, debido a la falta de equipo y de personal, sólo fué posible muestrear regularmente en las Lomas de Chapultepec y en Rancho Viejo.

## 2.2 Presentación de los resultados

En la Tabla No. 2.1 aparecen los promedios ponderados de pH para cada lugar, para cada fracción y para cada mes (Junio - Septiembre, 1983).

Los volúmenes de muestra no fueron iguales, ya que debido a la falta de material hubo necesidad de coleccionar volúmenes grandes de lluvia o sea de reducir el número de fracciones y en otras ocasiones para eventos de escasa lluvia los volúmenes de cada fracción fueron muy pequeños, sin embargo esta variabilidad en el volumen no altera los resultados, ya que fue tomada en cuenta al ponderar los -- promedios.

En las Figuras 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4 se muestran los eventos que por su variación del pH con el tiempo son interesantes y que por eso se presentan en forma individual. Además de dichos eventos puede inducirse en forma más clara, aunque sea en forma cualitativa, los procesos del lavado atmosférico. Para lograr ésto, hay que analizar detenidamente cada evento según se mencionará en la discusión.

T A B L A 2 - 1

Lugar muestreado	Mes	1a.F.	2a.F.	3a.F.	4a.F.	5a.F.	6a.F.	7a.F.	8a.F.	Promedio ponderado total de todas las fracciones y para los 4 meses. (1983)
Lomas de Chapultepec	Jun	4.49-5	4.62-4	4.57-3	4.39-1	4.45-1				
	Jul	5.08-8	4.41-7	4.39-5	4.64-3	4.60-2	4.72-1			
	Ag.	5.48-8	5.30-7	4.79-4	4.65-2	4.75-1	5.53-1	5.38-1		
	Sep.	5.16-15 (5.07)	5.59-7 (5.06)	5.69-5 (4.92)	5.11-3 (4.75)	5.51-1 (4.67)	5.77-1 (5.41)	4.53-1 (5.17)	4.65-1 (4.65)	4.97
Rancho Viejo	Jun	4.73-2	4.10-1	4.38-1						
	Jul.	4.92-6	4.42-5	4.45-5	4.42-5	4.80-1	5.10-1			
	Ag.	4.62-4	4.39-3	4.16-1						
	Sep.	4.54-5 (4.67)	4.55-4 (4.44)	4.70-2 (4.52)	(4.42)	(4.80)	(5.10)			4.53
Tlamacas	Jul.	5.39-2	5.23-2	5.42-2	5.30-2	5.51-1				
Nevado de Toluca	Jul	3.70-1	3.78-1							
Ajusco.	Jul	4.15-2	4.17-1							
Lagunas de Zempoala	Jul	4.72-1	4.23-1							
Ciudad Universitaria	Jun	4.38-1								
	Jul	5.16-3 (5.09)	4.60-3 (4.60)	4.58-3 (4.58)	4.45-2 (4.45)					

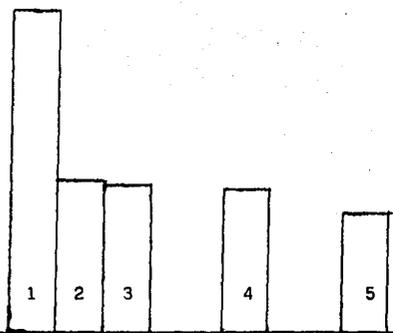
- Notas:
1. Los números a la derecha de los valores de pH, es el número de muestras.
  2. Los números en paréntesis, es el promedio ponderado de los 4 meses para cada fracción.
  3. Sólo se presenta el promedio ponderado total, para los lugares muestreados con regularidad.

pH  
--- 7

FIGURA 2 - 1

Fecha : 10., de julio, 1983.

--- 6  
--- 5  
--- 4



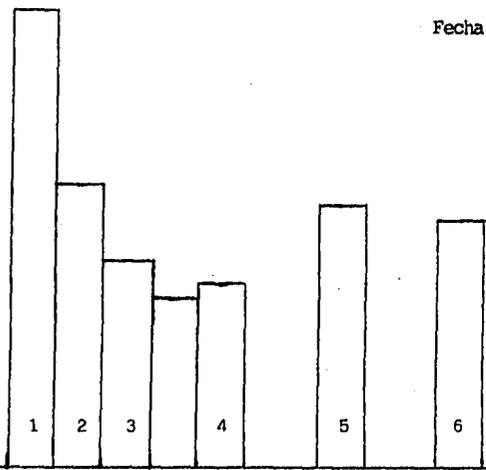
FRACCION

pH

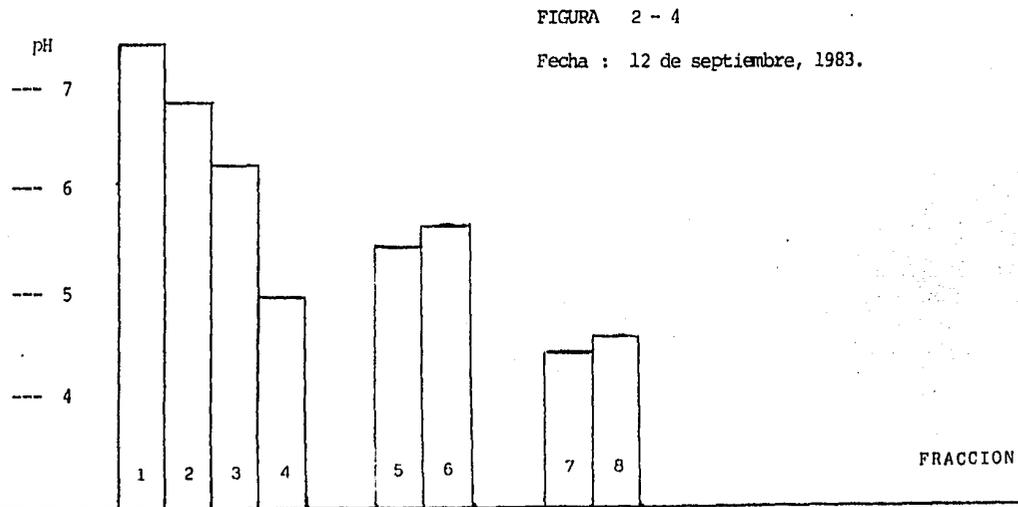
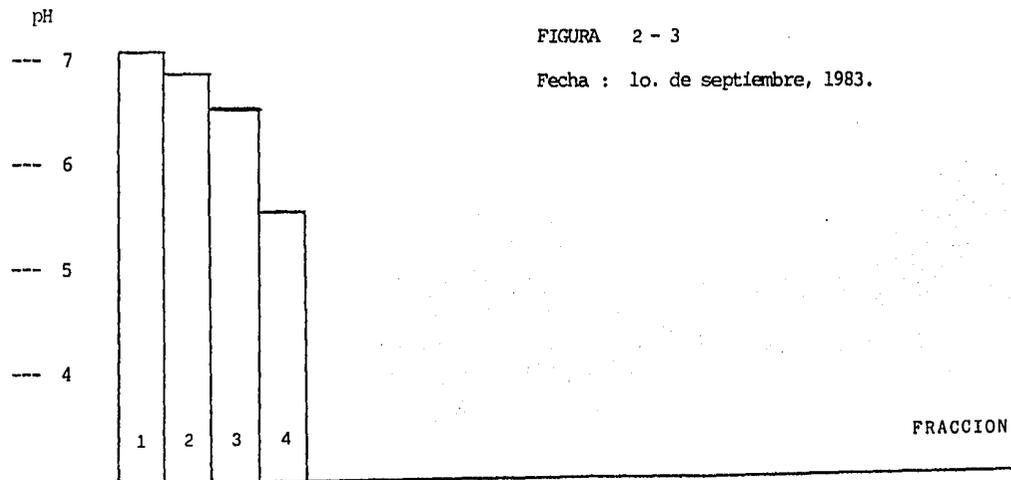
FIGURA 2 - 2

Fecha : 22 de agosto, 1983.

--- 7  
--- 6  
--- 5  
--- 4



FRACCION



### III. DISCUSION Y CONCLUSIONES.

En la Tabla 2.1 se presentan los valores de los promedios - ponderados del pH para todos los lugares muestreados, sin embargo, sólo se van a discutir los datos obtenidos para los lugares muestreados con regularidad, por presentar la cantidad suficiente de datos para hacer la estadística, estos lugares son: Lomas de Chapultepec y Rancho Viejo. Comparando los datos para ambos lugares tenemos:

Para la zona urbana (Lomas de Chapultepec), los valores - promedio de pH variaron de 5.07 para la primera fracción - de todos los eventos y de todos los meses a 4.67 para la quinta fracción, sin embargo el pH vuelve a subir para bajar nuevamente en la última fracción. Desafortunadamente hay - pocos datos de las últimas fracciones debido a que en 1983 hubo pocas lluvias lo suficientemente intensas para coleccionar muchas fracciones. No obstante, sí es posible de estos datos obtener razones bien definidas de esta variabilidad - de los datos de pH.

Los promedios de pH para las dos primeras fracciones en zona urbana son sensiblemente más elevados que para las siguientes fracciones (hasta la quinta fracción) como resultado final de la interacción entre aerosoles ácidos ( $H_2SO_4$ ) y partículas alcalinas de gran tamaño ( $CaCO_3$ ,  $Ca(HCO_3)_2$  etc) provenientes del suelo, según las reacciones presentadas en la Tabla 1-6

Estas partículas alcalinas como se mencionó previamente, son arrastradas por las primeras fracciones de lluvia (wash-out) neutralizando en parte el  $H_2SO_4$  o demás ácidos ya presentes en la lluvia. De aquí surge la siguiente información muy - importante: el hecho de que las dos primeras fracciones de

lluvia presentaron un pH superior a 5 no significa que en la mayoría de los casos (por aproximarse al pH de neutralidad de 5.6) sea resultado de lluvias con poca contaminación, sino que ese pH es el resultado final de la reacción de neutralización entre partículas provenientes del suelo y los aerosoles ácidos que pueden existir en grandes cantidades en las primeras fracciones, pero por otro lado los pH obtenidos en las fracciones sexta y séptima (5.41 y 5.17) sí son indicativos de lluvias bastante limpias, ya que durante las últimas fracciones debido a una dispersión de los contaminantes, lo cual se verificó visualmente al aumentar enormemente la visibilidad, la concentración de contaminantes incorporados a las nubes bajó drásticamente y por otro lado también la cantidad de partículas alcalinas en suspensión bajó de igual forma, por eso en este caso éstos pH sí son indicativos de ser los de lluvias muy limpias próximas al punto de neutralidad. Finalmente, en la octava fracción aunque sólo se colectó un evento de ocho fracciones, el pH volvió a disminuir, lo que en este caso indica que mientras seguía lloviendo la dispersión de contaminantes disminuyó y por eso aumentó la concentración de ácidos en la nube - disminuyendo el pH de la lluvia.

Al contrario, para una zona rural lejos de interferencias - próximas, el pH permanece con relativamente poca variación - durante las primeras fracciones hasta la cuarta fracción. - Esto es lógico, ya que a diferencia de la zona urbana, en una zona rural boscosa y húmeda la concentración de partículas alcalinas en el aire es mucho menor y por eso los ácidos ya presentes en la lluvia van a ser poco neutralizados y por eso desde la primera fracción el pH de la lluvia es muy ácido, indicando esto que para una zona así la contribución a la química de la precipitación por el proceso de wash-out es despreciable en comparación con el proceso de rain-out. En cambio para la zona urbana, el proceso de -

de wash-out influye profundamente sobre la química de la precipitación al igual que el proceso rain-out.

Lo mismo que para Rancho Viejo, aunque fuera en eventos individuales, se observó en el Nevado de Toluca, en el Ajusco y en las Lagunas de Zempoala.

El caso de Tlamacas es muy interesante debido a que por encontrarse viento arriba de la Ciudad de México, los pH ahí encontrados sí corresponden a los de una lluvia casi limpia. La ligerísima acidez que presentan (el pH más ácido siendo de 5.23) probablemente sea algo de contaminación que viene de la zona de Puebla.

Aquí se puede comprobar que según los vientos, aunque a su vez son originados por las condiciones meteorológicas en la escala micro, meso y sinóptica, que prevalecen en cada región la composición química de la lluvia varía, de aquí que en el Capítulo II se le diera importancia a los conceptos básicos de meteorología.

En las Figuras 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4 aparecen ejemplos de eventos individuales en zona urbana, en los cuales se aprecia perfectamente que el pH de las primeras fracciones está por arriba de 6 e incluso de 7, indicando esto una contribución tal de partículas del suelo capaz no sólo de neutralizar los ácidos sino de convertir a la lluvia en alcalina, en estos casos individuales puede apreciarse la verdadera variación del pH que puede haber entre unas fracciones y otras, pues en la Tabla 2.1 sólo se presenta un promedio de todos los casos individuales, suavizando así los cambios bruscos de pH de más de una unidad.

En el caso de la Figura 2.1 se observa una disminución de pH entre la primera y segunda fracción de más de 1.5 unidades de pH, las fracciones cuarta y quinta se colectaron varias horas después y en las cuales el pH siguió bajando (indicando una mayor concentración de ácidos en la lluvia).

En la Figura 2.2 el pH entre la primera y cuarta fracción disminuye casi 3 unidades, después de la quinta a la sexta fracción el pH sube hasta 5.5 indicando cómo ya se ha explicado una eficaz dispersión de contaminantes. En la séptima fracción el pH baja sólo ligeramente hasta alrededor de 5.35.

En la Figura 2.3 hay una disminución continua de pH entre la primera y cuarta fracción de más de 1.5 unidades.

El evento del día 12 de septiembre de 1983 (Figura 2.4) se presenta el caso más variable y que permite darse cuenta de cuánto pueden cambiar las condiciones de dispersión atmosféricas en un solo día y de su profunda influencia en la composición química de la lluvia. Como es ya usual, hay una disminución marcada de pH entre la primera y cuarta fracción de cerca de 2.5 unidades, en las fracciones quinta y sexta hay una gran difusión de contaminantes y el pH corresponde casi al de la neutralidad, después las fracciones séptima y octava son netamente ácidas.

Resumiendo en este evento se presentó lo siguiente:

- a) Las primeras tres fracciones fueron alcalinas, indicando una gran cantidad de partículas del suelo (gran contribución de wash-out). La cuarta fracción es ligeramente ácida indicando ya una gran disminución de dichas partículas. En estas fracciones la contribución por rain-out debió haber sido también considerable, ya que las nubes se formaron en un ambiente muy contaminado.

- b) Las fracciones quinta y sexta corresponden por su pH a lluvia limpia, indicando que debido a la gran dispersión la incorporación de contaminantes en las nubes - (rain-out) es mínima al igual que el proceso de wash-out).
- c) Las fracciones séptima y octava corresponden por su pH a lluvia ácida, indicando que las condiciones de dispersión cesaron y que al acumularse los contaminantes, éstos se incorporaban a las nubes y así la lluvia resultó ácida.

Hay que notar que salvo en la Figura 2.3 todos los demás- eventos colectados fueron en realidad varias lluvias dentro del mismo día, así de esta forma, como transcurrieron muchas horas entre la colección de la primera y última fracción, - hubo tiempo suficiente para que las condiciones de dispersión atmosférica cambiaran drásticamente.

Como conclusión final, se recomienda que para poder evaluar la importancia relativa de los procesos de incorporación de contaminantes al agua de lluvia (wash-out y rain-out), explicados ampliamente en el Capítulo I, es necesaria la colección de las muestras por fracciones. En cuanto mayor -- sea el número de muestras o fracciones colectadas en un --- evento (según las posibilidades del material y capacidad de análisis) mejor será la detección de cambios pequeños en las condiciones atmosféricas. Como regla general, en las zonas urbanas hay una gran contribución de los procesos rain-out y wash-out para las primeras fracciones, y para las últimas - fracciones el proceso de rain-out es el que predomina. Para una zona rural con características similares a la muestreada en este trabajo, el proceso de rain-out es el que predomina a lo largo de todas las fracciones.

Además, si se quiere encontrar una explicación detallada - del porqué de la variabilidad del pH y por ende de la composición química del agua de lluvia dentro de un mismo --

evento, es necesario contar con datos meteorológicos, horarios, de visibilidad, dirección y velocidad del viento, radiación solar y temperatura cuando menos, aparte de contar con datos de intensidad de lluvia (tasa de lluvia) de extrema importancia, ya que proporcionaría datos sobre la cantidad de agua de lluvia caída por minuto u hora.

En México, D.F., la formación de lluvia ácida se ve favorecida por las reacciones fotoquímicas de los contaminantes gaseosos atmosféricos que producen oxidantes fotoquímicos que favorecen la oxidación del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_4^{=}$ . por esta razón se incluyó en esta tesis lo esencial de estas reacciones - en la Sección 1.1.5 Por todo esto, para disminuir la contaminación en el agua de lluvia hay que disminuir las emisiones de hidrocarburos y de óxidos de nitrógeno, con la obvia consecuencia de mejorar la calidad del aire.

Un control más específico en cuanto se refiere a la acidez de la lluvia consiste en reducir las emisiones de  $\text{SO}_2$ , ya que con sólo esta acción se contribuiría en mucho en la reducción de dicha acidez, pues en el D.F. hay una gran emisión de  $\text{SO}_2$  como producto de la combustión de combustibles fósiles ricos en azufre los cuales son usados tanto en las plantas generadoras de energía como en los camiones diesel, los cuales existen en abundancia y con mal estado de ajuste de sus motores.

Así, al disminuir las emisiones de  $\text{SO}_2$ , habría en la atmósfera menor cantidad de este gas y por consecuencia una mayor cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  producido dentro de las nubes por oxidación del  $\text{SO}_2$ .

## B I B L I O G R A F I A

- 1.- KASINA, S., On precipitation acidity in southeastern Poland, Atmospheric Environment, 14, 1217-1221, (1980).
- 2.- BREZONIK, P.L., EDGERTON, E.S. y C.D. HENDRY, Acid precipitation and sulfate deposition in Florida, Science, 208, 1027-1029, (1980).
- 3.- GALLOWAY, J.N. y E.B. COWLING, The effects of precipitation on aquatic and terrestrial ecosystems: a proposed precipitation chemistry network, J.A.P.C.A., 28, 229-235, (1978).
- 4.- PERKINS, H.C., Air Pollution, Mc Graw Hill Book Company, (1974).
- 5.- McINTOSH, D.H. y A.S. THOM, Essentials of meteorology, Wykeham Publication (London) Ltd., (1969).
- 6.- LEHR, P.E., BURNETT, R.W. y H.S. ZIM, Meteorología, Golden Press, (1972).
- 7.- TANCK, H.J., Meteorología, Alianza Editorial, (1971).
- 8.- PETERSSEN, S., Introducción a la Meteorología, Espasa Calpe, S. A., 5a. Ed., (1976).
- 9.- WILLIAMSON, S.J., Fundamentals of air pollution, Addison Wesley Publishing Company, (1973).
- 10.- HALT, L.H., Environmental Pollution, Rinehart and Winston, 2nd. Ed., (1977).
- 11.- STOKER, H.S., Environmental Chemistry Air and Water - Pollution, Foresman and Company, 2nd. Ed., (1976).
- 12.- DUNN, G.E. y B.I. MILLER, Atlantic Hurricans, Louisiana State University Press, (1960).
- 13.- JAUREGUI, O.E., Las zonas climáticas de la Ciudad de México, Boletín del Instituto de Geografía U.N.A.M., 6, (1975).
- 14.- LEIGHTON, A.P., Photochemistry of Air Pollution, Academic Press Inc., (1961).

- 15.- HESKETH, H.E., Understanding and Controlling Air Pollution, Ann Arbor Science Publishers, 3rd. Ed., (1973).
- 16.- REYNOR, G.S. y J. V. HAYES, Variation in chemical wet deposition with meteorological conditions, Atmospheric Environment, 16, 1647-1656, (1982).
- 17.- GALLOWAY, J.N., LIKENS, G.E. y E.S. EDGERTON, Hydrogen ion speciation in the acid precipitation of the Northeastern United States, Water, Air and Soil Pollution, 6, 423-433, (1976).
- 18.- KOLTHOFF, I.M., SANDELL, E.B., MEEHAN, E.J. y S. BRUCKENSTEIN, Quantitative chemical analysis, The Macmillan Company, 4th. Ed., (1969).
- 19.- LAZRUS, A.L., HAAGENSON, P.L., KOK, G.L., HUEBERT, B. J., KREIZBERG, C.W., LIKENS, G.E., MOHNEN, V.A., WILSON, W.E. y J.W. WINCHESTER, Acidity in air and water in a case of warm frontal precipitation, Atmospheric Environment, 17, 581-591, (1983).
- 20.- DAWSON, G.A., Ionic composition of rain during sixteen convective showers, Atmospheric Environment, 12, 1991-1999, (1977).
- 21.- MARSH, A.R.W., Sulfur and nitrogen contributions to the acidity of rain, Atmospheric Environment, 12, 401-406, (1977).
- 22.- COOPER, H.B.H. Jr., LOPEZ, J.A. y J.M. DEMO, Chemical composition of acid precipitation in Central Texas, Water, Air and Soil Pollution, 6, 351-359, (1976).
- 23.- FENNELLY, P.F., Primary and Secondary Particulates as Pollutants, A Literature Review, J.A.P. C.A., 25, 7, (1975).
- 24.- WILSON, Wm. E., LEVY, A. Jr. y D.G. WIMMER, A study of sulfur dioxide in photochemical smog II. Effect of sulfur dioxide on oxidant formation in photochemical smog, J.A.P. C.A., 22, 1, (1972).
- 25.- LIKENS, G.E., Acid Precipitation, Chemical and Engineering News, 54, November 22, (1976).

- 26.- GALLOWAY, J.N. y G.E. LIKENS, Calibration of collection procedures for the determination of precipitation chemistry, Water, Air and Soil Pollution, 6, 241-258, (1976).
- 27.- GALLOWAY, J.N., The collection of precipitation for chemical analysis, Tellus, 30, 71-82, (1978).

ALGUNAS TECNICAS PARA ANALIZAR COMPUESTOS QUIMICOS EN  
AIRE Y AGUA

- BARTON, C.S. y H.G. McADIE, Preparation of glass fiber - filters for sulfuric acid aerosol collection, Environmental Science and Technology, 4, 9, 769-770, (1970).
- BENARIE, M. y A. NONAT, Traitement préliminaire des filtres en fibre de verre utilisés pour le prélèvement et le dosage de l'aérosol d'acide sulfurique de l'atmosphère, Atmospheric Environment, 6, 45-46, (1972).
- OKITA, T., MORIMOTO, Sh., IZAMA, M. y Sh KONNO, Measurement of gaseous and particulate nitrates in the atmosphere, Atmospheric Environment, 10, 1085-1089, (1976).
- TANNER, R.L., CEDERWALL, R., GARBER, R., LEAHY, D., MARLOW, W., MEYERS, R., PHILLIPS, M. y L. NEWMAN, - Separation and analysis of aerosol sulfate - species at ambient concentrations, Atmospheric Environment, 11, 955-966, (1977).

Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association, 14th. Ed.

MECANISMOS DE LAVADO ATMOSFERICO. QUIMICA DE LA LLUVIA  
ACIDA

- GARLAND, J.A., Dry and wet removal of sulphur from the - atmosphere, Atmospheric Environment, 12, 349-362, (1978).
- HALES, J.M., Wet removal of sulfur compounds from the atmosphere, Atmospheric Environment, 12, 389-399, (1978).
- HEGG, D.A. y P.V. HOBBS, Measurements of sulfate production in natural clouds, Atmospheric Environment, 16, 2663-2668, (1982).

HIDY, G.M. y D.A. HANSEN, Review of questions regarding rain acidity data, Atmospheric Environment, 16, 2107-2126, (1982).

STENSLAND, G.J. y R.G. SEMMONIN, Another interpretation of the pH trend in the United States, Bulletin American Meteorological Society, 63, 11, (1982).

SCOTT, B.C., Parameterization of sulfate removal by precipitation, Journal of Applied Meteorology, 17, 1375-1389, (1978).