

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Características y tendencias de la composición química de la lluvia en
la zona metropolitana de la ciudad de México de 1994 al 2000

Tesis que para obtener
el título de Químico, presenta:

Alfredo Antelmo Flores Sánchez

Director de tesis
Dra. Rocío García Martínez

10 de noviembre de 2009





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Agradecimientos

A la memoria de mi abuelo Alfredo, por ser padre, amigo y ejemplo.

A la UNAM y a la facultad de Química por darme la oportunidad de pertenecer a su comunidad y por mi formación académica.

A la Dra. Rocío García Martínez por todo el apoyo y su valiosa asesoría para realizar esta tesis y por su gran calidad humana.

A mi familia por todo su apoyo y cariño: en especial a mi abuela Alicia por su sacrificio y dedicación a la familia, a mi madre Ana Lilia por ser el principio de todo lo que soy, a mi hermano Ivan por mostrarme el mundo y como hacerle frente, y a mis tíos Leopoldo y Rebeca por toda la ayuda que me han brindado.

Al Centro de Ciencias de la Atmosfera por permitirme el uso de sus instalaciones y material bibliográfico.

A los miembros del H. Jurado por las correcciones y sus comentarios sobre este trabajo.

A mis amigos (ustedes saben quienes son) por estar conmigo durante los altibajos de la vida académica.

A Raúl Zamora Márquez por su ayuda en el diseño editorial de esta tesis.

ÍNDICE GENERAL

I. Antecedentes	5
I.1. Objetivos	6
II. Consideraciones Geográficas	7
II.1. El clima en la ciudad de México	7
II.2. El régimen pluvial	11
II.3. El régimen hidrológico de la cuenca de México	14
II.4. El agua subterránea	15
II.4.1. Principales efectos del desequilibrio hidrológico	16
II.5. Cambios en el uso de suelo	17
II.6. Crecimiento Poblacional	20
II.7. Efectos de las condiciones climáticas	21
III. Fuentes de Contaminación de la precipitación pluvial	23
III.1. Contaminación Atmosférica en la ZMCM	23
III.2. Compuestos orgánicos contaminantes de la atmósfera	25
III.2.1. Reacciones de formación de carbonilos	26
III.2.2. Concentración de las sustancias reactivas en la troposfera	27
III.3. Precipitación ácida	30
III.4. Composición Química de la Precipitación Pluvial	35
IV. Técnicas de análisis para el estudio de la composición química de la precipitación pluvial	41
IV.1. Espectroscopía de Absorción Atómica	41

IV.1.1. Horno de grafito	44
IV.2. Espectroscopia de Fluorescencia Atómica	46
IV.3. Espectrometría de Masa por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)	47
IV.4. Cromatografía de Líquidos	48
IV.4.1. Cromatografía de adsorción	52
IV.4.2. Cromatografía de partición líquido-líquido	52
IV.4.3. Cromatografía en fase químicamente unida	52
IV.4.4. Cromatografía de intercambio iónico	53
IV.4.5. Cromatografía de exclusión	54
IV.5. Conductimetría	55
V. Datos Meteorológicos	57
V.1. Mecanismos de formación de nubes y lluvia	57
V.2. Procesos de remoción de aerosoles en la atmósfera	61
V.3. Modelo MM5 para pronósticos climáticos	62
VI. Resultados del Análisis de Lluvia	67
VI.1. Distribución espacial de los componentes iónicos	71
VII. Conclusiones	81
VIII. Referencias	83

INTRODUCCIÓN

La composición química de del agua de lluvia ha recibido considerable atención durante los últimos veinte años por sus efectos potenciales, particularmente en áreas con altos niveles de contaminación atmosférica donde su estudio representa una tarea necesaria dentro de las actividades de evaluación de calidad del aire. En la actualidad, se piensa, cada vez con mayor frecuencia que el deterioro de los ecosistemas terrestres y acuáticos en zonas contaminadas, se debe a una combinación de los altos niveles de contaminación en el aire y en la precipitación pluvial (Nriagu J.O. y Pacyna, 1988)

El estudio de la composición química de la precipitación pluvial es necesario para comprender como se incorporan los contaminantes del aire a esta. En las áreas urbanas el agua de lluvia es influenciada por fuentes naturales y antropogénicas: polvos y partículas provenientes de suelos erosionados, de campos de cultivo barbechados, de áreas no pavimentadas y carentes de vegetación, así como la emisión de contaminantes asociados con la quema de combustibles fósiles que consumen los vehículos automotores, las industrias, los comercios y servicios, estos contaminantes originan la formación de compuestos que contribuyen a modificar significativamente la composición natural del agua de lluvia.

En las grandes urbes, la industrialización y el crecimiento poblacional tienen efectos adversos sobre la composición química de la precipitación pluvial, de modo que el estudio de la química de la lluvia en zonas contaminadas, es una herramienta útil para estimar el grado de deterioro existente en una región determinada. Sin embargo para poder determinar el impacto de fuentes antropogénicas y naturales sobre la composición química del agua de

lluvia en una región específica, es necesario conocer las características de la precipitación en estos sitios. Así mismo, con la ayuda de parámetros meteorológicos, el estudio de la composición química de la precipitación en áreas urbanas, rurales y remotas permite la identificación de importantes fuentes de contaminación y un entendimiento de los procesos de transformación química, transporte, advección, sedimentación etc.

Por lo regular, las partículas solubles en un metro cúbico de aire pueden estar condensadas en un mililitro o menos de agua de lluvia durante las etapas de formación de una nube orográfica. El estudio de la química del agua de lluvia nos da una oportunidad de investigar el origen de las masas de aire ya que representa los productos finales de los procesos que dan como resultado la condensación de los contaminantes del aire en pequeñas cantidades de muestras acuosas.

En México, la contaminación atmosférica es un problema agudo y complejo que ha crecido considerablemente en los últimos cincuenta años, especialmente en la ciudad de México, donde se conocen sus altos índices de contaminación, por lo tanto, resulta necesario estudiar como la contaminación atmosférica afecta la composición química de la precipitación pluvial. Las características geográficas y climáticas de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) se consideran como unos de los principales factores que condicionan la acumulación o dispersión de los contaminantes, generados fundamentalmente por procesos antropogénicos.

En la ZMCM se han realizado diversos estudios relacionados con la composición química del agua de lluvia, los trabajos contemplan, entre otras cosas, el estudio de las modificaciones creadas por el clima por efecto de la urbanización.

Una cantidad cada vez mayor de la población vive en áreas urbanas, por lo que la presencia de nuevos edificios modifica la circulación del aire,

reduciendo la velocidad del viento en la superficie, lo que incrementa la presencia y permanencia de partículas en zonas urbanas.

I. ANTECEDENTES

Se han hecho diversos estudios sobre la composición química de la precipitación pluvial en periodos temporales extensos, esto para detectar las modificaciones en la naturaleza química de la lluvia debidas al aumento de las actividades humanas, dichos estudios se han realizado en muchos países por más de treinta años, su importancia radica en las emisiones antropogénicas a la atmósfera que se están incrementando continuamente.

La precipitación tiene propiedades únicas de “lavado atmosférico” que la hace un indicador útil de los niveles de contaminación ambiental.

Herut *et al.* (2000) realizaron análisis en muestras de lluvia colectadas durante cinco temporadas invernales y estudiaron la variación de la química de la lluvia en relación con las fuentes naturales y antropogénicas y el transporte de los contaminantes. Civerolo y Rao (2001) reportaron un análisis en espacio tiempo de la concentración de sulfatos en la precipitación por el territorio de Estados Unidos.

Otros estudios en tendencias temporales en la composición química de la lluvia que se han realizado son: Dillon *et al.* (1998), que reporto una tendencia durante diez años para las concentraciones de sulfatos, nitratos y pH en Ontario Central. Fay *et al.* Publicaron observaciones y modelaron tendencias para los sulfatos y nitratos en el agua de lluvia en el este de Norteamérica.

Para el caso de la ciudad de México, se cuenta los estudios publicados por A.P. Baez *et al.* (1997 y 2006), en los cuales se realiza un análisis de tendencia en la composición química de la lluvia y simultáneamente con una zona rural en el Estado de México (Rancho Viejo).

I.1. Objetivos

1. Analizar las fuentes antropogénicas y naturales de contaminantes que contribuyen a modificar la composición del agua de lluvia en la ZMCM
2. Analizar las condiciones geográficas y demográficas de la ZMCM y sus efectos en la contaminación atmosférica
3. Examinar la variabilidad en la composición química de la lluvia en la ZMCM en un espacio temporal de seis años (1996 – 2000) y su relación con las emisiones antropogénicas a la atmósfera

II. CONSIDERACIONES GEOGRÁFICAS DE LA CIUDAD DE MÉXICO

II.1. El clima en la ciudad de México

El clima en la cuenca de México es tropical (por su régimen de lluvias) atemperado por la altitud a la que se ubica en el centro del país. De acuerdo a una clasificación climática universal es templado en su porción centro y sur, y seco tipo estepa en la parte norte y oriente, donde las lluvias son escasas.

La ZMCM se localiza a una altitud promedio de 2240 msnm a 19° 26' 13" latitud norte y 99° 11' longitud oeste. Su extensión es de más de 2000 km² y se encuentra rodeada de complejos montañosos de origen volcánico; al sureste los volcanes Popocatepetl e Iztaccihuatl, al oeste se encuentra el valle de Toluca, sus cimas más elevadas sobrepasan los 5000 m; al sur por las serranías del Ajusco y Chichinautzin, que superan los 3000 m.

La ZMCM se caracteriza por un clima tropical de altura, que se asemeja a los templados por sus valores de temperatura media anual, pero también se parece a los climas marítimos tropicales al no presentar un claro contraste térmico estacional. Por otro lado, una amplia variedad de uso de suelo, que va desde el tipo urbano, al bosque de coníferas y al de cubierta de hielo en la montaña (Jáuregui, 2000), actúan como moduladores de circulación atmosférica local.

Otra zona semiárida de la cuenca se encuentra enclavada en la porción centro-oriente de la ciudad donde la lluvia anual varía entre 400 y 550 mm mientras que la temperatura anual oscila entre 15 y 17 °C. Esta relativa aridez se explica por la subsidencia del aire en el centro de la cuenca durante

el día, originada por el desplazamiento del aire superficial en dirección cuesta arriba de las montañas (vientos de valle), por tanto, durante la estación lluviosa, las nubes convectivas que se forman en el centro de la cuenca se ven parcialmente frenadas en su desarrollo vertical y, por tanto, un menor número de esas nubes se llega a precipitar ahí. La humedad relativa del aire va de 45 a 55 % en la temporada seca hasta valores de 75 a 80 % en el periodo húmedo, los promedios anuales de evaporación van de 1400 a 2000 mm/año aunque en la zona montañosa se registran valores menores de 1000 mm. En los años de lluvias escasas en la cuenca se acentúa la sequedad o aridez de esta parte enclavada en la ciudad, generándose entonces una mayor incidencia de las tolvaneras. Las lluvias son abundantes en el piemonte por el levantamiento orográfico, aumentando a un máximo en el parteaguas de las montañas al oeste, sur y sureste, donde caen entre 700 y 1200 mm de lluvia al año en promedio. En el centro de la cuenca y hacia el noroeste, las precipitaciones son deficitarias y más variables. El proceso acelerado de urbanización que se ha observado en la ciudad capital ha inducido un aumento en la frecuencia de aguaceros intensos.

El régimen térmico se encuentra, en general, definido por unos 15 o 16 °C de temperatura media anual en la planicie de la cuenca y el piemonte, y de fresco a frío (12 a 14 °C) en las montañas cerca del parteaguas. Las temperaturas mínimas en el mes más frío (enero) bajan en promedio a cerca de cero grados (fuera de los centros urbanos), sobre todo en las llanuras semiáridas del norte, en la ZMCM, sin embargo estas son considerablemente más elevadas, debido a la urbanización. A este fenómeno, que consiste en la presencia de aire más tibio posado sobre las ciudades, se le denomina isla de calor. En cuanto a las temperaturas máximas, los sitios más calurosos se ubican en tanto en la ciudad como en el centro y norte de de la cuenca, donde la alta insolación con cielos despejados eleva las temperaturas (en abril o mayo) a unos 29 °C en promedio encontrándose las máximas más

bajas en las inmediaciones del parteaguas de las montañas que limitan a la cuenca por la parte sur.

La circulación del aire en un valle es la impuesta por los contrastes térmicos que se originan durante el día por el asoleamiento diferencial entre las laderas y la planicie, lo que resulta en vientos que van hacia el perímetro del valle (vientos del valle), mientras que por la noche el flujo del aire es opuesto; es decir el aire frío de las partes altas de la ladera que bordean el valle bajan por la gravedad hacia el fondo de la planicie. Este vaivén se ve perturbado por las corrientes atmosféricas de escala regional que visitan la ZMCM durante el periodo de secas (noviembre a abril) predominan los vientos secos del oeste, que a su paso levantan con frecuencia nubes de polvo, tanto en la cuenca como en las laderas de las montañas del sur, donde los bosques están siendo sustituidos por una creciente urbanización. En el resto del año predominan los llamados alisios húmedos que acarrearán lluvias a la cuenca. La interacción de los vientos locales (de valle y de montaña) con los vientos regionales determina la dirección y fuerza de los vientos observados. En el periodo de secas, los vientos pueden soplar tanto del norte como del este, sur y noreste, mientras que en los meses de lluvia predominan del norte y noreste en el ámbito de la ciudad, en ocasiones, con la llegada de una masa de aire polar a la cuenca en el periodo invernal o cuando se abaten sobre la ciudad nubes de tormenta (cumulonimbos), propias de la época de lluvias, se presentan los vendavales o vientos arrachados de máxima intensidad, las intensidades son, en general, superiores a 40 km/h y pueden ocurrir en cualquier época del año, aunque aparentemente los meses más ventosos son los de marzo a mayo.

Es claro que los cambios climáticos a escala planetaria inducen modificaciones en el clima a escala regional. Dichos cambios a escala global repercuten con frecuencia en el México central en forma de lluvias escasas o sequías (y ondas de calor), e inviernos más severos y prolongados. Aunque

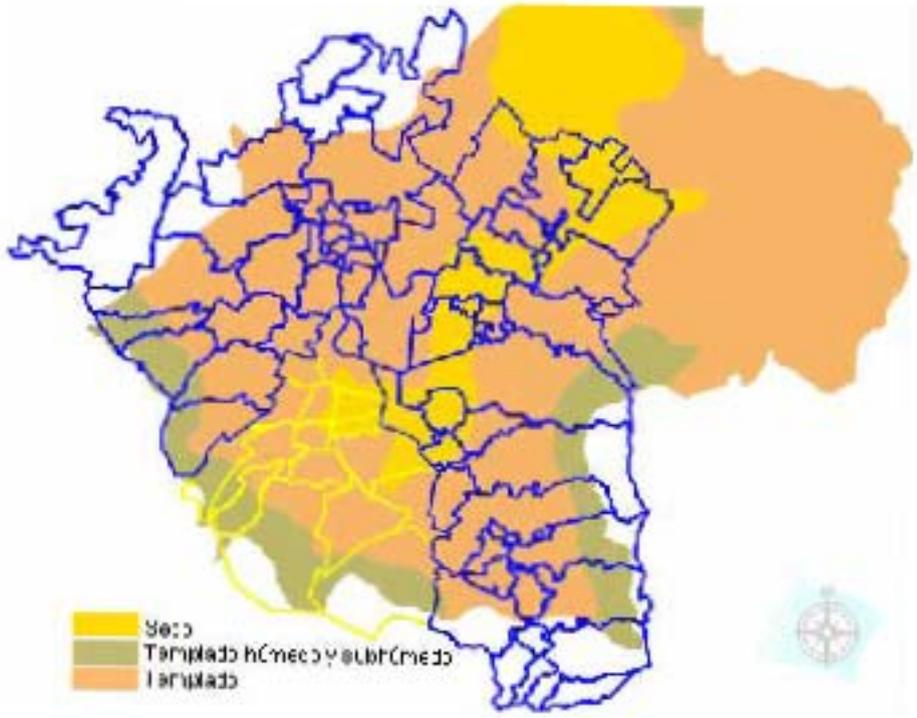


Figura II.1: Zonas climáticas del Valle de México

los cambios climáticos a escala global tienen diversos periodos de duración en el transcurso de su presencia, en la escala regional se puede presentar una mayor variabilidad, tanto en las lluvias como en las temperaturas. En los últimos años las condiciones meteorológicas y climáticas del Valle de México han cambiado, provocando que casi no se distingan los cambios estacionales, aun así se puede reconocer una estación húmeda (lluvias) y una estación seca que se caracteriza por presentar contenidos de humedad baja; sin embargo, las variaciones de temperatura de hasta 15°C que se presentan en esta última estación, permiten dividirla en dos estaciones: Seca-Caliente y Seca-Fría. La primera comprende de marzo a mayo y la segunda de noviembre a febrero.

II.2. El régimen pluvial

La Zona Intertropical de Convergencia (ZIC) consiste en una zona de baja presión permanente que marca el ecuador meteorológico. En esta zona los vientos del este (alisios) convergen y producen convección, nubosidad y precipitación abundante,

La máxima actividad convectiva en la ZIC se presenta durante el verano en el Hemisferio Norte, alrededor de los 10° N. Durante los meses de invierno la precipitación muestra un máximo en el océano Pacífico del este, mientras que la mayor parte de México y Centro América registra pocas lluvias. Al comenzar primavera (abril y mayo) se establece la temporada de lluvias en Centro América y el sur de México, durante el verano (junio, julio agosto y septiembre) el periodo de lluvias queda establecido en la mayor parte de la región.

Los principales sistemas convectivos sobre la región corresponden a la ZIC sobre el Pacífico del este, la zona del monzón Mexicano sobre el noroeste del país y sudoeste de Estados Unidos, así como a los centros de gran actividad convectiva sobre el Caribe. Vista a detalle, la temporada de lluvia evoluciona de la siguiente forma: En mayo, se establece la temporada de lluvias sobre Centro América y el sur de México, debido al aumento de actividad convectiva asociado a la migración de la ZIC hacia el norte. En junio la lluvia se extiende hacia el oeste del país y sobre la vertiente del Golfo. En los meses de julio y agosto resalta la presencia del monzón en el noroeste mexicano y sudoeste de Estados Unidos. La precipitación comienza a decrecer en septiembre, tendencia que continua hasta diciembre. En los meses de enero y febrero la precipitación es mínima sobre Norte América, salvo en la costa del Golfo de México y el sur de Estados Unidos, cuyo origen está asociado al paso de frentes.

La temporada de lluvias al sur del país, coincide con la llegada de los vientos alisios, de los cuales se refleja un viento dominante del sureste (SE), que puede tomarse, en algunas ocasiones, del noreste (NE). La estación húmeda se mantiene, por lo regular, invariable con el tiempo los días comprendidos entre mayo y octubre. La zona norte semiárida de la cuenca cuenta con un menor número de días lluviosos, mientras que las partes montañosas del oriente y sur-poniente son aquellas con más días de con presencia de precipitación (más de 100 días). La zona norte de la capital registra un menor número de días con lluvia debido a la sombra pluviométrica de la Serranía de Guadalupe, la cual desalienta la precipitación del lado de sotavento (sur) de esta. Habitualmente los niveles más altos de precipitación pluvial se registran en las zonas montañosas y los más bajos en el noroeste: mientras que la humedad relativa es más alta las áreas periféricas, principalmente en aquellas en las que se conservan áreas lacustres.

La ciudad intensifica las nubes de lluvia, por lo que se registran más descargas eléctricas en la ZMCM en comparación con las aéreas rurales circundantes, durante la estación de lluvia. Las nubes que generan las tempestades eléctricas son nubes de gran desarrollo vertical. Las tormentas eléctricas son señal de una fuerte actividad convectiva (es decir, formada de corrientes ascendentes y descendentes dentro de la nube) que da origen a fuertes granizadas. La precipitación de la lluvia con granizo es más frecuente e intensa hacia el poniente de la ciudad y en el piemonte, donde se impulsa a las nubes a desarrollarse aun más al subir por la pendiente de las montañas, formando una especie de “corredor de granizo” que va desde las cuestas del Ajusco hacia Álvaro Obregón, Tacubaya, Naucalpan y Tlalnepantla, registrándose ahí, en promedio, de seis a veinte granizadas por año. Hacia el oriente de la capital, este fenómeno, aunque menos frecuente (menos de tres veces por año) es igualmente intenso.

En los meses invernales, el corrimiento de la ZIC hacia el sur, provoca condiciones de sequía, reflejo también de la presencia de los vientos del oeste que dominan en esta época del año; por otra parte, las entradas de aire polar de este periodo abaten la temperatura y provocan entre el 4 y 5% del total de la lluvia total que se recibe al año.

Las lluvias son principalmente de tipo orográfico (debido al relieve abrupto del terreno), convectivo y frontal, los dos primeros tipos se combinan principalmente en el verano en tanto que el tercero es característico del invierno.

El crecimiento tan acelerado de la zona urbana, crecimiento que se ha dado principalmente en el sur y el oeste (zonas montañosas), tanto en extensión como en población, ha suscitado una serie de alteraciones físicas que repercuten en la precipitación pluvial; el crecimiento de la ciudad genera un aumento local de temperatura, así las masas de aire húmedo al invadir estas zonas, en efecto conjunto con la orografía y la inestabilidad que va adquiriendo, producen precipitaciones intensas, además la capa de "smog" que envuelve a la ciudad influye en la precipitación porque las partículas de humo y polvo forman núcleos higroscópicos que provocan mayor condensación, como se explicara más adelante. En general la precipitación pluvial se ha incrementado, en particular la de origen convectivo durante la temporada húmeda, originando aguaceros torrenciales intensos.

Cuando ocurre la condensación del vapor de agua cerca del suelo, usualmente por enfriamiento del aire en noches despejadas, se deposita el rocío sobre pastos y arbustos, mientras que si la capa de aire húmedo es más profunda, se presenta niebla baja matutina, reduciéndose la visibilidad. En general, las nieblas ocurren por el escurrimiento del aire frío nocturno (que es más pesado) hacia las partes más bajas de la ZMCM

Durante la estación húmeda, las gotas de lluvia acarrearán en su caída una porción considerable de las partículas suspendidas, por lo que la calidad

del aire mejora considerablemente debido a este efecto de “lavado”, por otra parte, conviene hacer notar, que si bien la calidad del aire mejora por acción de la lluvia, la atmósfera de la ciudad se mantiene turbia debido a las partículas higroscópicas que quedan suspendidas en el aire.

II.3. El régimen hidrológico de la cuenca de México

La cuenca de México, se origina por medio del intenso vulcanismo que se realiza en varias etapas, que culminan con el cierre de la misma. Al finalizar la etapa de construcción de la cuenca de México, donde los procesos de sedimentación fueron aéreos y aluviales, al cierre de la misma aparecen otra serie de fenómenos sedimentológicos y geomorfológicos en donde ahora predominan la sedimentación lacustre, fluvial y aluvial, definiéndose dos áreas, lacustre y abanico aluvial, además de una zona de transición lacustre-aluvial.

La acumulación de agua debió efectuarse sobre las rocas basálticas porosas, surgidas durante el cuaternario, en los depósitos arenáceos acumulados por acarreos fluviales y aluviales, y finalmente en los sedimentos arcillosos expandibles que por su baja permeabilidad permiten la formación de cuerpos de agua en su superficie.

Después de la conquista se establece un fuerte desequilibrio por sobreexplotación de los manantiales y el establecimiento de pozos artesianos. En épocas más recientes y para evitar las inundaciones en la ciudad, se realiza el Tajo de Nochistongo y el de Tequisquiác, incrementándose aún más el desequilibrio hidráulico. Para 1930, se explotan una gran cantidad de pozos dentro de la ciudad, empezando a secar gran parte del subsuelo; para 1956, se explotan los acuíferos de los valles fluviales sepultados, extrayéndose 3.8 m³/seg a los pies del cerro de Chiconautla (NO de la Sierra de Guadalupe); en 1958 se inicia la extracción de 0.6 m³/seg del Peñón del Marqués y en

1958 la explotación se extiende al área de Xochimilco surtiendo de agua a la capital con un caudal de $6.5 \text{ m}^3/\text{seg}$.

Los ríos de la Cuenca de México se encuentran situados en la parte oriental (Sierra Nevada) y en la parte occidental (Sierra de las Cruces) casi todos sujetos a un régimen estacional y solo un 32 % sujeto a escurrimientos perennes, básicamente debido a las descargas residuales tanto municipales como industriales.

En la parte oriente los ríos de la Compañía y Churubusco tienen un flujo constante, en el primer caso, producto de las industrias, así como de los desechos de aguas negras provenientes de los poblados adyacentes; en el segundo caso conduce principalmente aguas residuales de uso doméstico. Ambos ríos llevan sus aguas al Lago de Texcoco, lugar donde se acumulan una gran cantidad de sulfatos y cloruros, además de materia orgánica, detergentes y metales pesados.

En la zona occidental los ríos Tlalnepantla, de los Remedios y Cuautitlán transportan los desechos del complejo industrial que se haya en la cuenca, además de la descarga de agua proveniente del uso doméstico, originadas en los centros de desarrollo urbano; estos tres ríos son los de un alto nivel de contaminación, en conjunto llegan a desaguar $80 \text{ m}^3/\text{seg}$ en el cauce del Gran Canal. Parte de las descargas de agua residual de la cuenca, después de ser sometidas a tratamientos primarios y secundarios, se emplean para regadío de parques y jardines.

II.4. El agua subterránea

Los acuíferos se alimentan recibiendo infiltraciones de acuíferos vecinos o bien por infiltraciones de agua de lluvia, de los ríos o de los lagos. Estos acuíferos pueden descargar a la superficie o bien devolverlos a la atmósfera

por evaporación o transpiración de las plantas. Cuando la alimentación supera a la descarga, aumentan el volumen de agua almacenado y las descargas naturales, en caso contrario, descienden los niveles y las descargas de agua. Estos procesos pueden ser modificados por el hombre mediante infiltraciones o bien descargas artificiales, o por el cambio de las condiciones ecológicas.

La media de precipitación anual para toda la cuenca es de 750 mm y la recarga natural de estos acuíferos del orden de 8.5 a 9 % del volumen de lluvia; este último dato toma en consideración las características físicas de las diferentes formaciones que van de 40 % en los basaltos permeables hasta prácticamente cero en las arcillas impermeables.

Al descender los niveles de agua subterránea, hay una redistribución de cargas en las formaciones, comprimiéndose dichas formaciones, dando lugar a fenómenos de contracción del subsuelo (hundimiento de la Ciudad de México), agrietamiento del terreno, que cuando se produce en forma brusca, produce pequeños sismos por el rápido asentamiento del terreno y en algunos casos se observan intrusiones salinas.

II.4.1. Principales efectos del desequilibrio hidrológico

- Erosión hídrica y eólica de grandes áreas de terrenos agrícolas y forestales
- El arrastre de azolves en suspensión propiciando la destrucción de cauces, lagos, presas de almacenamiento, alcantarillas y otras obras hidráulicas.
- Disminución de áreas de infiltración que repercute en la capacidad de recarga de los acuíferos
- Mayor incidencia de inundaciones en sitios muy localizados
- Mayor frecuencia de fuertes tolvaneras en la época de menor o nula precipitación, por la carencia o disminución de la cubierta vegetal
- Disminución de las áreas productivas en aproximadamente 18 a 20 %

- Hundimiento de la Ciudad de México
- Carencia de agua
- Mayor reflectancia de la radiación de calor sobre todo en el área urbana
- Cambio en el clima: los cambios más notables son una mayor estabilidad en el clima de tipo seco cálido y la aparición de manchas con alto contenido de calor

II.5. Cambios en el uso de suelo

El crecimiento desmesurado de la ZMCM ha producido cambios sustanciales en la superficie que ocupa y en las propiedades de la atmósfera que la rodea y su entorno. Involucra la transformación de las características radiativas térmicas de humedad y aerodinámicas de la atmósfera, afectando principalmente a los regímenes de radiación solar e hidrológico. El continuo incremento de la contaminación del aire afecta la transferencia de radiación y proporciona, por medio de las partículas de origen antropogénico, núcleos extra de condensación, alrededor de los cuales puede incrementarse la formación de nubes y ocasionalmente producir aguaceros intensos. Por otra parte, la densa urbanización produce un mayor almacenamiento de calor, además en su superficie el agua no puede drenarse naturalmente; mientras que la reducción de los espacios entre las edificaciones atrapa a la radiación y estanca al aire circulante, además una cantidad cada vez mayor de la población vive en áreas urbanas, por lo que la presencia de nuevos edificios modifica la circulación del aire, reduciendo la velocidad del viento en la superficie, lo que incrementa la presencia y permanencia de partículas suspendidas en zonas urbanas.

El crecimiento desordenado de la ZMCM en zonas no aptas para el desarrollo urbano o con posibilidad agrícola y forestal, ha generado en el área

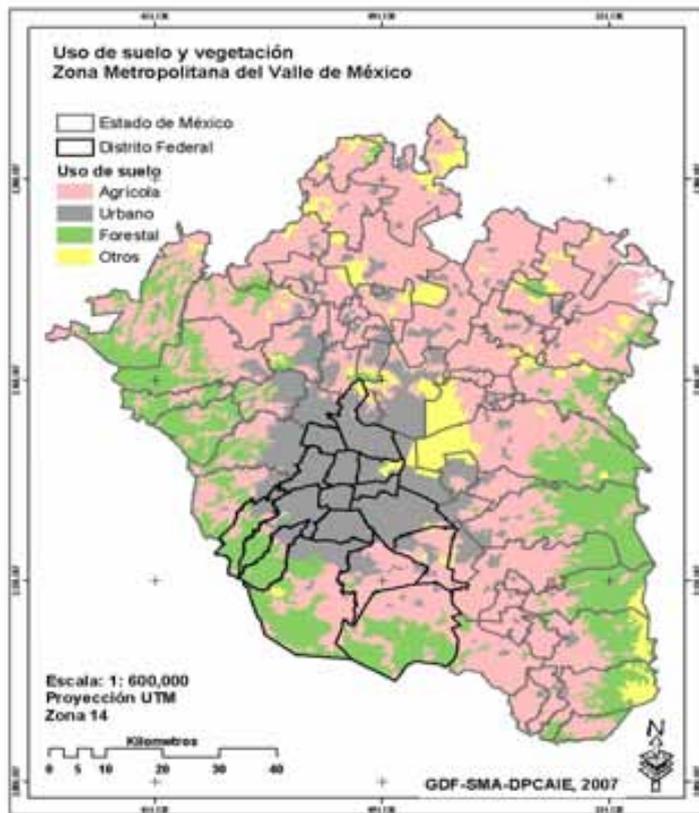


Figura II.2: Uso de suelo (SMA, 2007)

urbana serías incongruencias en el uso y aprovechamiento del suelo, así como el desequilibrio existente entre los espacios verdes y las zonas construidas.

En la ZMCM, gran parte de los espacios abiertos destinados para áreas verdes se encuentran en un avanzado proceso de deterioro debido principalmente a los inadecuados sistemas de conservación, la falta de árboles y plantas idóneas para sobrevivir en épocas de estiaje y bajo condiciones críticas de contaminación ambiental, sistemas deficientes de control fitosanitario y

a la gran población que hace uso indebido de ellas, provocando que estos espacios no proporcionen los beneficios de recreación y salud adecuados.

Los usos del suelo que predominan en la ZMCM, se pueden clasificar en: bosques, pastizales, matorrales, agricultura y zona urbana. En particular, con respecto a la agricultura, las tierras de temporal son las que ocupan mayor superficie y se localizan desde las llanuras hasta las altas sierras.

El Suelo de Conservación Ecológica del Distrito Federal está definido y caracterizado en el Programa General de Desarrollo Urbano y los Programas Delegacionales; la Declaratoria determina la línea limítrofe entre el área de desarrollo urbano y el área de conservación ecológica, el destino de su zona de protección y los usos y destinos para el área de conservación ecológica y para los poblados del Distrito Federal. De acuerdo con éstos, cubre una superficie de 88,442 hectáreas. (INEGI, 2002).

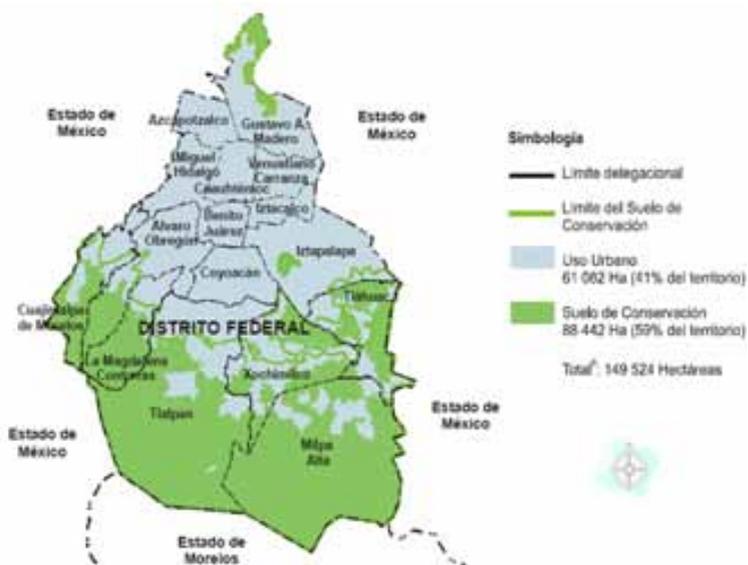


Figura II.3: Uso de suelo en el D. F. (SMA, 2006)

La superficie del suelo de conservación constituye poco más del 59 % de la superficie total del Distrito Federal, limitando al norte, este y oeste con el Estado de México y al sur con Morelos. Lo compone principalmente el área rural del Distrito Federal en su región sur y surponiente; se localiza en las delegaciones de Álvaro Obregón, Cuajimalpa, Iztapalapa, Magdalena Contreras, Milpa Alta, Tláhuac, Tlalpan y Xochimilco, así como una pequeña área al norte de la Ciudad de México en la delegación Gustavo A. Madero.

II.6. Crecimiento Poblacional

Se considera que el aumento de ciudades y el incontenible desarrollo de la urbanización obedecen, en primer lugar, al crecimiento poblacional, siendo éste el factor más determinante de la contaminación. El crecimiento urbano en la ZMCM está provocando un deterioro ecológico más rápido del medio ambiente que en todo el pasado y puede originar un daño irreversible; además no se debe olvidar el deterioro social que lo acompaña.

Algunos de los problemas de la ZMCM que se han agudizado debido al crecimiento de la población son principalmente la escasez de agua y de espacio; con la consecuente reducción de de las áreas lacustres para aumentar el suministro de zonas habitacionales, la destrucción de gran cantidad de arboles para utilizarlos en la construcción de viviendas y como combustible, y la necesidad de transportar el agua a lugares cada vez más lejanos.

Según la proyección de la población de la zona metropolitana, se estima que crece, entre inmigrantes y nativos, alrededor de 500 000 habitantes por año y la mancha urbana se extiende, en parte, sobre terrenos agrícolas, formando una enorme masa de asfalto que ha crecido algo más de 40 km anuales durante los últimos 15 años.

La fuerte concentración poblacional en la capital ha llegado a ser notoriamente perjudicial para el desarrollo del país, además la ha convertido en una pesada carga para la nación, tanto económica como social, ya que absorbe la mayor parte de los recursos sin que se haya podido dar solución a los múltiples problemas que en ella se generan.

II.7. Efectos de las condiciones climáticas en la calidad del aire

Debido a su ubicación en el centro del país, la ZMCM es afectada la mayor parte del año por sistemas anticiclónicos tropicales los cuales mantienen el cielo despejado y aumentan la capacidad fotoquímica de la atmósfera; además, estos sistemas también inducen a que la velocidad de los vientos disminuya cerca de la superficie del suelo, situación que inhibe el movimiento vertical y horizontal del aire, dificultando la dispersión de los contaminantes, lo que provoca estabilidad atmosférica y consecuentemente una calidad del aire deficiente.

En la temporada de secas se agudiza el problema de contaminación, ya que además de la influencia de los sistemas mencionados, la presencia de sistemas de alta presión a nivel de superficie en el noroeste del país, provoca desplazamientos de aire frío y consecuentemente la formación de inversiones térmicas que provocan acumulación de contaminantes.

El efecto conjunto de la altitud de la ZMCM y el bajo contenido de oxígeno del aire, el cual es aproximadamente 23% menor que al nivel del mar, provoca procesos de combustión interna deficientes que emiten una mayor cantidad de contaminantes, así mismo, la cadena montañosa que la rodea, propicia el estancamiento de los contaminantes, mientras que su latitud permite que reciba una radiación solar intensa durante todo el año, lo que

activa la formación del smog fotoquímico, siendo el ozono el contaminante principal generado en este proceso.

III. FUENTES DE CONTAMINACIÓN DE LA PRECIPITACIÓN PLUVIAL

III.1. Contaminación Atmosférica en la ZMCM

La contaminación atmosférica se define como la presencia en el aire de toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, altere o modifique su composición y condición natural (INE, SEMARNAT, 2000). De acuerdo con las leyes físicas, la contaminación se puede asimilar, transformar o eliminar, de tal modo que los sistemas permanecen en equilibrio. Sin embargo, en muchos casos las emisiones de grandes cantidades de sustancias a la atmósfera han rebasado la capacidad de equilibrio de este sistema, ocasionando con ello, la alteración del ambiente natural.

La industrialización y la emigración de zonas rurales a centros urbanos han dado lugar a un aumento de la contaminación atmosférica de los núcleos urbanos, además de haberse centralizado las necesidades energéticas. Sin embargo, la concentración de contaminantes no suele permanecer localizada, sino que con frecuencia se difunde e incluso atraviesa fronteras nacionales o continentales.

La contaminación del aire ha sido uno de los retos ambientales más serios que han enfrentado los habitantes de la ZMCM, conocida como una de las áreas metropolitanas más grandes del mundo y una de las metrópolis más pobladas, alberga aproximadamente la quinta parte de la población nacional, lo que equivale a más de 20 millones de habitantes. A partir de la segunda parte del siglo XX, se vieron reflejados los efectos del deterioro ambiental.

Los primeros indicios del problema fueron identificados por investigadores universitarios a principios de la década de los sesenta. En ese entonces y en la década de los setenta, se realizaron algunos esfuerzos aislados para medir los niveles de contaminación y se crearon las primeras instituciones y leyes ambientales del país. A partir de 1986, se inició el registro de sistemático de los niveles de contaminación, con la instalación de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico. Como resultado de la aplicación de las medidas incluidas en el Programa para el Mejoramiento de la Calidad del Aire de la ZMCM (PROAIRE), a lo largo de la década de los noventa, se registro un avance en la reducción y contención de los niveles de plomo, monóxido de carbono y bióxido de azufre, a la par del continuo crecimiento de la población, del número de vehículos y del ritmo de la actividad de esta zona. En la ZMCM se estima que más de 100 mil toneladas anuales de contaminantes tóxicos se liberan cada año. La mayoría de ellas provienen de fuentes antropogénicas; por otra parte, las severas alteraciones hidrológicas y ecológicas del área metropolitana, han traído cambios en las condiciones climáticas, a nivel regional y microregional . Prácticamente tres cuartas partes de sus bosques de coníferas y encinos han desaparecido y se han desecado casi la totalidad de sus lagos, mientras que dos tercios de sus tierras no urbanizadas presentan un avanzado proceso de erosión (Jáuregui *et al.*, 2000).

El destino final de los contaminantes emitidos a la atmósfera es su dilución, transporte, depósito y conversión en otras especies debido a reacciones químicas. Existen dos mecanismos de depósito: El húmedo y el seco. El primero ocurre cuando los contaminantes entran en contacto con la lluvia y se disuelven o mezclan con ella. El segundo ocurre cuando los gases, aerosoles y partículas sólidas o líquidas se depositan o adhieren a una superficie, por fenómenos físicos como la adsorción, la absorción, la gravedad etc. Las muestras de depósito húmedo (lluvia, llovizna, nieve, granizo, etc.) contienen

a los contaminantes atmosféricos en forma de iones, los cuales se pueden medir en el laboratorio.

Un objetivo prioritario para mejorar la calidad de aire es la cuantificación y reducción de los niveles de ozono y partículas menores a $10\ \mu\text{m}$, debido a que la magnitud de sus concentraciones en el aire y a la alta frecuencia en que exceden los límites máximos permisibles, indican que en la actualidad son los contaminantes que constituyen un mayor riesgo a la salud. En el caso del O_3 , las acciones están orientadas a la reducción de precursores, como son los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los hidrocarburos. Por otro lado también considera a otros contaminantes como el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de azufre (SO_2).

Históricamente, la zona más afectada por contaminación atmosférica es el suroeste, debido al patrón de circulación de los vientos dominantes, en el valle de México

III.2. Compuestos orgánicos contaminantes de la atmósfera

Los compuestos tóxicos del aire pueden existir en forma gaseosa o de partículas; como ejemplos de éstos tenemos al benceno, tolueno, xileno y etilbenceno, que forman parte de los compuestos orgánicos. Prácticamente todos los compuestos orgánicos que se emiten a la atmósfera forman diferentes compuestos carbonilos por fotooxidación. En ambientes naturales donde las fuentes de aldehídos primarios son muy débiles, la mayoría de los compuestos carbonilos provienen de la fotooxidación de compuestos orgánicos de origen biológico. En ambientes contaminados la situación es más complicada, los aldehídos secundarios y las α -cetonas hacen un promedio de 7/8 del total de compuestos primarios.

III.2.1. Reacciones de formación de carbonilos

Cualquier radical orgánico R^\bullet con un electrón libre sobre un átomo de carbono reacciona en la atmósfera como sigue:

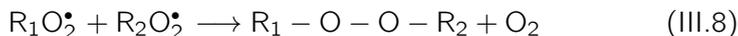
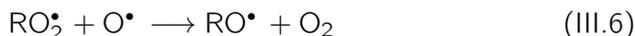


Al mismo tiempo los nitratos alquilo y el peroxialquilo se pueden formar mediante las reacciones:



donde M es una molécula de oxígeno o de nitrógeno.

Estas moléculas, que son termodinámicamente inestables, pueden fotolizarse, dando los subsecuentes radicales libres. Por la noche, las concentraciones de NO son siempre muy bajas y la reacción (2) no puede ocurrir: RO_2^\bullet entonces reacciona principalmente como en la reacción (5) o por:



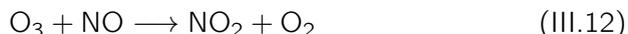
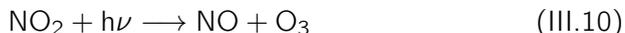
Donde R_1 y R_2 son hidrógeno o grupos orgánicos. El producto de las tres posibles reacciones depende de la naturaleza de R_1 y R_2 . Para $R_1 = R_2 = H$ sólo existe la reacción (9) y para $R_1 = H$ o $R_2 = H$ existe evidencia que sólo existe la reacción (8).

La reacción (9) que produce $\text{H}_2\text{O} + \text{aldehído} + \text{O}_2$ es termodinámicamente favorable y puede ocurrir cuando el grupo orgánico tiene un α -hidrógeno, pero la reacción (7) que produce radicales OH^\bullet es significativamente endotérmica. Los peróxidos formados son inestables y los radicales alcoxi se forman de la descomposición térmica del peróxido de que también da compuestos carbonilos, pero esos mecanismos son mucho menos favorables que los mecanismos que ocurren durante el día. La producción de aldehídos secundarios y cetonas será entonces, mucho mayor durante el día con la luz solar intensa. Puesto que las reacciones (1), (2) y (3) son muy rápidas durante el día, la producción de compuestos carbonilos es entonces virtualmente controlada por la formación de radicales libres de compuestos orgánicos en la atmósfera. Esto depende de la concentración de las sustancias reactivas (OH^\bullet , O_3 , NO_3^\bullet , etc.) así como de las constantes de velocidad de esas sustancias y los compuestos orgánicos de la troposfera.

III.2.2. Concentración de las sustancias reactivas en la troposfera

Los mecanismos químicos que controlan las concentraciones de las sustancias reactivas más importantes en la troposfera incluyen principalmente sustancias como: NO_x , H_xO_y , CO , CH_4 y HCOH .

El mecanismo básico es el ciclo NO_x y O_3 :



En este ciclo básico están comprendidas las reacciones formadoras de radicales hidroxilo:



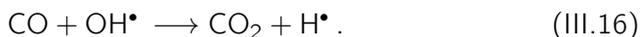
El oxígeno puede producir por colisión:



O^\bullet puede reaccionar con una molécula de agua



Dos de los constituyentes básicos de la atmósfera pueden ser atacados por OH^\bullet , el monóxido de carbono y el metano:



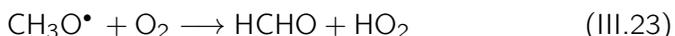
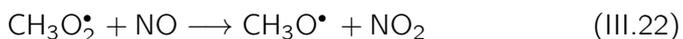
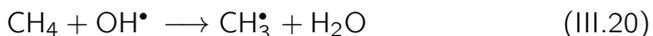
Seguido por:



Y por:



Y también:



Seguido de una vez más por la reacción (19) la cual regenera los radicales OH^\bullet . En ambos casos se incluyen los mecanismos de radicales de cadenas largas.

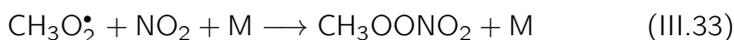
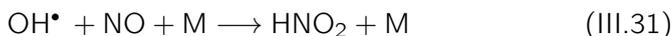
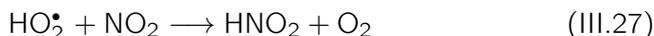
El formaldehído así formado también da radicales OH• por fotólisis:



H• y HO₂• reaccionan de acuerdo con las ecuaciones (18) y (19) y se obtiene:



Las reacciones terminales más importantes son:



Debe insistirse que la mayoría de las sustancias formadas son ellas mismas fotolizables y pueden constituir otra vez fuentes de OH•.

Dada la concentración muy alta de moléculas de oxígeno comparada con otros compuestos y las altas constantes de velocidad para la reacción (9), la reacción de O• será siempre muy baja, entonces OH• y HO₂• están sólo presentes en la atmósfera durante el día. Para un promedio de latitud en un medio no contaminado, la concentración típica diaria está entre 2 10⁶ y 4 10⁶ radicales/cm³ respectivamente, bajo ciertas condiciones de irradiación

óptima. Debido a que NO_3 es rápidamente fotolizable, éste no puede existir durante el día, inversamente su concentración nocturna es muy alta.

III.3. Precipitación ácida

A través del depósito atmosférico húmedo (lluvia, nieve, granizo, etc.), las precipitaciones ácidas caracterizan uno de los problemas ambientales de las grandes ciudades, comúnmente identificado como lluvia ácida.

El agua de lluvia por naturaleza, es ligeramente ácida causada por la formación de ácido carbónico, cuando la humedad atmosférica alcanza su equilibrio con el bióxido de carbono presente en el ambiente. En áreas remotas del planeta el valor promedio de pH del agua de lluvia es de 4.9, con episodios de pH de 4.0 a 6.0. Tales mediciones asociadas al ciclo natural del azufre, sugieren que, en ausencia de actividad humana, las emisiones naturales de polvo alcalino, ácidos orgánicos y nitrógeno influyen en la acidez natural del agua de lluvia, por lo que en estudios recientes los investigadores han considerado un valor de 5.0 como el pH natural del agua de lluvia, denominando las lluvias ácidas cuando el pH de es inferior al valor de 5.0.

La lluvia ácida es un fenómeno que ha surgido alrededor de los centros urbanos e industriales sin embargo sus efectos no se limitan únicamente a estas áreas, sino que se extienden a miles de kilómetros de su origen. Los efectos dañinos producidos por la lluvia ácida se han manifestado en la biota de diversos ecosistemas (lagos, ríos, bosques, cultivos), incluyendo la pérdida de nutrientes del suelo forestal, la disminución de productividad de bosques y el deterioro de materiales construidos por el hombre (monumentos históricos, estatuas, etc.). En países de Europa, Canadá, y E.U.A. el impacto producido por la lluvia ácida ha sido tema de discusión por diversos grupos de estudio,

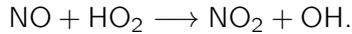
de donde han surgido recomendaciones para un control adicional de las emisiones de precursores de lluvia ácida.

La lluvia ácida constituye un indicador de la calidad del aire, mediante la medición de algunos parámetros en el agua de lluvia se puede saber que tan contaminada está la atmósfera y que tan eficaces ha sido las medidas para combatir la emisión de contaminantes precursores de lluvia ácida. También es posible conocer la relación entre las zonas que presentan este fenómeno con daños observados en la flora, fauna, salud humana y materiales, para así continuar con las medidas de prevención y control.

La precipitación ácida en la atmósfera se asocia a con procesos de transformación química, en donde participan los precursores óxidos de azufre y de nitrógeno, provenientes de fuentes naturales y antropogénicas, originando ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3). El monitoreo y cuantificación del depósito húmedo permite inferir sobre la transferencia de los contaminantes precursores de la acidez a los ecosistemas terrestres y acuáticos, ampliando el conocimiento sobre su flujo y dinámica atmosférica. El análisis del comportamiento y del estado de la lluvia ácida, se enfoca principalmente a los aniones SO_4^{2-} y NO_3^- (sin embargo se ha encontrado que el ión SO_4^{2-} contribuye en mayor grado a la acidez que el NO_3^-) debido a que se asocian a los precursores SO_2 y NO_x . Otros compuestos químicos que determinan la formación de de precipitación ácida en la atmósfera incluye a los agentes oxidantes O_3 , H_2O_2 , OH^\bullet , además de los factores físicos (radiación solar, humedad atmosférica y lluvia etc.), la distancia de las fuentes de emisión, la altura de las chimeneas y el mismo pH del agua de lluvia.

Los principales compuestos de nitrógeno presentes en la atmósfera son las formas oxidadas NO , NO_2 y HNO_3 , que están relacionadas químicamente entre sí por una serie de reacciones cíclicas. La fuente principal de óxidos de nitrógeno atmosférico, es la reacción entre el oxígeno y el nitrógeno del aire empleado en procesos de combustión a temperaturas elevadas. El óxido

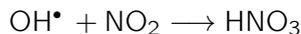
nitroso (NO), es oxidado rápidamente en la atmósfera a dióxido de nitrógeno NO₂, principalmente en presencia de iones hidroperoxil, de acuerdo a la siguiente reacción



Esta reacción o sólo genera el radical hidroxilo a partir del hidroxiperoxil, sino que además conduce a la formación de ozono. Por otro lado, se observa en la siguiente reacción, que los fotones juegan un papel muy importante en la formación de ozono troposférico



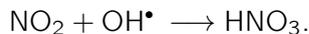
Como se ha descrito anteriormente, el NO reacciona también con el ozono para formar NO₂, el NO ocasiona un aumento este radical con el correspondiente aumento de la acción oxidante del medio, el NO pasa rápidamente a NO₂, según las reacciones descritas. El NO₂ reacciona con el radical OH[•] y forma HNO₃, el cual es altamente soluble y se elimina fácilmente con la lluvia.



En presencia de radicales orgánicos oxigenados, el NO se oxida rápidamente a NO₂:



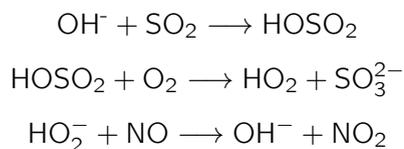
En definitiva se puede decir que el ácido nítrico se forma en la atmósfera por oxidación del dióxido de nitrógeno, principalmente por reacción del radical hidroxil:



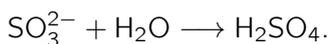
La presión de vapor del ácido nítrico es alta, de manera que no se condensa en cantidades apreciables y permanece en fase gaseosa. El equilibrio de esta reacción depende de la temperatura y constituye el proceso de conversión de gas a partículas por la formación del aerosol de nitrato.

La presencia de compuestos de azufre que afectan la calidad del aire y aumenta la acidez del agua de lluvia, ha provocado un aumento del interés en el conocimiento del ciclo atmosférico del azufre, y aun cuando la química atmosférica de este elemento es complicada y no se conoce a fondo, si se ha logrado identificar la mayor parte de los compuestos correspondientes.

El principal compuesto de azufre presente en la atmósfera es el dióxido de azufre (SO_2), el cual es emitido directamente por los procesos de combustión de combustibles fósiles que contienen azufre, también está presente por la oxidación de las formas reducidas de azufre, procedentes principalmente de procesos biogénicos, formando los siguientes compuestos: disulfuro de carbono (CS_2), dimetilsulfuro (CH_3SCH_3), óxido de dimetilsulfuro (CH_3SOCH_3), dimetildisulfuro ($\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$), sulfuro de hidrógeno (H_2S), etc. El proceso final es la conversión de SO_2 en ácido sulfúrico y la incorporación de este ácido a la precipitación pluvial, a la nieve y al granizo, de acuerdo a las siguientes reacciones.

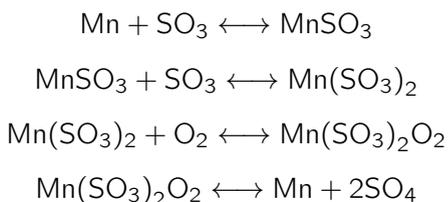


El SO_3 formado reacciona con rápidamente con el vapor de agua para formar H_2SO_4



Esta oxidación se inicia en fase gaseosa del SO_2 con el radical hidroxilo en la fase líquida, como las gotas de agua de lluvia y en la niebla que contienen al SO_2 , disuelto y además de los agentes oxidantes tales como el peróxido de hidrógeno, el ozono, o por reacciones de oxidación en las superficies de los aerosoles sólidos. El peróxido de hidrógeno es uno de los principales oxidantes del azufre disuelto en el agua de nube, además, existe evidencia de la reacción en las nubes del SO_2 con el H_2O_2 , sin embargo, la solubilidad del SO_2 es dependiente del pH en gran medida, ya que está gobernada por un equilibrio ácido base; en condiciones ácidas la solubilidad del SO_2 es muy baja, mientras que se incrementa a pHs más altos. Por otro lado a pHs mayores a 5 la oxidación por ozono es más eficiente que por H_2O_2 .

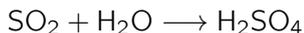
El H_2SO_4 es el causante principal de la acidez del agua de lluvia, que también se forma por la reacción catalítica de oxidación del SO_3 , principalmente por los metales Fe y Mn. Como ejemplo, se tiene la siguiente secuencia de reacciones:



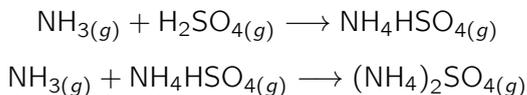
Posteriormente el H_2SO_4 puede neutralizarse por medio de los iones principalmente de NH_4^+ y Ca^{2+} , formando las correspondientes sales. Cuando el contenido de estos iones no es suficiente alto y existe predominancia del SO_2 , hay un exceso de H_2SO_4 , que junto con el HNO_3 son responsables de la lluvia ácida.

La reacción más importante de oxidación en fase gaseosa del SO_2 atmosférico, es con radicales libres como el hidroxilo, el hidroxiperoxilo y el metilperoxilo. Parece ser que entre todos estos radicales, el hidroxilo es el

principal responsable de esta oxidación:



El ácido formado tiene una presión de vapor baja y se condensa fácilmente en presencia de H_2O . De la misma manera que el ácido nítrico, el ácido sulfúrico puede dar lugar a un proceso de transformación de gas a partículas sólidas por reacción, principalmente con el amoníaco presente en la atmósfera:



El ácido sulfúrico y el ácido nítrico disminuyen el pH de la lluvia a un valor inferior de 5.6 (valor del pH de la lluvia en equilibrio con el dióxido de carbono atmosférico). A la lluvia con estas características se le conoce con el nombre genérico de lluvia ácida.

III.4. Composición Química de la Precipitación Pluvial

El 90 % de los iones que constituyen el agua de lluvia son el SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^+ y H^+ , se considera además que la lluvia ácida ayuda a disolver los metales pesados en la atmósfera, otro factor que aumenta la solubilidad de los metales pesados, son los agentes quelantes: un agente quelante tiene la capacidad de “secuestrar” iones metálicos, muchos de estos quelantes son ligandos polidentados, lo que permite que el ión metálico central se pueda unir a más de un sitio. La molécula quelante forma un anillo con el ión metálico en el centro, de modo que el ión no puede formar una sal insoluble. El material orgánico presente en el agua, como las

sustancias húmicas, pueden quelar los metales y así, definir su destino final y transporte en el ambiente.

En cuanto al amoníaco es parte del ciclo del nitrógeno y es uno de los principales participantes en la formación de aerosoles en la atmósfera, como emisión antropogénica proviene fundamentalmente de las emisiones domésticas, debidas a productos de limpieza y colorantes para el cabello; así mismo, reacciona rápidamente con el ácido sulfúrico y el ácido nítrico para formar partículas. Debido a que la concentración de partículas es uno de los principales problemas de calidad del aire de la ZMCM, es importante la cuantificación del amoníaco como precursor de las mismas. La contribución antropogénica del ión amonio proviene principalmente de fertilizantes agrícolas, orina y excremento de ganado, proveniente de actividades ganaderas y agrícolas.

La contribución del calcio al agua de lluvia corresponde a las partículas erosionadas del suelo que levanta el viento y al polvo alcalino que proviene de las plantas de cal y cemento. El lavado atmosférico de estas partículas durante la precipitación húmeda incrementa la concentración de Ca^{2+} en el agua de lluvia.

Se ha reportado que la presencia de metales en partículas atmosféricas está asociada principalmente a la fracción inorgánica. Las fuentes naturales de emisión de aerosoles contienen trazas de metales, entre las que se incluyen el polvo terrestre, el aerosol marino, las emisiones volcánicas, las emisiones de los incendios forestales entre otros. Se sabe que las solubilidades de estos elementos dependen de una variedad de factores incluyendo el pH del agua de lluvia y el tipo de partículas con que estos elementos se asocian en la atmósfera, como se mencionó anteriormente. La solubilidad de los metales altamente solubles no es afectada en gran medida por el pH, como ejemplo, el Al es poco soluble debido a que su principal origen es la corteza terrestre y se encuentra como aluminosilicatos en el suelo, entonces la moderada

acidez de la lluvia ácida no es suficiente para disolver la matriz. El efecto del pH es más alto en elementos moderadamente solubles, que provienen principalmente, de fuentes antropogénicas.

En general los metales pesados son constituyentes típicos de la corteza terrestre, es decir, forman parte de los minerales que conforman las rocas, arenas y arcillas, a su vez integrantes del suelo del fondo de los océanos. Se encuentran también en los cuerpos de agua natural, como océanos, ríos, lagunas y arroyos. Aparecen disueltos conformando su contenido salino o en suspensión. Por otro lado las emisiones antropogénicas, tienen su origen en procesos industriales, combustión de combustibles fósiles, procesos de combustión incompleta de los hidrocarburos, de los escapes de automóviles, desgaste de las partes de los componentes de los motores y corrosión de partes metálicas.

Se ha reportado que la concentración total de los metales pesados, en áreas urbanas, rurales y forestales, determinada mediante la aplicación de los factores de enriquecimiento; el factor de enriquecimiento es un parámetro muy útil que se utiliza como trazador del índice global contaminación de origen biogénico o antropogénico, con respecto a la movilidad y a la biodisponibilidad de los metales.

La ZMCM ha sido objeto de diversos estudios relacionados con la presencia de metales pesados en partículas $\leq 10 \mu\text{m}$, los trabajos contemplan entre otras cosas, el estudio de las modificaciones creadas por el cambio del uso de suelo.

Los metales tóxicos se emiten en grandes cantidades al ambiente, predominantemente a la atmósfera, siendo transportados a los ecosistemas terrestres por procesos de depositación, por medio de la lluvia, la nieve y la depositación seca, siendo los procesos más importantes la lluvia y el lavado de la atmósfera, así como el transporte atmosférico y la depositación, son procesos importantes en el reciclado global de los metales traza. El flujo

atmosférico de estos metales traza es la contribución mayor en sistemas marinos y terrestres (Barrie *et al.*, 1987), este flujo atmosférico de aerosoles a la superficie, tanto marino como terrestre, está controlado por la depositación directa, mientras que en la precipitación húmeda los metales en solución dependerán de la solubilidad de estos metales en función del pH de la lluvia. La magnitud de los flujos de estos metales pesados debido a la lluvia hacia el océano y suelos, dependerá de sus concentraciones en el agua de lluvia y de la cantidad de precipitación pluvial.

Alrededor del 89 % de los metales pesados, se disuelven en el agua de lluvia y, por lo tanto, llegan a la vegetación y a los suelos, por procesos que favorecen la ruta de entrada de estos metales a los organismos (Valenta *et al.*, 1986). Esta concentración es altamente variable entre los diferentes eventos de lluvia.

Los metales se asocian frecuentemente a fuentes de origen antropogénico, la contribución antropogénica a las concentraciones atmosféricas de metales tóxicos pueden derivarse de procesos industriales de forma directa o indirecta, debido a las actividades humanas. El problema de la contaminación por metales tóxicos, lo originan diversos factores, entre ellos, la cantidad y la variedad de las fuentes emisoras. Cabe señalar que al comparar las emisiones globales, la emisión de elementos como manganeso (Mn), mercurio (Hg) y selenio (Se), provienen en su mayoría, de fuentes naturales; sin embargo, en el plano regional, las fuentes antropogénicas pueden contribuir de manera importante a las emisiones de metales pesados y estos metales se convierten en contaminantes a escala local. Un ejemplo de ello, es como los metales llegan a los cuerpos de agua a través de la descarga de diversos efluentes. Entre los efluentes principales se encuentran los de la extracción minera, refinamiento de productos mineros o por la liberación al ambiente de corrosiones tanto industriales como vehiculares.

La inadecuada disposición de residuos metálicos, surgidas de procesos industriales, de la industria metalúrgica y de la industria química, ocasionan la contaminación de suelos, agua superficial y subterránea. Una gran variedad de aguas residuales, contienen metales pesados en solución, a menudo estas aguas se descargan en el sistema de alcantarillado municipal y federal (Nriagu y Pacyna, 1988). Las emisiones de metales pesados que se atribuyen a las actividades humanas o fuentes antropogénicas se clasifican en cuatro categorías: Combustión de combustibles y procesos industriales, emisiones de partículas fugitivas de procesos industriales, fuentes fugitivas no industriales (polvos provenientes de calles pavimentadas y sin pavimentar, erosión eólica de áreas agrícolas etc.) y fuentes móviles (autos, camiones, etc.) (Migliavacca *et al.*, 2005).

IV. TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA EL ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA PRECIPITACIÓN PLUVIAL

IV.1. Espectroscopía de Absorción Atómica

La absorción atómica (AA) es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del sistema periódico. Sus campos de aplicación son, por tanto muy diversos. Se emplea en el análisis de aguas, análisis de suelos, Bioquímica, Toxicología, Medicina, Industria Farmacéutica, Industria alimenticia, Industria petroquímica etc.

El principio de operación de un espectrofotómetro de absorción atómica es el siguiente: La fuente de luz es dirigida a través de la muestra atomizada en donde se llevará a cabo la absorción selectiva. La porción transmitida entra entonces al monocromador el cual aísla la longitud de onda analítica y la envía al detector.

La señal eléctrica resultante es proporcional a la intensidad de la radiación, esta señal es entonces procesada por el amplificador y finalmente traducida a una lectura digital por medio de un dispositivo electrónico.

Los métodos de absorción atómica están basados en la absorción selectiva, es decir en la absorción de radiación de diferentes longitudes de onda, según el elemento analizado. La absorción ocurre cuando la radiación luminosa pasa a través de un vapor atómico. En donde sólo la longitud de onda que corresponda al vapor atómico será absorbida.

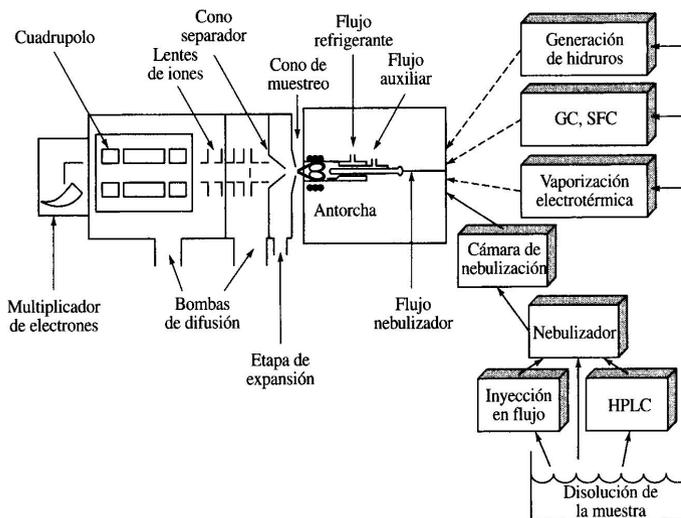


Figura IV.1: Diagrama de un equipo de absorción atómica (Skoog, 2001)

La absorción atómica ocurre solamente dentro de un intervalo de longitud de onda muy estrecha, de aquí se genera el término popular de absorción por línea. La longitud de onda de una línea en particular es característica del elemento presente, mientras que el grado de absorción indica su concentración

La absorción y la concentración del analito están cuantitativamente relacionadas con la Ley de Lambert y Beer, expresada por la ecuación:

$$A = abc$$

Donde:

- A: es la absorbancia y representa al parámetro determinado espectrofotométricamente
- a: es la absortividad, la cual es una constante específica para una longitud de onda y un elemento dado
- b: es el paso de luz (tamaño de la celda)
- c: es la concentración

La absorptividad y la longitud de la celda permanecen constantes, de tal manera que al graficar la absorbancia contra la concentración del analito, la grafica que resulte deberá ser lineal. Por lo general, se utilizan soluciones de referencia para la calibración del sistema instrumental, sin embargo, en la práctica, las desviaciones a la ley de Lambert y Beer son muy comunes debido a las limitaciones instrumentales. En la absorción atómica, la luz de un cátodo hecho del elemento que se está midiendo pasa a través de una muestra que es vaporizada por una flama. En la flama los átomos en el estado basal absorben la luz, disminuyendo su intensidad. El porcentaje de absorción registrado por el detector es entonces una medida de concentración del elemento de la muestra. La selección del tipo de flama depende de la temperatura, algunos elementos sólo pueden ser convertidos a átomos a temperaturas altas, pero si hay exceso de oxígeno algunos metales forman óxidos que no se vuelven a disociar en átomos. Para evitar la formación de óxidos, las características de la flama deben modificarse a una flama reductora no oxidante.

Para la medición directa de un elemento por AA, se deben cubrir cuatro requisitos:

- Una fuente de luz que emita radiación de resonancia característica del elemento a analizar
- Un monocromador que aisle la línea de resonancia de cualquier otra y que la fuente emita a otras longitudes de onda
- Un detector apropiado, un amplificador y un indicador para medir la intensidad de la señal
- Un atomizador, es decir, un medio para atomizar el elemento analito.

IV.1.1. Horno de grafito

La alta sensibilidad del horno de grafito es una ventaja de este método alternativo, usando este método se pueden obtener datos exactos para la determinación, así como réplicas de la muestra. Un horno de grafito típico consiste de un cilindro hueco con un pequeño orificio para muestreo. Se aplica un recubrimiento de grafito pirolítico de manera que proteja el tubo de grafito de temperaturas altas que disminuyan la permeabilidad de la muestra.

Durante la operación el tubo es cubierto por una sabana protectora de argón con nitrógeno. El horno, generalmente es calentado en tres etapas, usando una corriente eléctrica. La muestra primero se seca, después se quema y finalmente es atomizada.

El haz de luz se dirige a través del tubo para las mediciones de absorbancia. Finalmente se obtiene una señal transitoria. Las ventajas relativas de los atomizadores de flama y los hornos de grafito son las siguientes: Los métodos por flamas son más rápidos, precisos y son menos afectados por efectos de matriz. Los métodos de horno son más sensitivos y más dirigidos a micro muestras. También proveen de una forma más conveniente y directa para analizar materiales difíciles tales como aceites pesados e inclusive sólidos, como piel y plásticos.

Los hornos de grafito se emplean comúnmente para analizar muestras pequeñas y materiales difíciles. El proceso de determinación por medio de horno de grafito se divide en tres pasos básicos:

- Secado
- Calcinado, achicharrado
- Atomizado

Secado: en este paso, la muestra a analizar, se desprende del solvente al elevar la temperatura ligeramente por arriba de la temperatura de ebullición del solvente usado. El tiempo para lograr la temperatura de evaporación del

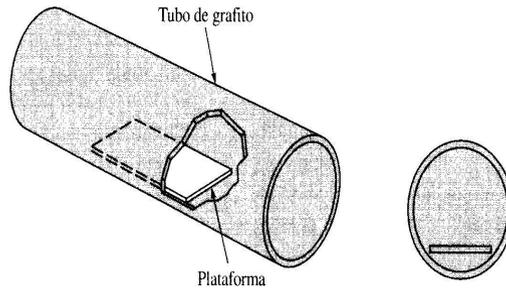
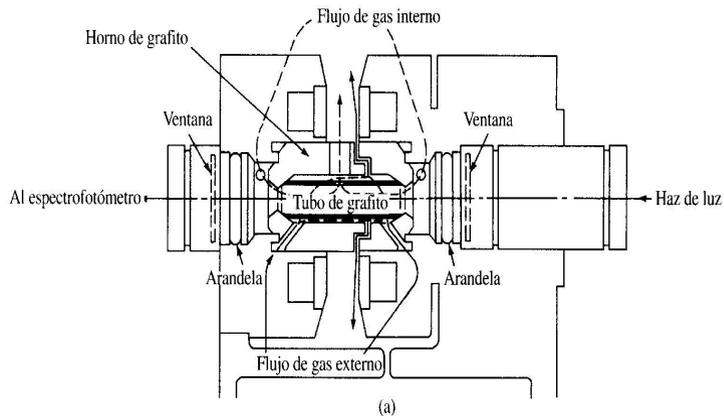


Figura IV.2: Horno de grafito (Skoog, 2001)

solvente está relacionado directamente con el volumen de la muestra, es decir, si se usa más volumen entonces debe usarse más tiempo para lograr un secado adecuado

Calcinado: por medio del calcinado y usando un gas de arrastre, se volatilizan los componentes del solvente o matriz de la muestra a manera de evitar interferencias de este durante el atomizado.

Atomizado: en este paso se desea lograr la volatilización del elemento de interés de tal manera que la concentración de este sea analizada. Si la temperatura de atomizado es baja, parte del elemento a analizar podría ser

retenida lo cual ocasiona problemas con las próximas muestras a analizar, por esto se necesita que la temperatura de atomizado sea adecuada.

IV.2. Espectroscopia de Fluorescencia Atómica

El fenómeno de fluorescencia, se presenta cuando un electrón que ha sido desplazado a un nivel de energía más alto por la energía activante vuelve a su nivel energético original liberando el exceso de energía que había almacenado, energía que se libera en forma de radiación electromagnética visible. Si el átomo que contiene al electrón energético, choca con otra partícula, cede toda o parte de su energía, lo que ocasiona que la fluorescencia disminuya o no aparezca

Los métodos de fluorescencia atómica, en especial aquellos basados en la atomización electrotérmica, son algo más sensibles quizás para cinco o diez elementos, el procedimiento es también menos sensible y tiene un menor intervalo de concentración útil para algunos otros. Además, los instrumentos de fluorescencia dispersivos resultan ser más complejos y potencialmente más caros por su costo inicial así como por su mantenimiento que los métodos de absorción y emisión tradicionales. Los métodos de fluorescencia atómica se han aplicado al análisis de metales en materiales como aceites lubricantes, agua de mar, sustancias biológicas grafito y muestras agrícolas.

Los componentes del equipo presentan generalmente una disposición similar a los equipos de absorción atómica. El receptáculo de la muestra es normalmente una llama, pero también puede ser un horno electrotérmico, una descarga luminiscente o un plasma de acoplamiento inductivo. Un sistema dispersivo para medidas de fluorescencia atómica está constituido por una fuente modulada, un atomizador (con llama o sin llama), un monocromador o un sistema de filtros de interferencia, un detector y un sistema de proce-

samiento de la señal y de lectura. A excepción de la fuente, la mayoría de estos componentes son similares a los equipos tradicionales.

IV.3. Espectrometría de Masa por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)

El ICP-MS (por sus siglas en inglés) es una técnica altamente sensible (detecta elementos a nivel traza en ppt) usada para medir elementos de rastro en una variedad de materiales sólidos y líquidos, permite el análisis multielemental en concentraciones traza en diferentes tipos de muestras y tiene una capacidad de 30 a 40 elementos. En ICP-MS las muestras se dispersan en una corriente de gas argón y se llevan a un ICP donde se ionizan. Para los líquidos, la muestra se aspira en el flujo de argón usando un nebulizador, para los sólidos, las muestras se sostienen en una célula, que se limpia con un chorro de agua con argón y las partículas sub-micrón se quitan por ablación de la superficie usando un laser (ablación laser). Un espectrómetro total se utiliza para separar los iones según su masa, después de lo cual se cuentan. La capacidad de la técnica ICP-MS de realizar análisis multielemental simultáneamente, la hace, sin duda, la técnica más versátil y rápida para determinar cuantitativamente un intervalo muy amplio de metales y metaloides (algunos protocolos utilizados en el laboratorio permiten determinar simultáneamente 19 elementos). Las aplicaciones más solicitadas son las siguientes.

- Determinación de metales en material ambiental (sedimentos, suelo, agua, filtros de aire, etc.) El grado de impacto antropogénico en muestras ambientales es comúnmente evaluado en términos de su contenido de contaminantes metálicos

- Evaluación de factores de transferencia suelo-material orgánico. Este protocolo es utilizado para la determinación de las propiedades de bioacumulación de material orgánico en zonas contaminadas por metales pesados. Este tipo de trabajos se realizan generalmente determinando el contenido de metales en diferentes partes del material vegetal y además, evaluando el contenido de metales en el suelo (contenido natural) y la concentración antropogénica.

El principio del ICP-MS es la separación de los iones por su razón masa-carga, la fuente de ICP-MS ioniza los átomos de una muestra pequeña (microgramos) en la fuente de iones, donde los componentes de la muestra se convierten en iones gaseosos mediante el bombardeo con electrones, fotones, iones o moléculas, la ionización se puede conseguir con energía térmica o eléctrica. La señal de salida de la fuente de iones es un flujo de iones positivos gaseosos que son acelerados en el analizador de masas (analizador cuadrupolar de masas). El analizador cuadrupolar de masas separa los iones formados por su relación masa/carga (m/z), donde m es la masa del ion en unidades de masa atómica y z es su carga, por último los iones inciden en un detector donde se realiza un recuento del número de iones de acuerdo a cada tipo o medida de la corriente iónica.

Entre las desventajas del método el ICP-MS tiene sensibilidad pobre para algunos elementos y tiene problemas de interferencia con las matrices de las muestras, además de que los costos de mantenimiento y operación son altos.

IV.4. Cromatografía de Líquidos

La cromatografía de líquidos es una técnica de separación física de dos o más componentes en base a su distribución diferencial entre dos fases;

una fase móvil, que puede ser un líquido (cromatografía en fase líquida), o un gas (cromatografía en fase gaseosa) o un líquido super crítico, y la fase estacionaria, que puede ser un líquido, un sólido o la combinación de ambas. La fase móvil se mueve o percola a través de la fase estacionaria con la que es inmisible, y que se encuentra en un sistema planar (superficie sólida o columna) y dependiendo de su estructura absorbe o adsorbe los componentes a separar en menor o mayor grado, separando los componentes de la muestra en cuestión. Las dos fases se eligen de tal forma, que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son retenidos fuertemente por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario, los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria se mueven con rapidez, como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas o zonas discretas que pueden analizarse cualitativa y cuantitativamente. La cromatografía agrupa un conjunto importante de diversos métodos, que permite separar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas, que resultarían imposible de separar por otros métodos. La cromatografía en columna se divide en:

- Cromatografía líquido – sólido (LSC)
- Cromatografía líquido – líquido (LLC)
- Cromatografía en fase químicamente unida (BPC)
- Cromatografía de intercambio iónico (IEC)
- Cromatografía de exclusión (EC), la cual se divide en:
- Cromatografía por permeación en gel (GPC) y
- Cromatografía por filtración en gel (CFC)

Los elementos que componen un equipo de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución son: El reservorio que contiene la fase móvil, el sistema de bombeo para el transporte de la fase móvil, el inyector donde se introduce la muestra, la columna en donde se lleva a cabo la separación de la muestra

en componentes individuales, el sistema de detección, en donde se genera una señal en función de la concentración y por último el registrador o sistema de adquisición de datos. Debemos tomar en cuenta las siguientes ventajas del la cromatografía por HPLC (Cromatografía de líquidos a alta presión): una corrida se realiza en cuestión de minutos, alta resolución, puede separar incluso muestras muy complejas, alta exactitud, alta sensibilidad (puede detectar concentraciones de hasta el orden de nanogramos), además de ser accesible para obtener un sistema automatizado. En cuanto a sus desventajas; la instrumentación y sus consumibles podrían considerarse costosos, se requiere de 6 a 12 meses de entrenamiento práctico, en esta técnica no se tiene un sistema de detección universal y sensible al mismo tiempo.

El reservorio que contiene la fase móvil, que puede ser desde un solvente (sistema isocrático), hasta cuatro solventes diferentes (sistema de gradiente), la bomba en los equipos actuales son bombas reciprocantes de doble pistón, el inyector, en donde se introduce la muestra al sistema, la columna en donde se lleva a cabo la separación de la muestra en componentes simples, el detector en donde se toma una señal eléctrica en función de la concentración de los componentes y el sistema de registro o base de datos, el cual procesa los datos dando como resultado el cromatograma, a través de los softwares actuales, se pueden manejar los datos de manera bastante compleja para incluso llevar a cabo la calibración, validación de métodos y buenas prácticas de laboratorio a través de estudios estadísticos.

El análisis cualitativo en Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución se obtienen de comparar los tiempos de retención entre los picos conocidos de un estándar y los picos de una muestra, considerando que tanto la muestra como el estándar se correrán una enseguida de la otra y bajo las mismas condiciones cromatográficas, como son: la velocidad de flujo, la presión, la temperatura y el tamaño de la muestra, sin embargo pudiera haber varios

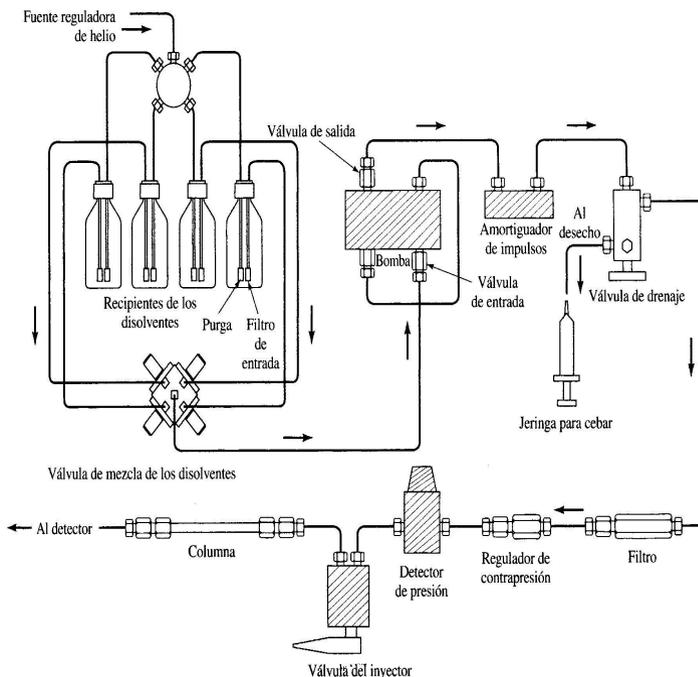


Figura IV.3: Diagrama de un equipo de cromatografía de líquidos (Skoog, 2001)

compuestos con el mismo tiempo de retención; por lo que el tiempo de retención no es una prueba absoluta para la identificación de un componente.

Una de las técnicas más sencillas de para el análisis cuantitativo es a través del área o altura de los picos. En general la altura del pico es menos dependiente de la velocidad del flujo que el área, aunque por otro lado las áreas de los picos son menos dependientes de las variaciones del operador y del instrumento. Los avances en software para la cromatografía de líquidos, permiten que las medidas de áreas y alturas se hagan de manera más exacta y precisa; y por tanto de mayor conveniencia.

IV.4.1. Cromatografía de adsorción

Esta técnica depende de la adsorción del soluto en el absorbente polar como la sílica gel o alúmina, esta técnica es aplicada generalmente a muestras no ionizables.

La superficie de la sílica contiene grupos silanol formando puentes de hidrógeno, esto provoca que los componentes se adhieran a los puentes con diferente fuerza. La fase móvil "rompe" los puentes de hidrógeno eluyendo los componentes de la muestra a lo largo de la columna.

IV.4.2. Cromatografía de partición líquido-líquido

La cromatografía de partición líquido-líquido se lleva a cabo fijando mecánicamente un disolvente inmisible (fase estacionaria) a un soporte, y al fluir otro solvente inmisible (fase móvil) sobre él, y al encontrarse éstos en contacto íntimo permiten que ocurran extracciones múltiples, realizándose la separación en función de la solubilidad de los componentes de la muestra. El problema que presenta este tipo de empaque fue el arrastre de la fase estacionaria por la fase móvil, agotándola rápidamente y provocando grandes señales de fondo.

IV.4.3. Cromatografía en fase químicamente unida

En esta técnica la fase estacionaria que también es un líquido está enlazada químicamente al soporte por enlaces covalentes. La principal ventaja es que la unión es estable térmica y hidrolíticamente. En contraste a la cromatografía de partición líquido-líquido el grupo orgánico no se remueve por un cambio de temperatura y no se hidroliza con solventes polares tales como agua o metanol.

La cromatografía en fase químicamente unida permite el uso de técnicas de elución por gradiente. La elución por gradiente involucra un cambio en la

composición del solvente normalmente incrementando la polaridad durante la corrida. Esto ayuda a eluir los componentes más fuertemente unidos.

Existen dos tipos de columnas en fase químicamente unidas: fase reversa y fase normal. La fase reversa usa cadenas de hidrocarburos no polares tales como el octadecilsilano, fenilsilano etc., y la fase normal usa cadenas polares como el cianopropil y el aminopropil.

Los solventes usados en cromatografía fase reversa son polares, de esta manera las moléculas menos polares son atraídas fuertemente por la fase estacionaria y se eluirán en un tiempo más largo. Los solventes usados en cromatografía de fase normal son no polares y las moléculas más polares son atraídas fuertemente por la fase estacionaria, siendo estas eluidas en un tiempo más largo.

IV.4.4. Cromatografía de intercambio iónico

El soporte usado en esta técnica es el polietileno o la sílica gel en una variedad de tamaños. La fase móvil es una solución buffer o solución amortiguadora. El pH y la fuerza iónica deben seleccionarse adecuadamente ya que afecta de manera significativa la elución de los componentes de la columna.

La separación de los componentes consiste en un equilibrio competitivo entre los iones de la muestra y el solvente por los iones cargados eléctricamente en el soporte. Para el intercambio aniónico se usa el grupo tetra-alkilamonio y en el caso del intercambio catiónico se usa el grupo sulfonato. Las muestras que pueden ser analizadas por esta técnica son los nucleótidos, carbohidratos, iones metálicos, aniones en agua y una amplia aplicación en el área de bioquímica

IV.4.5. Cromatografía de exclusión

Este tipo de cromatografía se divide a su vez en permeación en gel y filtración en gel. En la cromatografía de filtración en gel, las muestras son de alto peso molecular y solubles en agua: la fase estacionaria son geles hidrofílicos que se expanden con el agua y la fase móvil es el agua. En la cromatografía de permeación en gel, las muestras son polímeros solubles en solventes orgánicos, la fase estacionaria son copolímeros de estireno y divinilbenceno y la fase móvil es un solvente orgánico, el cual generalmente es tetrahidrofurano y tolueno.

La técnica de separación consiste en la separación por tamaño de partícula o peso molecular de manera que eluirán de la columna primero los de mayor peso molecular y así en forma decreciente.

La cromatografía de exclusión ha encontrado un gran campo de aplicación en la determinación y distribución del peso molecular de los polímeros y las parafinas.

Columnas microbore: tienen un diámetro inferior a 1.0 mm y se utilizan para la separación de péptidos y proteínas en muestras pequeñas. Estas columnas reducen significativamente el consumo de solventes. La sensibilidad es alta y los tiempos de análisis son favorablemente pequeños en comparación con algunas muestras analizadas en columnas comunes.

Columnas narrowbore: son columnas con 2.1 mm de diámetro interior. Son excelentes para muestras de volumen limitado o con dificultad en detección de trazas. Se recomienda en algunas muestras biológicas y ambientales. En comparación con las columnas analíticas o comunes.

IV.5. Conductimetría

La conductividad eléctrica se define como la capacidad que tienen las sales inorgánicas de conducir la corriente eléctrica en solución acuosa. El agua pura, prácticamente no conduce la corriente, sin embargo, el agua con sales disueltas conduce la corriente eléctrica. La cantidad de corriente conducida depende del número de iones en solución y de su movilidad. En la mayoría de las soluciones acuosas, a medida que aumenta la concentración de sales disueltas mayor será la conductividad. Este efecto continúa hasta que la solución está sobresaturada de iones que se restringe la libertad de movimiento y la conductividad puede disminuir en vez de aumentar.

La medición directa de la conductividad es un procedimiento muy sensible para medir concentraciones iónicas, pero debe usarse con precaución ya que cualquier especie con carga presente en una solución contribuye a la conductancia total.

Las mediciones se realizan conectando una celda, que está inmersa en la solución, a un conductímetro que suministra corriente alterna a una frecuencia de alrededor de 1000 Hz a la celda, se usa corriente alterna para reducir la posibilidad de que ocurra electrolisis y cause polarización de los electrodos, pero incluye la complicación que la celda tenga una capacitancia además de su resistencia.

Los conductímetros modernos tienen un sofisticado circuito electrónico que elimina los efectos de la capacitancia y pueden medir un amplio intervalo de conductividades.

La conductimetría se usa, entre otras aplicaciones, para determinar la pureza del agua destilada (la conductancia del agua es aproximadamente de $5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, y la más pequeña traza de impureza iónica incrementa considerablemente la conductividad; también se emplean mediciones conductimétricas para monitorear la operación de unidades de intercambio

iónico para desionizar agua. Existen aplicaciones industriales importantes, para vigilar la concentración acida de los baños para encurtidos y baños alcalinos desengrasantes, y para operaciones de lavado y enjuagado.

En oceanografía, así como en ríos y lagos, la conductimetría se usa para cuantificar contaminantes y valores de salinidad. En estas mediciones, por lo regular, el conductímetro se calibra con soluciones de concentración conocida de electrolitos adecuados.

V. DATOS METEOROLÓGICOS

V.1. Mecanismos de formación de nubes y lluvia

Cuando una porción de aire que contiene vapor de agua se eleva verticalmente, tendrá lugar un enfriamiento por reducción de presión. Los ascensos de aire húmedo que generan nubes tienen varios orígenes: elevación gradual del aire sobre amplias áreas de baja presión, convección térmica local, turbulencia mecánica o ascenso sobre una barrera orográfica. Por ser el aire un medio bastante aislante desde el punto de vista térmico, tendrá lugar un intercambio térmico muy reducido con la masa de aire en la que dicha porción este inmersa; por esta razón el enfriamiento en cuestión podrá considerarse, para efectos prácticos, como adiabático. La consiguiente reducción de temperatura proseguirá mientras continúe el ascenso, a determinada altura, la temperatura alcanzará el nivel de punto de rocío. En este momento la porción de aire se encontrará saturada de humedad; la humedad relativa será del 100 %. Si persiste el ascenso el vapor se condensará, cediendo calor latente, esta condensación produce gotitas de diámetro muy pequeño. El proceso descrito anteriormente es el que da lugar a la formación de nubes, que no son sino la acumulación de gotitas de agua producto de la condensación, este proceso es, en principio reversible: Si el aire en el que la nube se encuentre suspendida descendiera, se producirá un calentamiento adiabático por incremento de presión, que a su vez, determinaría una reducción de la humedad relativa pudiendo dar lugar a la evaporación de las gotitas y a la consiguiente disipación de la nube.

Para que el mecanismo de condensación se produzca tienen que existir “núcleos de condensación” (NC), que son partículas sólidas minúsculas en suspensión en el aire. En la atmósfera siempre hay gran cantidad de partículas o núcleos sobre los cuales las moléculas de vapor de agua tienden a reunirse para transformarse en líquido, formando diminutas gotas de agua. De estos núcleos hay que destacar en primer lugar, a los llamados higroscópicos, que tienen gran afinidad por el agua, entre estos hay que señalar las minúsculas partículas de sal suspendidas en el aire, a causa del oleaje rompiente de las costas. El tamaño de estos núcleos de sal va desde un diámetro de 1 a 10 μm . El tamaño de las gotitas que integran una nube oscila entre 5 y 30 μm de diámetro. Estas pequeñas gotas, al principio son casi esféricas, dependiendo de su crecimiento y composición del NC, así como de la humedad del aire. Los núcleos que alcanzan tamaños relativamente grandes son los que pueden dar lugar a gotas de nube. El aire húmedo al enfriarse por ascenso adiabático, llega a alcanzar una humedad relativa cercana al 100 %, en estas condiciones los núcleos más higroscópicos empiezan a actuar como núcleos de condensación. Si el ascenso continua, el enfriamiento produce sobresaturación y esta se abate por condensación sobre los núcleos (la sobresaturación es el exceso de humedad relativa sobre el 100 %). En las nubes suelen existir núcleos suficientes para que la sobresaturación no sobrepase el 1 %.

Los cambios de fase del agua juegan un papel primordial en la microfísica de la nube, dichos cambios tienen lugar en orden molecular creciente y conducen a la formación de la nube. Una nube es, como se mencionó anteriormente, un agregado de pequeñísimas gotitas, en número aproximado de unas 100 por centímetro cúbico, cuyos radios son del orden de las 10 micras. En general esta estructura es muy estable y las gotitas no tienden a juntarse y aumentar de tamaño. Una de los problemas de la física de las nubes es que sus cambios tienen lugar en un equilibrio termodinámico. Estas transiciones en las gotitas de agua, que tienen una intensa fuerza de

tensión superficial, superan la “barrera de energía libre” que les dificulta a las gotas aumentar de tamaño por condensación, esta barrera tiene que ser contrarrestada por un fuerte gradiente de presión de vapor.

El proceso de condensación no es suficiente para producir tamaños de gotas de nube que puedan resultar en precipitación ya que se requiere un mecanismo adicional para producir lluvia. Este mecanismo, llamado colisión-coalescencia, consiste en un proceso dinámico de colisión, y la subsecuente fusión de partículas de hielo o gotas de agua. Se usan tres diferentes términos para describir el proceso de colisión de acuerdo a la naturaleza de las partículas que colisionan: coalescencia (para líquido con líquido), agregación (para sólido con sólido) y acreción (para líquido con sólido).

La precipitación se produce cuando el conglomerado se hace inestable y unas gotas crecen a expensas de las otras. Los mecanismos que producen este efecto son dos; la colisión o choque directo de las gotas y la interacción entre gotitas de agua y cristales de hielo (en nubes cuya temperatura es menor a 0 °C). Mediante estos procesos las gotas o los cristales de hielo alcanzan el tamaño adecuado y pueden empezar a caer, si la velocidad de caída puede compensar las corrientes de aire ascendentes en el interior de la nube, se produce la precipitación. Este crecimiento es efectivo para el caso de gotitas pequeñas (hasta 20 μm), sin embargo, conforme la gotita crece, su diámetro aumenta muy lentamente por condensación, razón por la cual este proceso sólo es importante para la formación de las gotitas de la nube en la atmósfera si ocurre por nucleación heterogénea en presencia de partículas de aerosol que se activan (NC) y son capaces de iniciar la formación de gotas de nube a supersaturaciones muy bajas (nucleación: proceso por el cual la fase líquida se forma a partir de fase gaseosa, como resultado de fluctuaciones espaciales y temporales de temperatura y densidad).

El tamaño de las gotas de nube oscilan entre 5 y 30 μm de diámetro, y constituyen un factor importante en el proceso de colisión, ya que las

gotas más grandes y distribuidas de una forma no uniforme, se aceleran a velocidades terminales más altas, en comparación con las gotas pequeñas. La probabilidad de colisión entre dos gotitas no garantiza que vaya a existir coalescencia entre ellas, ya que cuando un par de gotas colisionan pueden tener varios tipos de interacción:

- Rebotar y apartarse
- Coalescencia y quedar unidas permanentemente
- Coalescencia temporal y después separarse, aparentemente reteniendo sus características iniciales
- Coalescencia y posteriormente romperse en un número de pequeñas gotas

La probabilidad de colisiones se incrementa con la amplitud del espectro de tamaño de gota y la probabilidad de crecimiento de una gota de la nube y con la presencia de corrientes ascendentes y descendentes. Es importante hacer notar que las barreras orográficas incrementan la turbulencia en las corrientes de aire, el efecto dentro de la nube es aumentar el número de colisiones entre partículas (sólidas y líquidas).

Obviamente la formación de nubes es un proceso previo e imprescindible para la existencia de lluvias. Esta formación de nubes está íntimamente ligada a transición de estados que ocurren en la materia: de gas a líquido, de líquido a sólido o de gas a sólido (o viceversa). La formación de nuevas superficies de aire-líquido o líquido-sólido es otro factor muy importante en la existencia de lluvias que también está perfectamente cuantificado en términos tanto teóricos como experimentales. La diferencia entre una gotita de agua que existe en una nube y otra que cae como lluvia o nieve, estriba en su tamaño. Una gota de $10 \mu\text{m}$ de radio cae a razón del orden de cm/s y apenas a 1 metro de su descenso se evaporara totalmente. En cambio, una gota de $1.0 \mu\text{m}$ puede descender 4200 metros antes de evaporarse. Se ha

decidido establecer $100 \mu\text{m}$ como límite entre una gota que es parte de una nube y la que cae como agua.

V.2. Procesos de remoción de aerosoles en la atmósfera

El aire contiene una gran variedad de partículas sólidas líquidas y gases que no son precisamente gotas de nubes. Se define como aerosol a una partícula suspendida en el aire ya sea sólida o líquida, sin embargo el término aerosol se usa a menudo para hacer referencia a toda partícula suspendida.

En general, algunas de las partículas sólidas en suspensión (los núcleos de condensación más pequeños se llaman núcleos Aitken, los cuales se condensan en partículas de mayor tamaño), que tienen una composición química muy diversa, sirven como núcleos de condensación de nubes (NCV) y de esta forma influyen en la composición química de las gotas (partículas con un radio entre 0.1 y $1 \mu\text{m}$), para posteriormente sufrir una coalescencia en cadenas de agregados, siendo finalmente eliminados por la precipitación pluvial. De hecho, funcionan como NCN, constituyendo un mecanismo muy importante en la formación de nubosidad. Las partículas del modo de acumulación forman gotas que se eliminan de modo parecido aunque menos eficazmente, por lo tanto, cada tipo de aerosol debe caracterizarse de acuerdo a su origen:

- La fuente de origen, la cual determina su composición química.
- El mecanismo por el cual se produce, que da lugar a la forma y a la distribución de tamaño (es decir, a la densidad o al número de partículas que hay con cada tamaño, en un determinado volumen de aire)
- La capacidad de producción, la cual nos dará cuenta de su importancia relativa.
- El mecanismo de deposición, que indica las causas de su desaparición de la atmósfera.

- El tiempo de residencia en la atmósfera, que normalmente viene a indicar cuál es el rango de tamaños que debe considerarse, teniendo en cuenta que a mayor tiempo de residencia, más actúan los mecanismos de deposición o sedimentación

Las concentraciones de aerosol decrecen marcadamente mientras el tamaño de las partículas aumenta, por lo tanto cualquier muestra de aire tiene, en mayor abundancia, a las más pequeñas. La concentración típica es de alrededor de 10^{12} partículas por metro cubico.

Las fuentes de aerosoles en la atmósfera son variadas, tanto naturales como antropogénicas. El proceso de conversión de gas a partícula prevalece en áreas urbanas e industriales, y un elemento importante en dicho proceso es el impacto de reacciones fotoquímicas en la atmósfera.

V.3. Modelo MM5 para pronósticos climáticos

En el estudio del transporte de precursores y la efectividad en la reducción de emisiones que permitan abatir los niveles actuales de contaminantes, se han utilizado herramientas computacionales, sin embargo la precisión de los resultados es cuestionable. La variabilidad de las condiciones climáticas y la complejidad de la química atmosférica hacen difícil que los modelos puedan ser capaces de predecir como una fuente de emisión contribuye en la composición química de la lluvia en cierta área. No obstante, los modelos pueden ser utilizados para evaluar patrones anuales de contaminantes transportados a través de grandes regiones geográficas.

Los modelos numéricos pueden clasificarse de acuerdo con el criterio que se tome como referencia. Por su escala espacial, se pueden clasificar como modelos globales, sinópticos de mesoescala y de microescala. El

funcionamiento y características de cada uno se rigen por la zona de estudio que abarca y los procesos meteorológicos que se llevan a cabo en ella. La quinta generación de MM5 (modelo de mesoescala de quinta generación) es el resultado de diversas investigaciones realizadas en la Universidad de Pennsylvania y el Centro Nacional de Investigaciones Atmosféricas de los Estados Unidos. El MM5, dentro de sus diversas aplicaciones, es un modelo de pronóstico numérico del tiempo que requiere de condiciones iniciales y de frontera para realizar simulaciones o predicciones de 12, 24, 36 ó 48 horas. Con el modelo MM5 se generan ecuaciones que los especialistas denominan primitivas; las variables consideradas para el MM5 son:

- Componente zonal y meridional (u y v)
- Temperatura y humedad relativa
- Presión reducida al nivel del mar
- Altura geopotencial

Los esquemas numéricos de los modelos, sus parametrizaciones y la visualización de los resultados han mejorado notablemente en los últimos años, la capacidad del pronóstico del tiempo ha avanzado hasta permitir simular la circulación atmosférica de mesoescala o regional. Los modelos numérico se enfocan a la creación de modelos Atmosférico de área Limitada (por sus siglas en inglés, LAM). Los LAM consideran los esquemas más sofisticados de la física atmosférica y son capaces de generar circulaciones atmosféricas por forzamiento termodinámico y dinámico, asociados al uso de suelo y la orografía.

El modelo de mesoescala MM5, ha sido parte de la herramienta para el pronóstico meteorológico en la comunidad científica de nuestro país. Para el caso de la ZMCM, es utilizado para simular o predecir campos de viento superficial y de altura geopotencial, circulaciones atmosféricas a nivel regional y para el análisis de contaminación atmosférica y dispersión de contaminantes.

Una de las ventajas de este modelo es que puede utilizar la técnica de asimilación de datos en cuatro dimensiones, que consiste en introducir al modelo, en pasos adecuados de tiempo, información meteorológica de radio sondeo y de estaciones de superficie. Esta información se incorpora al modelo en el espacio y tiempo en que fueron reportados, así permite un ajuste considerable para las variables meteorológicas como temperatura, presión, humedad, dirección y velocidad del viento, entre otras. En este esquema de asimilación permite la inicialización dinámica del modelo MM5. En lugar de iniciar el modelo en el pronóstico de las 0 horas, el modelo se inicia 3 horas antes. En el periodo de las primeras 3 horas, el pronóstico se corrige de acuerdo con los análisis hechos con las observaciones. Por lo tanto, cuando empieza el periodo de pronóstico libre, se dejan de realizar las correcciones según el análisis.

Una trayectoria es la integración en el tiempo y en el espacio de la posición de una parcela de aire que es transportada por el viento, el transporte de la parcela de aire es calculado a partir de campos de viento ya calculados, las trayectorias pueden ser calculadas hacia adelante (forward) o en retroceso (backward) en el tiempo. En los modelos de trayectoria se define una columna hipotética de aire, que se desplaza bajo la influencia de los vientos dominantes y se asume que no hay intercambio de masa entre la columna y sus alrededores, excepto por las emisiones que ingresan a la base de la columna durante su recorrido. La columna se mueve continuamente, de tal forma que el modelo estima la concentración de los contaminantes en diferentes lugares y momentos a partir de las concentraciones iniciales, las emisiones y las transformaciones químicas. Su aplicación es recomendable en evaluaciones de calidad del aire que consideren el transporte a grandes distancias, para modelar el comportamiento de masas individuales de aire e incluso para evaluar la calidad del aire en casos en los que existan limitaciones

de información, para caracterizar las emisiones y la meteorología de una región completa.

VI. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LLUVIA

Para el análisis de los resultados se utilizaron los datos recopilados en el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, a una elevación de 2250 m sobre el nivel del mar. Los vientos en esta área durante la temporada de lluvia provienen del sureste moviéndose hacia el noreste y las nubes por lo regular son de origen convectivo.

En los datos obtenidos por la estación de monitoreo se reportan los mm de precipitación (1 mm de lluvia equivale a 1 litro de agua por m²) y la composición para los años de este estudio (A. P. Baez *et al.*, 2006)

Las muestras se analizaron para SO₄²⁻, NO₃⁻, Ca²⁺, NH₄⁺ y H⁺, las concentraciones están reportadas en $\mu\text{eq L}^{-1}$ y son los valores promedios anuales (CPP: concentración media ponderada; DSCPP: desviación estándar de la concentración media ponderada) así mismo se reportan los valores de concentración máximos y mínimos para cada especie iónica en cada año. Los iones SO₄²⁻ y NO₃⁻ se determinaron por cromatografía iónica, el NH₄⁺ se determinó por cromatografía iónica con un detector de conductividad, para el Ca²⁺ se utilizó espectrometría de absorción atómica por flama.

Año 1994: Cantidad promedio anual de lluvia (mm) = 337.0

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	H ⁺
<i>CPP</i>	95.1	45.6	53.7	111.9	6.5
<i>DSCPP</i>	17.0	7.2	8.1	19.5	2.83
<i>Mínima</i>	39.4	20.7	14.4	38.6	0.25
<i>Máxima</i>	220.4	125.7	292.0	235.0	46.8

Año 1995: Cantidad promedio anual de lluvia (mm) = 542.2

	SO_4^{2-}	NO_3^-	Ca^{2+}	NH_4^+	H^+
<i>CPP</i>	69.0	40.2	37.7	77.1	14.3
<i>DSCPP</i>	11.7	7.3	6.5	10.5	4.58
<i>Mínima</i>	14.0	7.9	2.5	21.4	0.11
<i>Máxima</i>	186.2	147.9	292.0	189.3	83.2

Año 1996 (N = 28): Cantidad promedio anual de lluvia (mm) = 347.6

	SO_4^{2-}	NO_3^-	Ca^{2+}	NH_4^+	H^+
<i>CPP</i>	96.1	66.4	52.2	101.3	25.2
<i>DSCPP</i>	12.67	12.57	8.17	14.81	10.36
<i>Mínima</i>	51.04	8.57	17.55	47.86	0.09
<i>Máxima</i>	262.29	205.00	230.20	322.86	81.3

Año 1997: Cantidad promedio anual de lluvia (mm) = 378.9

	SO_4^{2-}	NO_3^-	Ca^{2+}	NH_4^+	H^+
<i>CPP</i>	78.5	48.6	53.0	96.2	9.3
<i>DSCPP</i>	8.1	6.5	7.4	11.6	3.76
<i>Mínima</i>	30.8	10.0	2.0	45.0	0.03
<i>Máxima</i>	240.2	162.9	211.0	255.7	69.2

Año 1998: Cantidad promedio anual de lluvia (mm) = 498.8

	SO_4^{2-}	NO_3^-	Ca^{2+}	NH_4^+	H^+
<i>CPP</i>	69.7	40.2	22.6	90.5	17.8
<i>DSCPP</i>	19.7	12.5	4.4	18.6	7.41
<i>Mínima</i>	33.7	10.0	4.8	50.7	0.16
<i>Máxima</i>	167.5	202.1	111.4	229.3	128.8

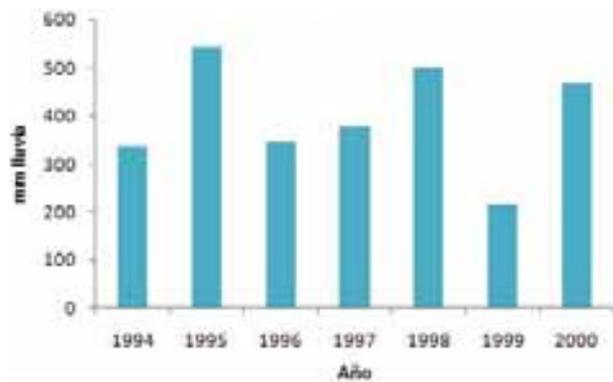


Figura VI.1: Promedio anual de lluvia

Año 1999: Cantidad promedio anual de lluvia (mm) =216.7

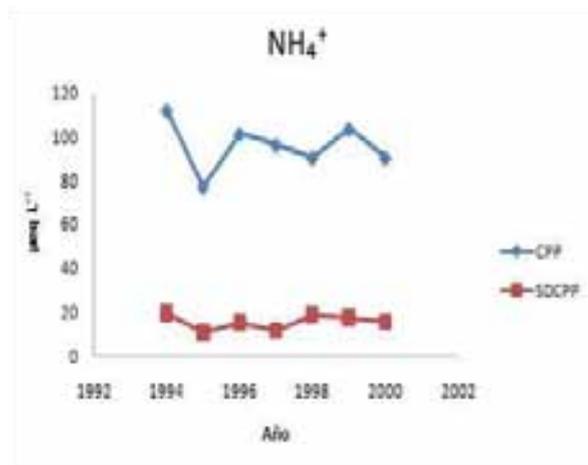
	SO_4^{2-}	NO_3^-	Ca^{2+}	NH_4^+	H^+
<i>CPP</i>	57.2	41.8	55.5	103.6	1.4
<i>DSCPP</i>	9.8	8.3	12.8	17.2	0.55
<i>Mínima</i>	18.5	3.6	7.8	17.9	0.22
<i>Máxima</i>	194.4	124.3	230.0	263.6	19.5

En general, las concentraciones iónicas promedio fueron más altas al principio de la estación lluviosa (con excepción del H^+) decreciendo significativamente con el avance de la temporada de lluvias. Los SO_4^{2-} s y el NH_4^+ mostraron una CPP anual más alta, seguida por NO_3^- y Ca^{2+} . Las CPP anual máxima para SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ ocurrieron en 1996. La CPP mensual máxima para SO_4^{2-} , ocurrió en marzo y se observó la mínima en julio y agosto. La CPP anual máxima para NO_3^- ocurrió en abril y mayo, y las mínimas durante junio y julio.

El incremento en la precipitación de 1997 a 1998 se incrementó por el hecho que en el verano de 1997 se caracterizó por una anomalía negativa (Magaña y Vázquez, 2003).

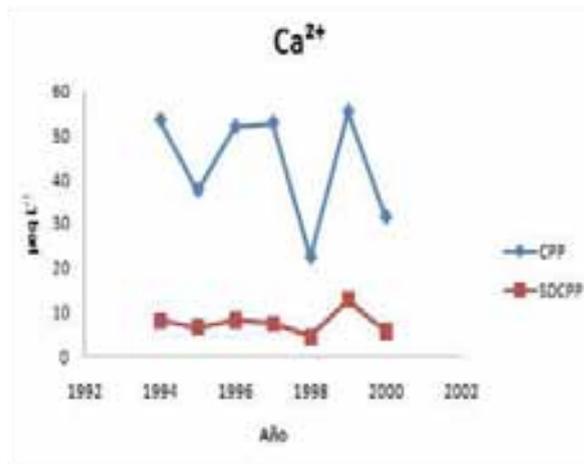
2000: Cantidad promedio anual de lluvia (mm) =465.8

	SO_4^{2-}	NO_3^-	Ca^{2+}	NH_4^+	H^+
<i>CPP</i>	53.9	47.8	31.6	90.5	12.8
<i>DSCPP</i>	10.2	10.7	5.6	15.5	6.12
<i>Mínima</i>	19.6	13.6	3.4	36.4	0.18
<i>Máxima</i>	240.4	175.0	250.9	305.7	67.6



Parece que no hay una relación directa entre la cantidad de lluvia y la composición química de la lluvia. Por un lado, el incremento de la precipitación en 1998 fue acompañada por un decremento en la concentración de las especies iónicas en el agua de lluvia en el sitio de muestreo.

El incremento en la cantidad de precipitación en 1998 tuvo como consecuencia la reducción de partículas provenientes del suelo que contienen metales alcalinos en el agua de lluvia, por lo tanto, la concentración de H^+ aumentó, en contraparte y de manera simultánea se observa una disminución de la concentración del ión Ca^{2+} . Por otra parte, a pesar de la cantidad por debajo de la normal de la precipitación en el verano de 1997, la concentración

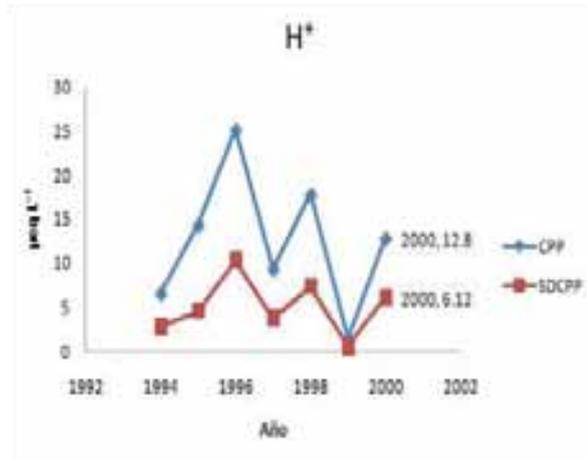


de las especies iónicas en agua de lluvia fueron notablemente altas que en el resto de los años de estudio.

Es notable el decremento en la concentración de SO_4^{2-} s desde el año de 1996, que puede explicarse por la disminución en las emisiones industriales de SO_2 debida a la disminución del contenido de azufre en el diesel (se aplicaron estrategias de control disminuyendo el contenido de azufre en el diesel industrial de 2 % a 1 % desde 1997) y el uso de gas natural en lugar de combustible de petróleo en las termoeléctricas (A. P. Baez *et al.*, 2006).

VI.1. Distribución espacial de los componentes iónicos

Por otra parte, para el año de 1996, la dirección de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (Secretaría del Medio Ambiente R.A.M.A. 1997) publica un informe anual sobre la precipitación ácida en la ciudad de México. En este informe se reportan la distribución espacial en la ZMCM y los valores promedio anuales de: conductividad, pH y algunos iones relacionados con la precipitación ácida.



Para la realización de este reporte se utilizaron los datos de 12 sitios de monitoreo de la R.A.M.A. ubicados de forma que cubren cinco zonas de la ZMCM, las estaciones de monitoreo de acuerdo a la zona son:

Zona Noroeste

- Tlalnepantla (TLA)
- Secretaría de Hacienda (SHA)
- Laboratorio de Bacteriología y Físicoquímica (LBFQ)

Zona Noreste

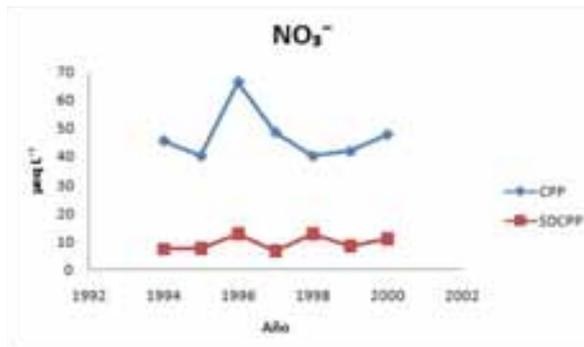
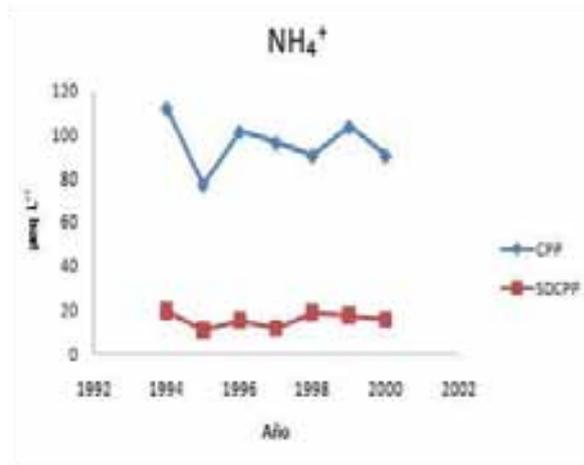
- Xalostoc (XAL)
- Cerro del Tepeyac (TEC)
- Netzahualcóyotl Sur (NTS)
- Chapingo (CHA)

Zona Centro

- Museo de la Ciudad de México (MCM)

Zona Suroeste

- Lomas (LOM)
- Pedregal (PED)
- Felipe ángeles (FAN)

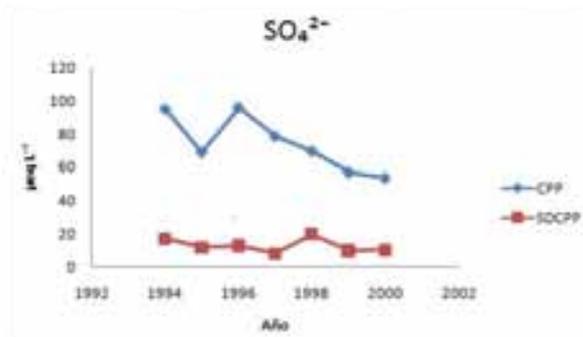


Zona Sureste

- Xochimilco (XCH)

Precipitación Ácida (pH): los valores más ácidos de pH se distribuyeron en la zona suroeste de la ZMCM, dichos valores se ubicaron por debajo de los valores de 5.0 y 5.6, a partir de los cuales, el reporte considera como lluvia ácida.

En contraste los valores menos ácidos se obtuvieron en la zona noreste de la ciudad, niveles influenciados por partículas y polvos de naturaleza alcalina suspendidos en la atmósfera. Los intervalos considerados como normales se obtuvieron principalmente en las zonas noroeste y centro.



En la zona suroeste continúan detectándose eventos de precipitación pluvial con pH ácidos, las zonas de mayor acidez incluyen: Álvaro Obregón, Magdalena Contreras, Coyoacan y Tlalpan.

Conductividad: Los valores de conductividad son el resultado del balance iónico en la lluvia. En las zonas de Xalostoc y Xochimilco los valores de conductividad se relaciona con niveles altos de cationes en comparación con el resto de los sitios de monitoreo, donde la concentración de los cationes es baja.

Nitratos (NO_3^-): La distribución espacial de las concentraciones del ion nitrato registraron sus valores más altos en los sitios de Tlalnepantla, Secretaria de Hacienda y Xochimilco, por otra parte en los alrededores de los sitios de Cerro de Tepeyac, Chapingo, Xalostoc, Lomas y Pedregal registran los valores más bajos de concentración de nitratos.

Es notable que la zona de Tlalnepantla, que presentó concentraciones altas de nitratos, se esperarían un pH ácido, sin embargo su valor promedio de pH es de 5.36, influenciado por la concentración alta de calcio. Los sitios Lomas y Pedregal se localizan donde las concentraciones de nitratos son bajas se esperarían valores de pH no ácidos, sin embargo no ocurre así debido a la influencia ácida del sulfato y las bajas concentraciones de calcio.

Calcio (Ca^{2+}): La distribución de calcio muestra bajas concentraciones en las zonas suroeste, centro y parte de la zona noroeste, sin embargo la zona de Chapingo mostró los intervalos de concentración más bajos para este año. Los niveles de concentración más altos para este ión correspondieron a los sitios de Xochimilco y Xalostoc respectivamente.

Sulfatos (SO_4^{2-}): Para el estudio de concentración de sulfatos se obtuvieron datos insuficientes para algunos sitios de monitoreo, a partir de los datos restantes la concentración máxima se registró en la Secretaría de Hacienda y la mínima en el Museo de la Ciudad de México.

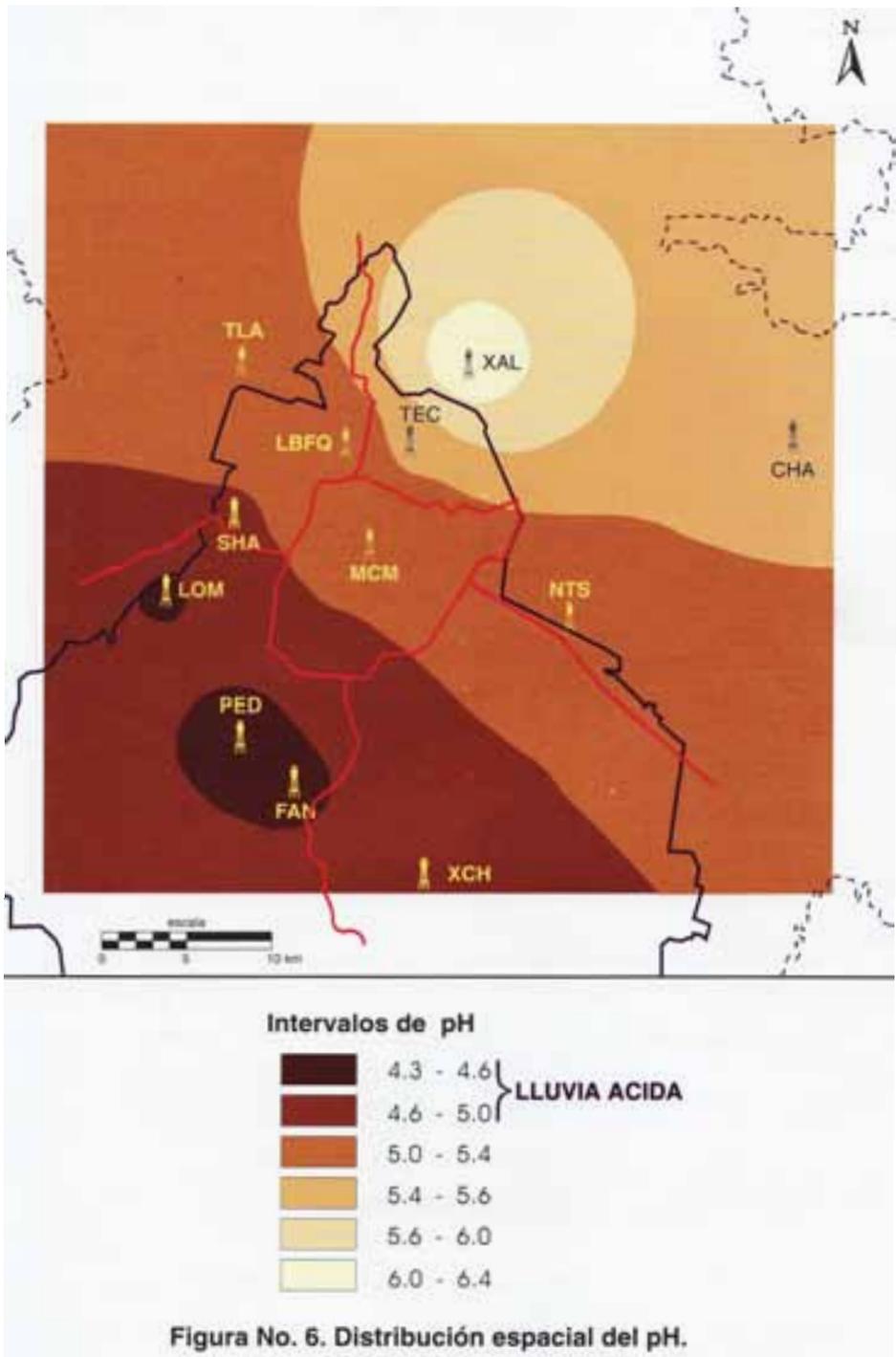


Figura VI.2: SMADF (1997)

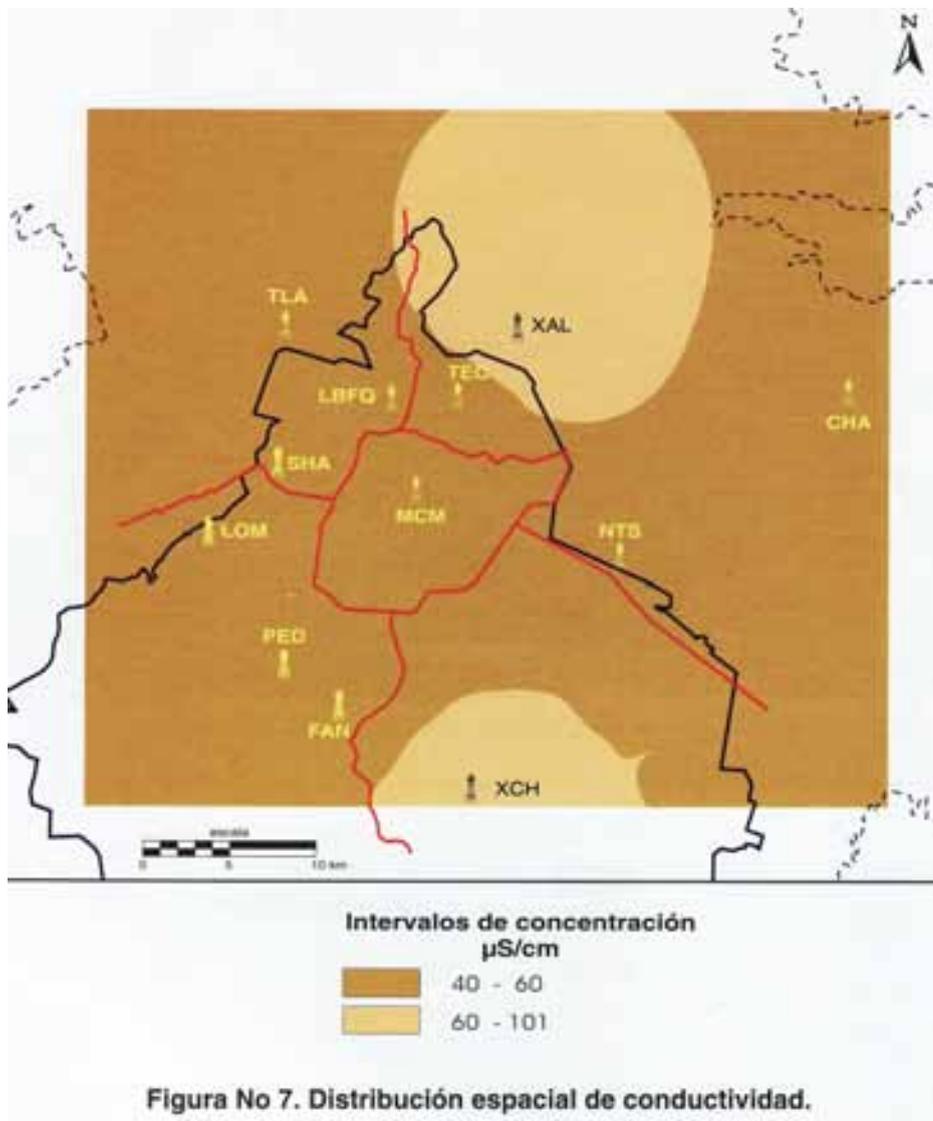


Figura VI.3: SMADF (1997)

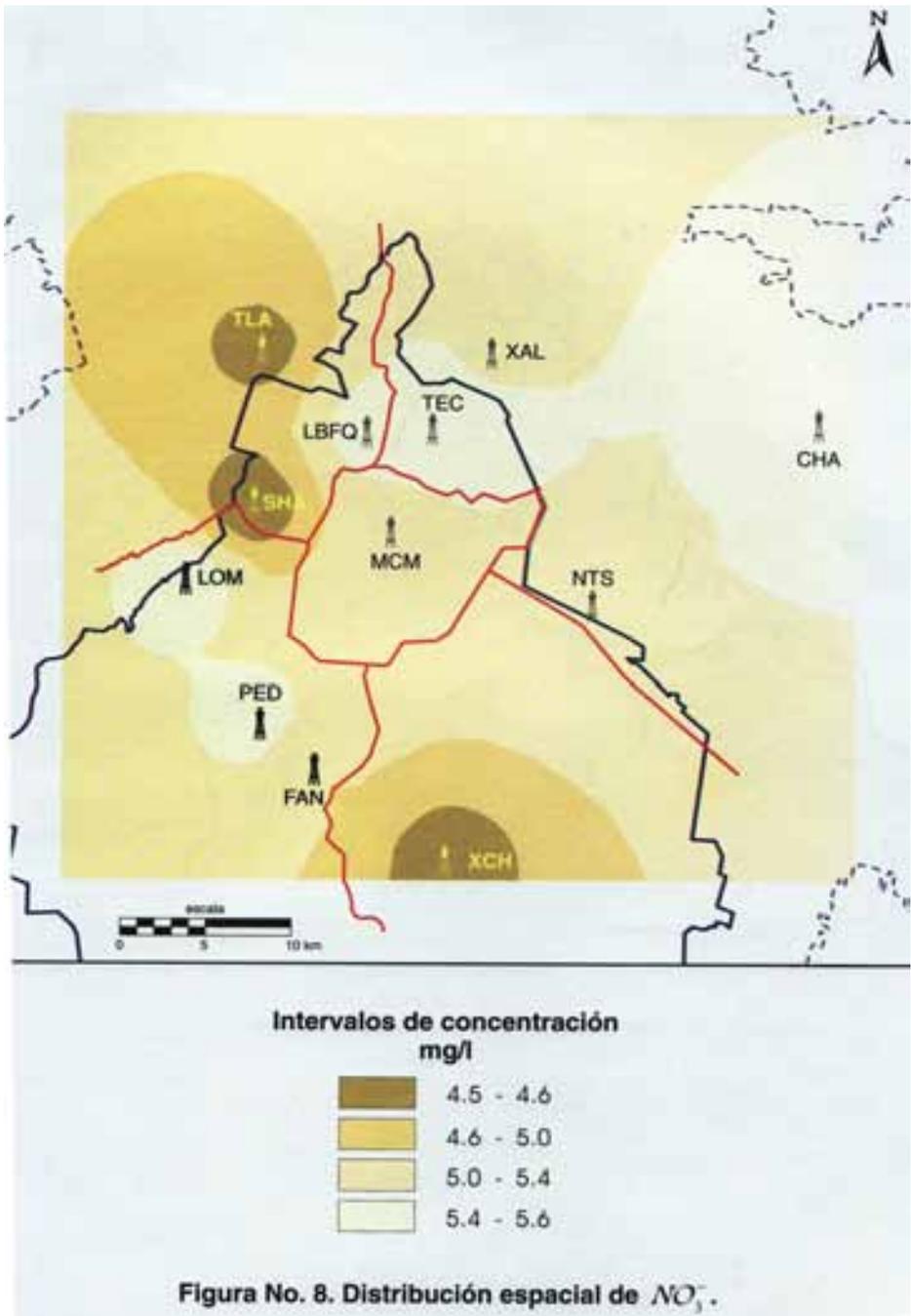
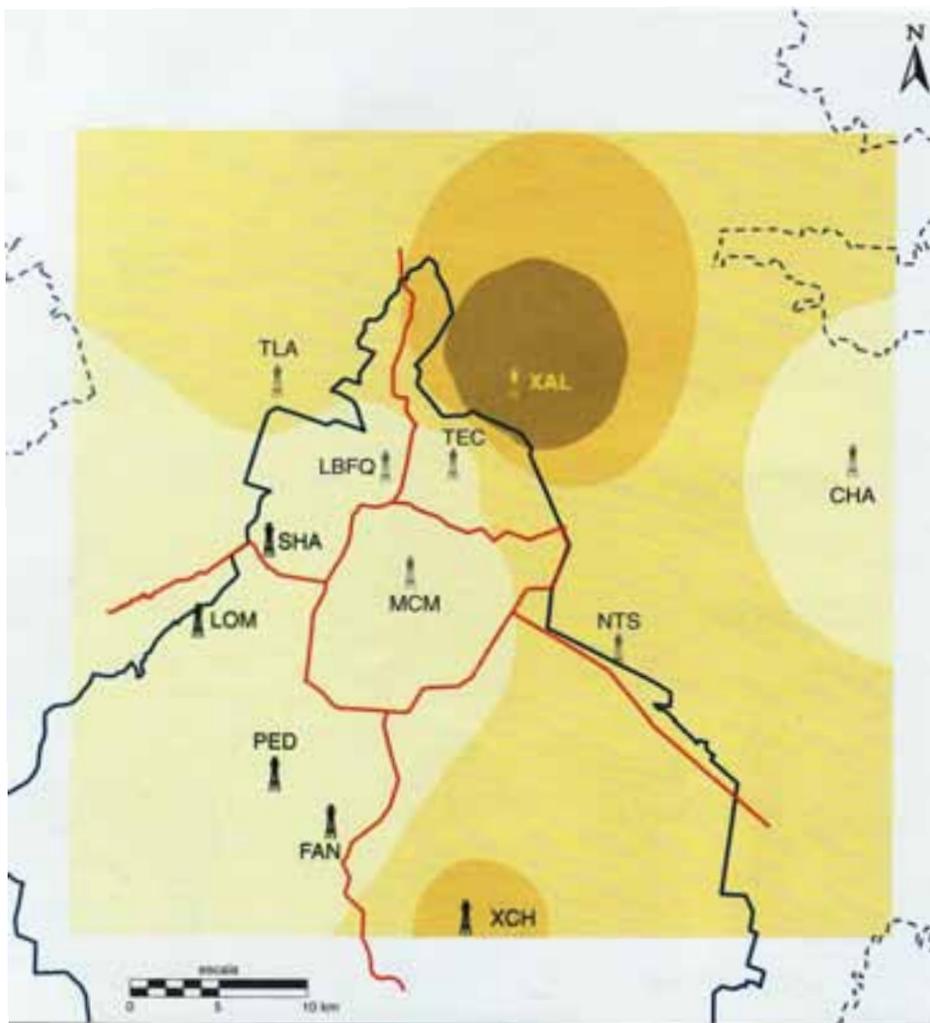


Figura VI.4: SMADF (1997)



**Intervalos de concentración
mg/l**

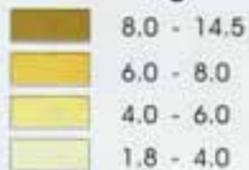


Figura No. 9. Distribución espacial de Ca^{++} .

VII. CONCLUSIONES

En general no se puede identificar una evolución clara en los componentes de la lluvia debido principalmente a las enormes variaciones meteorológicas que durante el transcurso de un año enmascaran la composición química de la lluvia. Todo esto hace difícil de interpretar una tendencia en los resultados basándose únicamente en las características de emisión y naturaleza química de las fuentes, sin embargo sí es posible identificar algunos rasgos característicos de la química de la lluvia en relación con las emisiones de contaminantes.

En el caso de los iones SO_4^{2-} y NO_3^- , es claro que su cuantificación es importante por su relación con la lluvia ácida, a pesar de la cantidad de estos iones es considerable, no se observa una relación directa con la acidez de la lluvia, esta tendencia puede explicarse por la naturaleza química alcalina del suelo de la ZMCM; como ya se explicó en capítulos anteriores el ión calcio presente en la atmósfera neutraliza parcialmente la acidez de la lluvia; con el avance de la temporada de lluvias durante el año disminuye la concentración de Ca^{2+} a la vez que aumenta la acidez en el agua de lluvia, esto debido al efecto de lavado de partículas alcalinas en el aire por la lluvia y así disminuye la cantidad de dichas partículas que pudieran neutralizar en mayor medida la acidez de la lluvia.

Al parecer las emisiones alcalinas industriales, y la composición y características del suelo de la ZMCM (existen gran cantidad de áreas deforestadas y sin vegetación en las que los vientos levantan partículas) disminuyen los efectos de la lluvia ácida, sin embargo en estudios que se han realizado de manera simultánea en localidades alejadas de la ZMCM las concentración de

iones H^+ son considerables y existen evidencias de que esta acidez se debe a las emisiones de la ZMCM.

El NH_4^+ no muestra variaciones significativas durante los años del estudio, por lo que se puede pensar que las emisiones de este como de su precursor, el amoníaco, no presentan grandes cambios.

La concentración de SO_4^{2-} disminuye significativamente durante los años de estudio, esto debido a los cambios en las políticas gubernamentales para el uso de combustibles que contienen azufre.

Es difícil relacionar la composición química del agua de lluvia con un fenómeno complejo como el evento del Niño durante 1997 y 1998, además la forma en que el Niño afecta la cantidad de lluvia depende de la situación geográfica de la región específica que afecta; otros factores que afectan la composición son: la dirección de los vientos, la cantidad total de lluvia y la altura de la base de la nube entre otros.

En el futuro se debe continuar con el monitoreo de la química del agua de lluvia para determinar que especies están incrementándose o disminuyendo y así tener un control más efectivo en las emisiones contaminantes.

VIII. REFERENCIAS

A. P. Baez, R. D. Belmont, H. G. Padilla (1997), *Chemical Composition of Precipitation at two sampling sites in Mexico: a 7-Year Study*, Atmospheric Environment. 31, 915-925

A. P. Baez, R. D. Belmont, R.M. García, M.C.B. Torres, H.G. Padilla (2006), *Rainwater chemical composition at two sites in Central Mexico*, Atmospheric Research. 80, 67-85

Barrie, L.A., Lindberg, S.E., Chang, W. H., Ross H.B., Arimoto, R., Church, T.M., 1987. *On the concentration of trace metal in precipitation*, Atmospheric Environment 21 (5), 1133-1135

Civerolo, K., Rao, S.T., 2001. *Space-time analysis of precipitation-weighted sulfate concentrations over the eastern US*, Atmospheric Environment 35, 5657-5661

CORENADER, 2003. *Inventario de las áreas verdes urbanas del Distrito Federal*. Consulta por Internet, <http://www.sma.df.gob.mx> (agosto 2003)

De Bauer L. I., Krupa S.V., *The Valley of Mexico-Summary of Observational Studies on its Air Quality and Effects on Vegetation*, Environmental Pollution 1990; 65(2): 109-118

Dillon, P.J., Lulis, M., Reid, R., Yap, D., 1988 *Ten-year trends in sulfate, nitrate and hydrogen deposition in Central Ontario*, Atmospheric Environment. 22, 901-905.

Fay, J.A., Golomb, D., Zemba, S.G., 1989 *Observed and modeled trend of sulfate and nitrate in Eastern North America Atmospheric Environment*. 23, 1863-1866

García, R.M., *Determinación de metales pesados en la precipitación pluvial de una zona urbana (Ciudad de México) y de una zona rural (Rancho Viejo, Edo. de México)*, Tesis para obtener doctorado en Ciencias de la Tierra

García, R., del Torres, M.C., Padilla, H., Belmont, R., Azpra, E., Baez, A. 2006 *Measurement of chemicals elements in rain from Rancho Viejo, a rural wooden area in the state of Mexico*, Atmospheric Environment. 40, 6088-6100

Gío Agáez Raúl, Hernández Ruíz Imelda, Sáinz Hernández Eduardo 1989 *Ecología urbana*, Sociedad Mexicana de Historia Natural

Herrera Murillo, Susana Rodríguez Román, *Precipitaciones ácidas en la Ciudad de San José Jorge Informe anual 2005*, Universidad Nacional de Costa Rica

Herut, B., Starinsky, A., Katz, A., Rosenfeld, D., 2000, *Relationship between the acidity and chemical composition of rainwater and climatological conditions along a transition zone between large deserts and Mediterranean climate*, Israel. Atmospheric Environment. 34, 1281-1292

Jauregui, E., 2000, *El clima en la Ciudad de México. Temas selectos de Geografía de México*. Textos monográficos. Plaza y Valdés Editores.

Kim, C., Scudlark, J.R., Church, T.M., 2000. *Atmosferic wet deposition of trace elements to Chesapeake and Delaware Bays*. Atmospheric Environment 34, 3437-3444

Magaña, V., Vázquez, J., Pérez, J., 2003. *Impact of El Niño on precipitation in Mexico*. Geofis. Int. 42. 313-330

Medina Valdez María del Socorro *Variabilidad Intraestacional en precipitación en México*, Tesis para obtener el título de físico

Migliavacca D., Texeira, E. C., Wiegand F., Machado A. C. M., Sánchez J. *Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaiba hydrographic basin, Brazil*, Atmospheric Environment 39: 1829-1844

Miranda J., Morales J.R., Cahill T.A., Adalpe F., Floreal, *A study of elemental contents in atmospheric aerosols in Mexico City*. *Atmósfera* Volumen 5 número 2, Abril 1992

Nriagu J. O., Pacyna J. M. 1989, *Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals*, *Nature* 333, 134-139

Ruiz S.L.G., *Photo-oxidation of hydrocarbons in Mexico City; Effects of Altitude Part I*. *Atmósfera* Vol. 2 número 1 Enero 1988.

Secretaría del Medio Ambiente del D.F. (1997), *Informe anual 1996, Precipitaciones ácidas en la zona metropolitana de la Ciudad de México*.

Secretaría del Medio Ambiente (2006), *Inventario de Emisiones de Contaminantes Criterio de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México*.

Secretaría del Medio Ambiente (2006), *Inventario de Emisiones de Contaminantes Tóxicos de la Zona Metropolitana del Valle de México*.

Secretaria del Medio Ambiente del Distrito Federal, 2006, *Inventario de Emisiones Naturales de la ZMVM*

Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., 2001 *Principios de análisis instrumental*. 5ª edición Mc Graw Hill.

Valenta. P., Nguyen. V. D., Nornberg H. W., 1986, *Acid and heavy metal pollution by wet deposition*. *Science of the Total Environment* 55, 311-320

Vogel A. I., *Textbook of quantitative chemical analysis*, 5th Edition Longman