



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**EVALUACIÓN DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO  
HÚMEDO EN EL RECINTO PORTUARIO DE VERACRUZ**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**Roberto Antonio Morales Yáñez**

**TUTOR DE TESIS**

**Dr. Rodolfo Sosa Echeverría**



**Ciudad Universitaria Cd. Mx. 2019**



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.

## **JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Dra. Luz María Lazcano Arriola  
**Vocal:** Dra. Gema Luz Andraca Ayala  
**Secretario:** Dr. Rodolfo Sosa Echeverría  
**1er Suplente:** I.Q. David Fragoso Osorio  
**2do Suplente:** Dr. Giovanni Alberto Carabali Sandoval

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**SECCIÓN DE CONTAMINACIÓN AMBIENTAL DEL CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA DE LA UNAM.**

### **Asesor del tema:**

Dr. Rodolfo Sosa Echeverría

---

Firma

### **Supervisor técnico:**

M. en I. Ana Luisa Alarcón Jiménez

---

Firma

### **Sustentante:**

Roberto Antonio Morales Yáñez

---

Firma

# ***Agradecimientos***

Al Programa de Apoyo para Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), por el apoyo proporcionado en el proyecto denominado “Establecimiento de la Red Nacional de Depósito Atmosférico” con clave IN112318.

# Contenido

<b>Agradecimientos</b> .....	<b>i</b>
<b>Contenido</b> .....	<b>ii</b>
<b>Índice de Figuras</b> .....	<b>iv</b>
<b>Índice Tablas</b> .....	<b>vi</b>
<b>Abreviaturas</b> .....	<b>vii</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>ix</b>
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1 Objetivo general.....	3
1.2 Objetivos particulares .....	3
<b>CAPÍTULO II. ANTECEDENTES</b> .....	<b>4</b>
2.1 Fuentes de contaminación atmosférica.....	4
2.2 Categorización de contaminantes .....	5
2.3 Depósito atmosférico .....	6
2.3.1 Depósito seco.....	6
2.3.2 Depósito húmedo ácido.....	7
2.4 Precursores del depósito húmedo ácido.....	7
2.4.1 Compuestos de azufre (SO <sub>x</sub> ).....	8
2.4.2 Compuestos de nitrógeno (NO <sub>x</sub> ).....	9
2.5 Daños provocados por el depósito húmedo ácido.....	10
2.5.1 Ecosistemas acuáticos .....	10
2.5.2 Ecosistemas terrestres.....	11
2.5.3 Edificios y construcciones.....	11
2.5.4 Salud humana .....	11
2.6 Modelación atmosférica.....	11
2.6.1 Modelo HYSPLIT .....	12
<b>CAPÍTULO III. ZONA DE ESTUDIO</b> .....	<b>13</b>
3.1 Descripción del sitio de estudio.....	13
3.1.1 Ubicación.....	13
3.1.2 Características climáticas y geográficas del sitio.....	15
<b>CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA</b> .....	<b>17</b>
4.1 Selección del Sitio .....	17
4.2 Criterios de Ubicación del colector y el pluviómetro.....	18
4.2.1 Requerimientos Regionales.....	18

4.2.2 Requerimientos Locales.....	18
4.3 Protocolo de muestreo del depósito húmedo.....	20
4.3.1 Aseguramiento y Control de Calidad.....	21
4.3.2 Cadena de custodia.....	21
4.3.3 Acondicionamiento de material.....	22
4.3.4 Muestreo de depósito húmedo.....	22
4.4 Análisis de depósito húmedo.....	24
4.4.1 Medición de pH.....	24
4.4.2 Medición de conductividad.....	25
4.4.3 Identificación de Iones por Cromatografía Iónica (CI).....	25
4.4.4 Verificación y validación de datos.....	27
4.4.5 Cálculo de valores ponderados.....	29
4.5 Medición de SO <sub>2</sub> y meteorología.....	30
<b>CAPÍTULO V. RESULTADOS.....</b>	<b>31</b>
5.1 Precipitación pluvial.....	31
5.2 pH.....	32
5.3 Conductividad.....	36
5.4 Identificación de iones.....	37
5.5 Fracción marina.....	42
5.6 Flux de depósito húmedo.....	44
5.7 Relación SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> vs SO <sub>2</sub> .....	45
5.7.1 Datos no lineales.....	47
5.8 Trayectorias de retroceso.....	48
<b>CAPÍTULO VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>54</b>
6.1 Conclusiones.....	54
6.2 Recomendaciones.....	55
<b>CAPÍTULO VII BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>56</b>
<b>ANEXO 1.....</b>	<b>60</b>
<b>Retro-trayectorias realizadas para eventos de depósito atmosférico húmedo en APIVER. ....</b>	<b>60</b>

## Índice de Figuras

Capítulo II		Pág.
<b>Figura 2.1</b>	Proceso de formación de depósito atmosférico	10
<b>Capítulo III</b>		
<b>Figura 3.1</b>	Mapa satelital del municipio de Veracruz	13
<b>Figura 3.2</b>	Localización satelital de la estación de monitoreo atmosférico	14
<b>Figura 3.3</b>	Ubicación de la estación de monitoreo atmosférico	14
<b>Figura 3.4</b>	Exterior de la estación de monitoreo atmosférico	15
<b>Capítulo IV</b>		
<b>Figura 4.1</b>	Criterios NADP para ubicación del colector y pluviómetro	19
<b>Figura 4.2</b>	Ubicación del colector y pluviómetro en la estación de monitoreo	20
<b>Figura 4.3</b>	Etiqueta para muestras de depósito húmedo	21
<b>Figura 4.4</b>	Sistema de muestreo de depósito atmosférico húmedo y seco	22
<b>Figura 4.5</b>	Protocolo de muestreo de depósito húmedo	23
<b>Figura 4.6</b>	Sistema de filtración al vacío	24
<b>Figura 4.7</b>	Potenciómetro Orion 960	25
<b>Figura 4.8</b>	Conductímetro Horiba 580	25
<b>Figura 4.9</b>	Cromatógrafo marca Metrohm Professional 850	26
<b>Figura 4.10</b>	Protocolo para el análisis de depósito húmedo	27
<b>Figura 4.11</b>	Analizador de SO <sub>2</sub> T100 Marca Teledyne	31
<b>Figura 4.12</b>	Medidor de Meteorología Marca Davis	31
<b>Capítulo V</b>		
<b>Figura 5.1</b>	Precipitación acumulada mensual	31
<b>Figura 5.2</b>	Valores de pH en el depósito húmedo	33
<b>Figura 5.3</b>	pH ponderado mensual en el depósito húmedo	33
<b>Figura 5.4</b>	Variación de pH de las muestras de depósito húmedo	35
<b>Figura 5.5</b>	Abundancia relativa - cationes (Periodo I)	37
<b>Figura 5.6</b>	Abundancia relativa - cationes (Periodo II)	37
<b>Figura 5.7</b>	Abundancia relativa - aniones (Periodo I)	38
<b>Figura 5.8</b>	Abundancia relativa - aniones (Periodo II)	38
<b>Figura 5.9</b>	Variación temporal de la abundancia relativa – cationes (Periodo I)	39
<b>Figura 5.10</b>	Variación temporal de la abundancia relativa – cationes (Periodo II)	39
<b>Figura 5.11</b>	Variación temporal de la abundancia relativa – aniones (Periodo I)	40
<b>Figura 5.12</b>	Variación temporal de la abundancia relativa – aniones (Periodo II)	40
<b>Figura 5.13</b>	Relación SO <sub>2</sub> (ppm <sub>v</sub> ) vs SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L) (Periodo I)	46
<b>Figura 5.14</b>	Relación SO <sub>2</sub> (ppm <sub>v</sub> ) vs SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L) (Periodo II)	46

<b>Figura 5.15</b>	a), b), c) Retro- trayectoria de los días 02, 17, y 30 de agosto de 2017	48
<b>Figura 5.16</b>	a), b), c),d), e), f) Retro-trayectoria de los días 02, 07, 17, 21, 23, y 27 de septiembre de 2017	49
<b>Figura 5.17</b>	a), b) Retro-trayectoria de los días 7 y 10 de octubre de 2017	50
<b>Figura 5.18</b>	a), b), c) Retro-trayectoria correspondiente al mes de octubre, noviembre y diciembre de 2017	51
<b>Figura 5.19</b>	a), b), c), d), e), f) Retro-trayectoria de los días 13, 14, 15, 16, 26, y 29 de junio de 2018	52
<b>Figura 5.20</b>	a), b) Retro-trayectoria de los días 09 y 14 de julio de 2018	53

## Índice Tablas

<b>Capítulo IV</b>		<b>Pág.</b>
<b>Tabla 4.1</b>	Clasificación de sitios NADP	28
<b>Tabla 4.2</b>	Criterios de aceptación para el balance iónico	39
<b>Tabla 4.3</b>	Criterios de aceptación para la comparación de conductividad medida y calculada	40
<b>Capítulo V</b>		
<b>Tabla 5.1</b>	Valores de pH ponderado y porcentaje de muestras ácidas	34
<b>Tabla 5.2</b>	Conductividad de las muestras de depósito húmedo	36
<b>Tabla 5.3</b>	Equivalencia de especies iónicas con respecto al Na <sup>+</sup> marino	42
<b>Tabla 5.4</b>	Valores de iones con respecto al Na <sup>+</sup> marino	42
<b>Tabla 5.5</b>	FE <sub>x</sub> y radios de especies con respecto al Na <sup>+</sup> en el depósito húmedo	43
<b>Tabla 5.6</b>	Flux de depósito húmedo	44
<b>Tabla 5.7</b>	Concentraciones de SO <sub>2</sub> (ppm <sub>v</sub> ) y SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	45
<b>Tabla 5.8</b>	Datos no lineales con pH < 5.6	47

## **Abreviaturas**

AC/CC	Aseguramiento y Control de Calidad
APIVER	Administración Portuaria Integral de Veracruz
Br <sup>-</sup>	Ion bromuro
Ca <sup>2+</sup>	Ion calcio
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de calcio
CaSO <sub>4</sub>	Sulfato de calcio
CAME	Comisión Ambiental de la Megalópolis
CCA	Centro de Ciencias de la Atmósfera
Cl	Cromatografía Iónica
Cl <sup>-</sup>	Ion cloruro
cm	Centímetro
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
EPA	“Environmental Protection Agency”
F <sup>-</sup>	Ion fluoruro
FE	Fase estacionaria
FEx	Factor de enriquecimiento
FM	Fase móvil
H <sup>+</sup>	Ion hidronio
HC	Hidrocarburos
HCl	Ácido clorhídrico
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ion bicarbonato
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
H <sub>2</sub> S	Ácido sulfhídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HYSPLIT	“Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory”
INECC	Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía
INEM	Instituto Nacional de Emisiones
K <sup>+</sup>	Ion potasio
KCl	Cloruro de potasio
Kg/ha	Kilogramos por hectárea
Km	Kilómetro
m	metros
mg	Miligramos
mg/L	Miligramos por litro
ml	Mililitro
mm	Milímetros de pluviómetro
Mg <sup>2+</sup>	Ion magnesio
Na <sup>+</sup>	Ion sodio
NADP	“National Atmospheric Deposition Program”
NARR	“North American Regional Reanalysis”

NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ion amonio
NIST	“National Institute of Standard and Technology”
NOAA	“National Oceanic and Atmospheric Administration”
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ion nitrato
NTN	“National Trends Network”
OMC	Organización Mundial de Comercio
PAPIIT	Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica
Pb	Plomo
pH	Potencial de Hidrógeno
PM <sub>2.5</sub>	Partículas con diámetro menor a 2.5 µm
PM <sub>10</sub>	Partículas con diámetro menor a 10 µm
ppm	Concentración en partes por millón
ppmv	Concentración en partes por millón volumétrico
PST	Partículas suspendidas totales
SCA	Sección de Contaminación Ambiental
SCT	Secretaria de Comunicaciones y Transportes
SEMARNAT	Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SO <sub>x</sub>	Óxidos de azufre
SO <sub>2</sub>	Dióxido de azufre
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ion Sulfato
SO <sub>3</sub>	Trióxido de azufre
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
UTC	“Universal Time Coordinated”
WMO	“World Meteorological Organization”
X <sub>marino</sub>	Fracción marina
X <sub>exceso</sub>	Fracción no marina
µEq/L	Microequivalentes por litro
µm	Micrómetros
µS	Microsiemens

## **Resumen**

El depósito atmosférico es un indicador útil para determinar los niveles de contaminación atmosférica a nivel local o regional. Siendo el depósito húmedo ácido (lluvia ácida) el fenómeno al que se le ha atribuido el deterioro a diversos ecosistemas terrestres y acuáticos, así como la corrosión de algunos materiales situados a la intemperie a nivel mundial.

Desde algunos años la SCA-CCA-UNAM, a través de estaciones de monitoreo atmosférico, ha evaluado el depósito húmedo en diferentes sitios de la costa del Golfo de México. Una de las estaciones se encuentra ubicada en el Recinto Portuario de Veracruz, por lo que el objetivo de este trabajo consistió en evaluar el depósito atmosférico húmedo en esta zona en los años 2016 a 2018, con la finalidad de identificar la presencia de lluvia ácida y señalar si existe la influencia de regiones de procedencia de precursores atmosféricos.

Este estudio fue realizado de acuerdo a los protocolos de muestreo establecidos por la WMO y el NADP. El muestreo fue dividido en dos periodos, cada uno de ellos abarcó la temporada seca (noviembre-mayo) y la temporada de lluvia (junio-octubre). En el periodo I, con 71 muestras cuyo volumen de precipitación acumulado fue de 1,693.29 mm, resultando que el 50.70% de estas muestras fueron de carácter ácido, es decir, con un pH < 5.6. Para el periodo II, la totalidad de muestras fue 83, con un volumen de precipitación acumulado de 1,075.06 mm resultando que el 48.19 % de las muestras fueron ácidas. Los meses con mayor carácter ácido correspondieron al mes de septiembre de 2017 y 2018 con un pH de 4.64 y 4.92 unidades, respectivamente. Por lo tanto, podemos indicar que existe presencia de lluvia ácida en el periodo I, mientras que para el periodo II los niveles se mantienen en el límite mínimo (pH=5.6) de acidez en la zona.

La identificación de iones inorgánicos se realizó mediante la técnica de cromatografía iónica (CI), donde los cationes registrados para el periodo I corresponden en el siguiente orden de abundancia relativa:  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} = \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ = \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$ . Para el periodo II correspondieron al siguiente orden:  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ = \text{H}^+$ . El  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{Mg}^{2+}$  tuvieron una disminución y el  $\text{NH}_4^+$  aumentó con respecto al periodo anterior, En caso de aniones, para ambos periodos la abundancia correspondió de la manera siguiente:  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^-$ . Siendo  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  las especies más importantes en el proceso de formación de lluvia ácida.

Se realizó el cálculo de la fracción marina, el cual reveló que el NaCl tiene una presencia particular en las muestras de lluvia, esto es debido a los aerosoles marinos provenientes del Golfo de México que son arrastrados tierra adentro por los vientos dominantes del Este principalmente en la temporada de lluvia. Por otra parte, la fracción no marina (exceso), manifiesta que especies como  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  son el resultado de la emisión de precursores de la lluvia ácida proveniente de diversas fuentes ajenas al agua marina, posiblemente de fuentes antropogénicas externas o cercanas a la zona de estudio.

El cálculo de los flux ( $\text{mg}/\text{m}^2$  año) de las especies identificadas revelaron el siguiente orden de acuerdo a su proporción en el periodo I:  $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$ . Para el periodo II, los flux correspondieron de la siguiente manera:  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+$ . Cabe señalar que hubo una reducción en los flux para todas las especies iónicas, excepto para  $\text{NH}_4^+$  el cual sufrió un leve aumento. La disminución de los flux pudo verse influida por la disminución en la cantidad de la precipitación pluvial que se suscitó en este periodo. Por otra parte, hay que tener énfasis en el  $\text{Cl}^-$ , ya que de acuerdo a los niveles de flux, esta especie altamente corrosiva podría afectar materiales metálicos que se encuentren cercanos a la zona de estudio en el mediano y largo plazo.

El  $\text{SO}_4^{2-}$  tuvo relevancia representativa en el análisis, por lo que se optó por relacionar directamente esta especie con los datos de concentraciones de  $\text{SO}_2$  mediante un análisis de residuales. Este análisis manifestó que hay dos comportamientos en ambos periodos, uno de ellos es claramente lineal, lo que hace inferir que las emisiones de  $\text{SO}_2$  son *in situ* y se ve reflejado en las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Por otra parte, el comportamiento no lineal podría indicar que las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  están influidas por las emisiones de  $\text{SO}_2$  proveniente de fuentes externas al sitio de estudio.

Para la identificación de las posibles regiones de procedencia del  $\text{SO}_2$ , se realizaron retro-trayectorias con el modelo HYSPLIT para las muestras con carácter ácido y que no cumplieron con el comportamiento lineal en el análisis de residuales. Las trayectorias revelaron la posible influencia de regiones de procedencia externa principalmente de la zona Norte donde se encuentran localizadas fuentes como; la refinería F. I. Madero en Tamaulipas y la termoeléctrica en Tuxpan, Veracruz. Así mismo, las trayectorias indican una posible influencia de la región Sureste del sitio, donde se tienen fuentes como: la ex azufrera en Texistepec y la refinería de Minatitlán, ambas en el estado de Veracruz, y más al sur la refinería en la zona de Salina Cruz, Oaxaca.

Finalmente, con base en los resultados obtenidos se propusieron algunas recomendaciones, entre las que destacan; el uso de combustibles con bajo contenido de azufre, el uso de las nuevas tecnologías empleada en los puertos y establecer límites permisibles de emisión para contaminantes precursores de lluvia ácida.

De manera complementaria, se recomienda seguir con los estudios de  $\text{SO}_2$  y  $\text{Cl}^-$ , la medición de concentraciones de  $\text{NO}_x$ , ya que es un precursor en la formación de lluvia ácida, así como la implementación de nuevas estaciones de monitoreo de depósito atmosférico, lo cual permitirá obtener una mayor información acerca del depósito húmedo en beneficio del entorno ambiental en las zonas urbanas de interés.

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la globalización de la economía se ve reflejada en el comercio a escala mundial, en este proceso, los puertos marítimos juegan un papel importante, ya que son considerados como nodos logísticos estratégicos, donde se calcula que el 80% de las mercancías que se comercializan en el mundo se mueven por vía marítima a través de los puertos, siendo un sector dinámico por el potencial que representa, la movilización y el almacenaje de mercancías (Benítez, 2016).

Con el rápido crecimiento de los puertos y Recintos Portuarios, es posible pensar en contaminación ambiental, ya que la contaminación puede generarse por diversas actividades portuarias como; comercio, transporte, bodegas, almacenes, sitios de atraque, etcétera. Estas actividades no sólo se realizan durante las operaciones del puerto, sino que también durante su establecimiento y construcción.

En la última década, se están llevando a cabo una serie de estrategias de desarrollo sustentable para puertos marítimos y Recintos Portuarios alrededor del mundo, para modificarlos en Puertos Verdes "Green Port". Estos puertos surgen como una solución a la contaminación ambiental, desarrollando sus actividades para minimizar el impacto ambiental, impulsando el uso de energías renovables, modernizando sus servicios y asentando estándares altos de sustentabilidad a sus usuarios (EPA, 2017).

En México, los puertos marítimos desempeñan un papel importante para el crecimiento de la economía del país, ya que se beneficia enormemente de las actividades productivas y económicas que le brindan los mares, principalmente labores como; la pesca, la extracción de hidrocarburos, el comercio portuario, el turismo, entre otras. El país cuenta con 38 puertos marítimos conocidos, entre los que destacan los puertos del Golfo de México como; Cayo Arcas, Campeche, Veracruz, Dos Bocas y Tabasco (SCT, 2017).

Dentro de los puertos más activos de México, el puerto de Veracruz, es considerado el puerto marítimo comercial más importante del país, en términos de valor de carga manejada (27 millones de toneladas en 2017). Siendo un nodo logístico y estratégico para el desarrollo económico del Estado de Veracruz. Elegido para importadores y exportadores de productos como; automóviles, granel, minerales, combustibles, petróleo, etcétera, hacia y desde Estados Unidos, Canadá, Sudamérica y Europa (APIVER, 2016).

Por esta razón, la Administración Portuaria Integral de Veracruz (APIVER), en su búsqueda por atender sus limitaciones en capacidad de carga, tiempos y costos en el paso de mercancías y manejo de las mismas, realiza una ampliación del puerto actual como una respuesta inmediata al crecimiento económico mundial. Con esta ampliación, se estima que se podría generar una mayor influencia de contaminantes atmosféricos, provocando la formación de lluvia ácida en la zona, por lo que se realizan estudios de monitoreo de calidad del aire para determinar las concentraciones de precursores de este fenómeno, encontrándose un posible deterioro al entorno ambiental en la zona.

El depósito atmosférico es un indicador útil sobre los niveles de contaminación atmosférica, especialmente si se trata de depósito atmosférico húmedo ácido (lluvia ácida) (Parker, 1983), el cual, nos ayudaría a obtener una posible respuesta sobre los niveles de contaminación en la calidad del aire en el sitio de estudio. La evaluación del depósito atmosférico húmedo también podría indicar si existe un cambio en la composición química de la atmósfera, además de conocer si las emisiones son generadas principalmente por actividades antropogénicas locales o externas a la zona del Recinto Portuario de Veracruz.

Por lo tanto, el propósito de este proyecto es evaluar e identificar si existe alguna contribución manifiesta del depósito atmosférico húmedo debido a la ampliación del puerto actual de Veracruz. Para atender esta situación, APIVER realiza una colaboración con la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México (SCA-CCA-UNAM) para analizar el depósito atmosférico húmedo de la zona. En el laboratorio de dicha sección, se analizaron los parámetros fisicoquímicos (conductividad, alcalinidad y pH) de las muestras de lluvia, la identificación de iones mediante la técnica de Cromatografía Iónica (CI), además, se realizaron trayectorias de retroceso con el modelo HYSPLIT, para determinar si existe la influencia de regiones de procedencia de contaminantes atmosféricos que estén interviniendo en la calidad del aire y en el depósito húmedo en la zona durante el periodo de estudio.

## **1.1 Objetivo general**

Evaluar el depósito atmosférico húmedo en el Recinto Portuario de Veracruz para identificar la presencia de lluvia ácida y posibles regiones de procedencia de precursores durante los años 2017 y 2018.

## **1.2 Objetivos particulares**

- Revisar la selección del sitio de muestreo para la evaluación del depósito atmosférico húmedo con base en los protocolos del NADP.
- Determinar los parámetros fisicoquímicos (conductividad y pH) y cuantificar los iones inorgánicos presentes en las muestras de depósito húmedo por Cromatografía Iónica (CI).
- Calcular los flux de iones presentes en las muestras de depósito húmedo para determinar su posible influencia en la corrosión de materiales.
- Evaluar las regiones de procedencia de precursores de depósito húmedo ácido mediante el uso del modelo de trayectoria de retroceso para las muestras más representativas.

## CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

Actualmente, la contaminación ambiental es uno de los problemas más severos a nivel mundial, en especial, la contaminación del aire, que constituye un fenómeno que tiene incidencia perjudicial sobre la salud humana y el entorno ambiental. Está presente en todas las sociedades, independientemente del nivel de desarrollo socioeconómico de cada región.

Con el crecimiento de la industria en las últimas décadas, se han generado necesariamente un elevado consumo en los recursos naturales, lo que se interpreta en un alto consumo energético, generando residuos sólidos, líquidos y gaseosos. Estos últimos son productos del gasto de combustibles fósiles que afectan la calidad del aire principalmente en las zonas urbanas y en nodos estratégicos de intercambio de bienes y productos como los puertos marítimos (Vélez, 2010).

La contaminación del aire en las zonas portuarias es un problema que ha tomado importancia en los últimos años, ya que la calidad del aire en estas zonas se ve contaminada no sólo por fuentes ordinarias como la industria química, la metalurgia, el automóvil, el ferrocarril y el transporte aéreo, sino también por actividades portuarias (tránsito de barcos, carga, descarga y almacenamiento de productos) que constituyen fuentes de contaminación atmosférica.

Los principales contaminantes atmosféricos emitidos a la atmósfera pueden atribuirse principalmente a 2 tipos de fuentes: fuentes naturales y fuentes antropogénicas, estas últimas derivadas de la actividad humana.

### 2.1 Fuentes de contaminación atmosférica

- **Fuentes naturales:** Son resultado de fenómenos de la vida animal y vegetal, como las emisiones producidas por los volcanes, océanos y la erosión del suelo (SEMARNAT, 2010).
- **Fuentes antropogénicas:** Este tipo de fuentes son originadas por las actividades diarias del ser humano, entre ellas; la industria química, la quema de combustibles, minería, tratamiento de residuos y la agricultura (INEM, 2008).

Dentro de las fuentes antropogénicas, podemos clasificarlas en:

- **Fuentes estacionarias o puntuales:** Son principalmente instalaciones industriales como: la química, textil, alimentaria, maderera, metalúrgica, metálica, entre otras. En estas actividades, los principales contaminantes están asociados a la combustión de combustibles (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, CO e HC) (INECC, 2007).
- **Fuentes móviles:** Cualquier máquina, aparato o dispositivo emisor de contaminantes a la atmósfera, al agua y al suelo que no tiene un lugar fijo. Se consideran fuentes móviles todos los vehículos como; automóviles, ferrocarril, barcos, aviones, etcétera (SEMARNAT, 2010).

La descripción de las fuentes de emisión, se enfoca principalmente en los contaminantes atmosféricos, ya que algunos de estos contaminantes suspendidos en altas concentraciones pueden perjudicar al ser humano, animales, vegetales o materiales de forma aguda o crónica. Estos contaminantes se encuentran en forma de partículas sólidas, líquidas, gases o combinados (SEMARNAT, 2010).

## 2.2 Categorización de contaminantes

Los contaminantes atmosféricos se pueden clasificar de acuerdo a diferentes aspectos: por su origen, composición química y por su estado físico.

### Por su origen se clasifican como;

**Contaminantes primarios:** Proviene directamente de las fuentes de emisión como son el plomo (Pb), monóxido de carbono (CO), óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), hidrocarburos (HC) y partículas (PST, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub>) considerados contaminantes criterio (CAME, 2016).

**Contaminantes secundarios:** Contaminantes que se originan en la atmósfera a partir de alguna reacción química de otros contaminantes u otras sustancias presentes, sujetas a cambios por reacción con la luz solar (SEMARNAT, 2013).

### Contaminantes por composición química son:

- **Contaminantes orgánicos:** Son compuestos formados principalmente por hidrógeno carbono y oxígeno, los cuales son derivados de hidrocarburos como son aldehídos y cetonas, además de algunos compuestos aromáticos, alifáticos y policíclicos (Delira, 2009).
- **Contaminantes inorgánicos:** Son fundamentalmente compuestos procedentes del nitrógeno (NO<sub>x</sub>), carbono (CO, CO<sub>2</sub>), compuestos halogenados derivados del F, Cl, y Br y algunos metales o iones metálicos (Campos, 2000).

### Contaminantes por su estado físico se catalogan en:

**Gases:** Generalmente al formarse este tipo de contaminantes se mantienen suspendidos en la atmósfera y no se depositan de forma inmediata en la superficie de la tierra. Estas sustancias pueden ser vapores de sustancias líquidas y sólidas, provenientes de procesos industriales (Campos, 2000).

**Partículas o aerosoles:** Estos son una mezcla de compuestos muy pequeños (líquidos y sólidos) suspendidos en el aire. Esta mezcla varía significativamente en tamaño, forma y composición, dependiendo fundamentalmente de su origen. Las partículas están constituidas principalmente por metales, compuestos orgánicos, material de origen biológico, iones, polvo y humo (SEMA, 2017).

Algunos de los contaminantes que se encuentran suspendidos en la atmósfera son transportados a la superficie por un mecanismo natural de limpieza llamado depósito atmosférico. Este proceso es un indicador válido sobre los niveles de contaminación ya que permite determinar la magnitud y la composición química de los compuestos que son producto de la reacción de los gases, aerosoles y partículas que han sido introducidos a la atmósfera por diferentes fuentes de emisión, aportando datos para evaluar el posible impacto en los ecosistemas a nivel local o regional (Parungo et al., 1990).

### 2.3 Depósito atmosférico

El depósito atmosférico es el proceso por el cual las partículas, aerosoles, gases y todos aquellos compuestos que se encuentran en la atmósfera, generados por fuentes naturales (incendios forestales, volcanes u océanos) o actividades antropogénicas (plantas termoeléctricas, vehículos automotores, fábricas y otras actividades humanas) se depositan en la superficie terrestre (NADP, 2000).

El depósito atmosférico ocurre por dos vías: húmeda y seca, resultando de la precipitación y del depósito de gases y partículas, los elementos de estas fases son altamente dependientes de la forma en que fueron emitidos, de la solubilidad del elemento, así como del pH de la lluvia, siendo reconocida como una fuente potencial de contaminación atmosférica a los ecosistemas terrestres y acuáticos con sus correspondientes efectos adversos sobre seres vivos que en ellos habitan (Seinfeld, *et al.*, 1998).

#### 2.3.1 Depósito seco

El depósito seco son compuestos y partículas suspendidas en la atmósfera que son arrastrados por el viento y la fuerza de gravedad precipitando a la superficie terrestre. Este fenómeno ocurre a través de un proceso complejo tales como la sedimentación, imputación y adsorción. El depósito seco puede ser particularmente importante cerca de zonas urbanas e industriales, donde la concentración de partículas y polvo es alta. Los factores que gobiernan el depósito seco de una especie son el nivel de la turbulencia en la atmósfera, las propiedades químicas de la especie, la naturaleza de la superficie, turbulencia en la atmósfera cercana a la capa del suelo, la solubilidad y la reactividad química, y finalmente el tamaño de partícula, la densidad y la forma puede determinar si es capturada por la superficie (Seinfeld, *et al.*, 1998).

Los flux de depósito seco son difíciles de medir directamente pero pueden ser estimados como el producto de la velocidad del depósito seco y la concentración de contaminantes correspondientes, sin embargo, la velocidad del depósito seco depende de varias variables, como el tamaño de la partícula, la meteorología, estabilidad atmosférica, humedad relativa, velocidad del viento, etcétera (Seinfeld, *et al.*, 1998).

El flux del depósito seco se puede representar por la siguiente ecuación:

$$F = [V_d] [C] \quad (\text{Ec. 2.3.1})$$

Donde  $V_d$  es la velocidad del depósito seco, y  $C$  es la concentración de un contaminante.

### 2.3.2 Depósito húmedo ácido

El depósito húmedo ácido (lluvia ácida) es todo compuesto suspendido en la atmósfera que precipita en forma de lluvia, nieve, granizo o niebla que presenta un valor de pH inferior a 5.6, valor de pH natural de la lluvia, debido al equilibrio químico entre el CO<sub>2</sub> atmosférico y el H<sub>2</sub>O. Este equilibrio se puede representar como lo señala la ecuación 2.3.2 (Wark y Warner, 2001):



El depósito húmedo ácido se puede expresar en Kg/ha (kilogramos por hectárea). Donde compuestos como el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) reaccionan con la humedad de la atmósfera y propician la formación de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), respectivamente. Estos compuestos están relacionados con el carácter ácido de la lluvia, y son identificados comúnmente como sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) en el depósito húmedo (Seinfeld, *et al.*, 1998).

La variable naturaleza de la precipitación influye en el depósito húmedo, así mismo, el tamaño de las nubes, las gotas de lluvia y los aerosoles. Durante la precipitación hay una influencia meteorológica que afecta la composición química atmosférica induciendo algunos factores como: a) Composición y concentración de contaminantes, b) Dispersión y transporte de contaminantes y c) Transformaciones fisicoquímicas.

Por otra parte, el flux de depósito húmedo podría indicar si existe influencia de alguna especie contenida en la lluvia que podría afectar un periodo de tiempo. El cálculo del flux de depósito húmedo sigue un proceso inferencial donde la concentración de iones es multiplicada por el volumen de precipitación como lo indica la ecuación 2.3.3.

$$F = [C] [P] \quad (\text{Ec. 2.3.3})$$

Donde F es el flux de depósito húmedo, C es la concentración de iones medida en la precipitación y P es la precipitación en un espacio de tiempo establecido (mes, año, periodo).

### 2.4 Precursores del depósito húmedo ácido

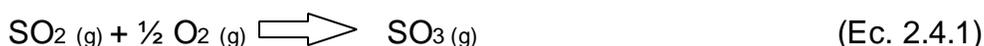
Los precursores de depósito húmedo ácido son principalmente compuestos de azufre y nitrógeno suspendidos en la atmósfera que son emitidos por fuentes naturales o antropogénicas, y las características de generación dependen de factores meteorológicos y químicos ocasionando uno de los principales problemas de contaminación atmosférica (Vélez, 2010).

## 2.4.1 Compuestos de azufre (SOx)

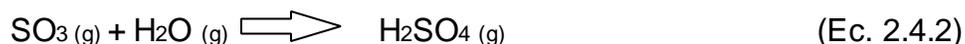
Las especies de azufre que propician la formación de depósito húmedo ácido pueden emitirse naturalmente a la atmósfera por actividades de tipo biológicas, volcánicas y depósito de áreas marinas y litorales (Manahan, 2007). Por otra parte, los compuestos de azufre también pueden provenir de fuentes antropogénicas tales como el transporte terrestre, aéreo, fluvial o marítimo, las industrias químicas y plantas de energía, ya que emplean la combustión del carbón o combustibles con contenido de azufre (Vélez, 2010).

Estos compuestos de azufre son precursores de depósito húmedo ácido, uno de ellos es el SO<sub>2</sub> que es un gas a temperatura ambiente, incoloro, con olor picante e irritante y más pesado que el aire, que se disuelve ligeramente en el agua de la atmósfera formando ácido sulfuroso (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) o trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>), que posteriormente da lugar a la formación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en forma de aerosoles. (Jiménez, 2001).

El SO<sub>2</sub> se convierte parcialmente a SO<sub>3</sub> en la atmósfera de acuerdo a la siguiente reacción.



Por otra parte, el SO<sub>3</sub> produce H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> junto con la humedad presente en el aire, como lo indica la siguiente reacción:

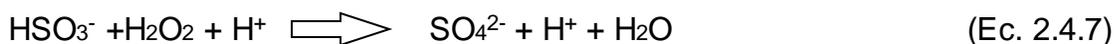


Los mecanismos mediante los cuales el SO<sub>2</sub> es oxidado en la atmósfera para convertirse en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, han sido ampliamente estudiados. Uno de ellos, es con la intervención de radicales producidos por mecanismos fotoquímicos. En condiciones de baja humedad, la reacción más importante es con el radical hidroxilo (HO) (Manahan, 1994).

En fase gaseosa se llevan a cabo estas reacciones:



Reacciones en fase acuosa:

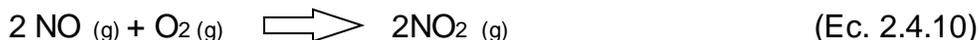
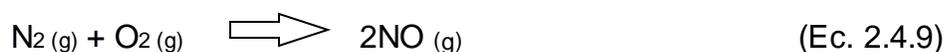


## 2.4.2 Compuestos de nitrógeno (NOx)

Los principales compuestos de nitrógeno que interactúan con la atmósfera para la formación de depósito húmedo son los óxidos de nitrógeno (NOx), estos incluyen tanto al óxido de nitrógeno (NO) como al dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) (Bravo, *et al.*, 1999).

La mayor parte de los NOx emitidos a la atmósfera son en la forma NO. El NO es un gas incoloro, inerte a temperatura normal pero se oxida a temperaturas altas a más de 1100 °C por oxidación del nitrógeno atmosférico. También se forma durante la fabricación de ácidos nítricos y sulfúricos. Se estima que el 10% del NO en el mundo es emitido por procesos industriales, mientras que el 90% resulta de la combustión del petróleo, gas natural y el carbón (Jiménez, 2001).

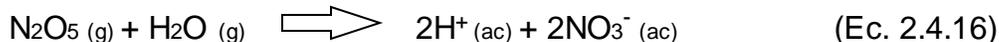
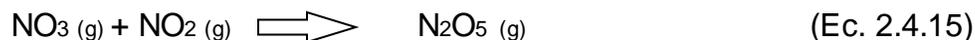
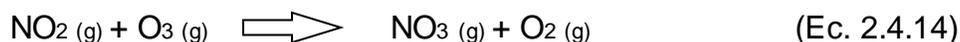
A continuación se muestran las reacciones de nitrógeno que se pueden llevar a cabo en la atmósfera:



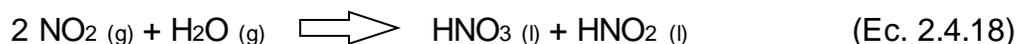
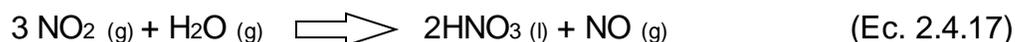
Los NOx pueden reaccionar con la humedad atmosférica (H<sub>2</sub>O) para originar HNO<sub>3</sub> siguiendo las siguientes reacciones (Schwartz, 1989):



En fase gas seguida de fase acuosa:



Otras reacciones de generación de HNO<sub>3</sub> y NO, o HNO<sub>3</sub> y HNO<sub>2</sub>, según la cantidad de NO<sub>2</sub> que reaccione con el agua de la atmósfera son:



A continuación, la figura 2.1 muestra el proceso de formación de depósito atmosférico (húmedo y seco).

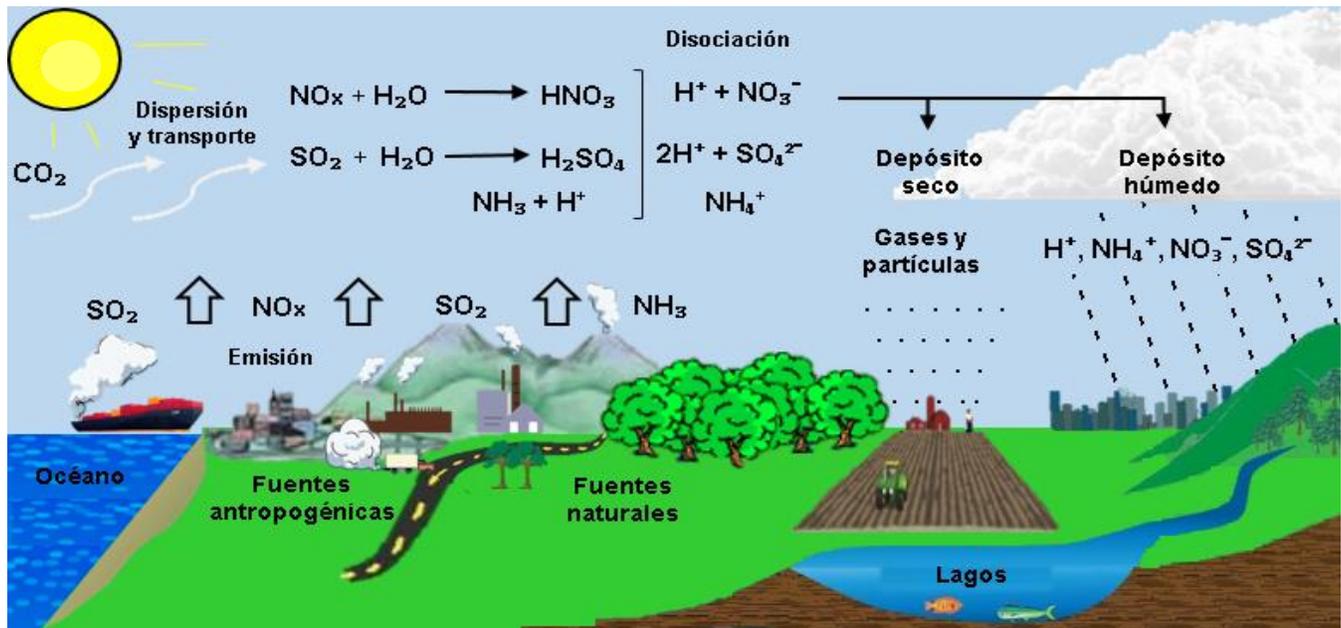


Figura 2.1. Proceso de formación de depósito atmosférico  
Fuente: Imagen adaptada de Vélez *et al.*, 2010

## 2.5 Daños provocados por el depósito húmedo ácido

El depósito húmedo ácido puede causar efectos nocivos en diversos ecosistemas tanto terrestres como marinos, así como a edificios y construcciones patrimoniales situados a la intemperie.

### 2.5.1 Ecosistemas acuáticos

La lluvia ácida puede producir una disminución de la capacidad para neutralizar ácidos en los cuerpos de agua (lagos, ríos y lagunas), perjudicando el desarrollo de la fauna acuática (anfibios, hongos, moluscos y peces), disminuyendo rápidamente el número de ellos y alterando los niveles de la cadena trófica (Vélez *et al.*, 2010).

El nitrógeno también limita el crecimiento de algas en las zonas costeras, alterando el ciclo y balance de los nutrientes. Estos mismos mecanismos suministran nitrógeno al océano abierto y a la atmósfera, donde se ha demostrado que el depósito de nitrógeno afecta el crecimiento del plancton marino.

### **2.5.2 Ecosistemas terrestres**

Los efectos de la acidificación del suelo varían dependiendo sus características. Los suelos que son más ricos en sustancias básicas, es más efectiva ante estas condiciones; estos suelos son principalmente del tipo calcáreo, basáltico y rocas ígneas. Los suelos que contienen rocas arsénicas, cuarcíferas y terrenos de granito son los más propensos a la alteración de su química natural por la acidez (Vélez *et al.*, 2010).

Los suelos expuestos directamente a la lluvia ácida pueden ser favorecidos a corto plazo, ya que los nitratos contenidos en la lluvia pueden ejercer un efecto fertilizante contra la desnitrificación natural del suelo, pero en un lapso más largo, pueden inducir un daño directo, contribuyendo a la erosión. La vegetación también puede presentar dificultades para absorber agua y nutrientes del suelo, interrumpiendo la fotosíntesis, secando las hojas y el follaje, ocasionando que sean vulnerables a plagas e incluso provocando la muerte de muchas especies.

### **2.5.3 Edificios y construcciones**

El SO<sub>2</sub> y los NO<sub>x</sub> provocan la corrosión a monumentos arqueológicos situados a la intemperie, ya que están contruidos con mármol, piedra caliza o dolomita y el contacto con la lluvia ácida disuelve el carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) con el que están hechas (Amann, *et al.*, 1999). Los SO<sub>2</sub> y el NaCl son los principales agentes corrosivos de materiales metálicos y su presencia en ciertas regiones depende de las características atmosféricas y geográficas del lugar (Felliu y Morcillo 1982).

### **2.5.4 Salud humana**

La lluvia ácida afecta principalmente de forma indirecta la salud humana. Un efecto indirecto tiene que ver con el arrastre de metales tóxicos como aluminio y cadmio en los suelos, estos metales son liberados a un pH inferior a 5 y depositados en los cuerpos de agua de lugares de donde las poblaciones se abastecen. Consecuencias directas sólo se dan niveles extremos de acidez, lluvia fuertemente ácida, presenta afecciones en ojos, piel y pérdida del cabello (Vélez *et al.*, 2010).

## **2.6 Modelación atmosférica**

Los precursores de depósito húmedo a menudo son transportados en la mesoescala<sup>1</sup> entre 10 a 1000km de la fuente de emisión, esto puede ocurrir en un periodo de horas a días antes de ser removidos de la atmósfera por depósito seco o húmedo. El transporte atmosférico y las regiones de procedencia de estos precursores pueden ser estimados utilizando modelos de trayectoria (Sosa, *et al.*, 2019). Un modelo de trayectoria es un estimado del movimiento del centro de masa de una parcela de aire. Este movimiento incluye, campos de vientos, espacio-temporal, una trayectoria representa el efecto integrado de las condiciones meteorológicas (Stohl, 1997).

<sup>1</sup> Sistemas de movimiento que tienen escalas horizontales en un rango de 10 a 1000km.

Uno de los modelos de trayectoria más utilizados en la literatura es el modelo HYSPLIT, para establecer la relación entre las regiones donde se localizan fuentes de emisión de contaminantes y las zonas receptoras de interés (Draxler et al., 2010).

### 2.6.1 Modelo HYSPLIT

El modelo Híbrido Lagrangiano de Trayectoria Integrada de Partícula Única (HYSPLIT) por sus siglas en inglés, es un sistema completo de computación para el cálculo simple de una trayectoria siguiendo una parcela de aire. Se utiliza para determinar complejas simulaciones de transporte, dispersión, transformación química y depósito. HYSPLIT es uno de los modelos más utilizados en la comunidad de ciencias atmosféricas para el transporte y dispersión atmosférico. (Draxler *et al.*, 2010). Fue elaborado por el Laboratorio de Recursos Atmosféricos (Air Resources Laboratory– ARL) de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA) por sus siglas en inglés, de Estados Unidos.

Uno de las aplicaciones comunes del modelo es la “back-trajectory” o retro-trayectoria para determinar el origen de las masas de aire y establecer relaciones fuente – receptor. Bajo las aproximaciones híbridas Eulerianas y Lagrangianas, HYSPLIT puede simular una distribución de contaminantes a partir de una partícula simple o siguiendo el movimiento dispersivo de un gran número de partículas que se deja llevar por el viento pasivamente, entonces su trayectoria estará representada por la integral en tiempo y espacio del vector de posición. Este modelo de trayectoria de retroceso utiliza campos meteorológicos medidos o modelados para estimar la ruta central más probable sobre las áreas geográficas que proporcionaron aire a un receptor en un momento dado (Draxler *et al.*, 2010).

El modelo HYSPLIT se utiliza para estimar trayectorias progresivas o regresivas de una masa de aire, algo muy útil para interpretar un evento que afecte la calidad del aire. El análisis de trayectorias regresivas, favorece a determinar los orígenes y fuentes de los contaminantes, mientras que el análisis de trayectorias progresivas ayuda a precisar la dispersión de los contaminantes, utilizando variables meteorológicas en tiempo real (altura del terreno, temperatura ambiente, lluvia, humedad relativa y radiación solar). Todas estas variables se archivan en una base de datos, que pueden emplearse si se desea ejecutar alguna corrida del modelo en un tiempo posterior. Algunos ejemplos de las aplicaciones incluyen; el seguimiento y previsión de la liberación de material radiactivo, humo de incendios forestales, polvo transportado por el viento, emisión de contaminantes de diversas fuentes (estacionarias y móviles) y cenizas volcánicas (Draxler, et al, 2010).

Para este trabajo, se ejecutó el modelo HYSPLIT con el fin de elaborar retro-trayectorias que pudieran describir la trayectoria de precursores en días específicos, los cuales se describen con mayor detalle en el apartado 5.8.

## CAPÍTULO III. ZONA DE ESTUDIO

La Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM (SCA-CCA-UNAM), cuenta con una estación de monitoreo de depósito atmosférico, ubicada en la zona del Recinto Portuario de Veracruz. La estación está adaptada con base en las normas establecidas como un sitio para el muestreo de depósito atmosférico por el National Atmospheric Deposition Program (NADP).

### 3.1 Descripción del sitio de estudio

#### 3.1.1 Ubicación

La estación de monitoreo atmosférico se encuentra ubicada dentro de la zona portuaria del municipio de Veracruz. Este municipio se sitúa en la zona centro del estado, en la región conocida como Sotavento, sus coordenadas  $19^{\circ} 12' 25''$  latitud Norte,  $96^{\circ} 08' 10''$  longitud Oeste, a una altura de 8 m sobre el nivel del mar. Limita al Norte con el municipio de La Antigua y el Golfo de México; al Sur con los municipios de Medellín y Boca del Río; al Este con el Golfo de México y al Oeste con los municipios de Manlio Fabio Altamirano y Paso de Ovejas. El municipio de Veracruz cuenta con una población de 609,964 habitantes y es considerada como la ciudad más grande e importante del estado. Se encuentra ubicada a 90 km de distancia de la capital del estado, Xalapa, y a 400 km de distancia de la Ciudad de México. (INEGI, 2017). La figura 3.1 muestra el mapa satelital del municipio de Veracruz.



Figura 3.1 Mapa satelital del municipio de Veracruz

Fuente: Google Maps <https://www.google.com.mx/maps/place/Veracruz>

La figura 3.2 indica la localización satelital de la estación de monitoreo atmosférico dentro del Recinto Portuario de Veracruz.



Figura 3.2 Localización satelital de la estación de monitoreo atmosférico  
Fuente: Google Maps <https://www.google.com.mx/maps/place/Veracruz>

La estación de monitoreo atmosférico se encuentra adyacente al Bulevar Portuario y al camino a San Juan de Ulúa como se indica en la figura 3.3.



Figura 3.3 Ubicación de la estación de monitoreo atmosférico  
Fuente: Google Maps <https://www.google.com.mx/maps/place/Veracruz>

La figura 3.4 muestra el exterior de la estación de monitoreo atmosférico en el sitio de estudio.



Figura 3.4 Exterior de la estación de monitoreo atmosférico  
Fuente: SCA-CCA-UNAM, 2018

### 3.1.2 Características climáticas y geográficas del sitio

#### Clima

El tipo de clima en el municipio de Veracruz es de tipo cálido húmedo con una temperatura mayor a 18°C, según el sistema de clasificación climática de Köppen. La temperatura media anual es de 23 °C, la temperatura máxima promedio es de alrededor de 32°C y se presenta en los meses de abril y mayo; la temperatura mínima promedio es de 13°C y se presenta en el mes de enero. En mayo se presenta la temporada con clima cálido y poco lluvioso, mientras que de junio a octubre se tiene clima cálido-lluvioso, debido a la influencia del monzón del Golfo, que está relacionado con los vientos que dominan durante gran parte del año. Sin embargo, de mayo a octubre se manifiestan vientos del Norte debido a los frentes fríos que predominan en este periodo. La velocidad de los vientos con mayor dominancia es, para los vientos del Norte, de más de 8.0 m/s; para los del Noreste entre 4.0 y 8.0 m/s; los del Este presentan una velocidad de 2 m/s a 8.0 m/s y los del Noroeste de 3.9 m/s a más de 8.5 m/s (INEGI, 2017).

#### Precipitación

La precipitación media es de 1,500 mm anuales, las lluvias se presentan en verano en los meses de junio a octubre; presentando poca oscilación térmica y en los meses de invierno se presentan lluvias asociadas con los llamados nortes. Los llamados nortes son una condición extrema donde la componente dominante del viento es del Norte, con una gran intensidad y lluvias de invierno.

Para el caso de verano, las precipitaciones son principalmente nocturnas, al amanecer o en la mañana procedentes de las llamadas ondas del Este o ciclones tropicales que representan las condiciones extremas de viento que pueden generar gran ventilación sobre la zona y lluvias intensas. Los vientos cerca de la superficie son principalmente dominantes del Este casi todo el año (en promedio), de manera más marcada en los meses de invierno, que en los de verano. La época seca, inicia a mediados de octubre y termina a mediados de mayo, principalmente en el periodo de inicio de los frentes fríos, cambiando a templado y poco lluvioso en los meses de noviembre a marzo.

También se presentan condiciones de estancamiento que corresponde a una situación en que el viento deja de circular y existe gran estabilidad atmosférica. Cada año, principalmente en los meses de primavera, ocurren dos o tres episodios de estancamiento.

### **Relieve y Suelo**

El sitio de estudio se encuentra dentro de la región conocida como sotavento, situada en la zona central y costera del estado de Veracruz. Cuenta con una superficie de 247.90 km<sup>2</sup>, cifra que representa el 0.34% de la extensión total del estado de Veracruz. En esta parte de la región se encuentran suelos con pequeñas alturas y valles en la periferia de la zona (INAFED, 2010).

El suelo predominante en la región es de tipo feozem y luvisol, el primero tiene una capa superficial rico en materia orgánica y nutrientes susceptibles a la erosión; el segundo acumula arcilla en el subsuelo, también es susceptible a la erosión, su uso está distribuido en actividades agrícolas, ganaderas, ejidales, pequeña propiedad y urbana (INAFED, 2010).

### **Fauna y vegetación**

La vegetación en la región es de tipo selva baja caducifolia, constituida por árboles que pierden sus hojas durante la época invernal, encontrando árboles como el liquidámbar y el ocote (INAFED, 2010). Los climas cálidos húmedos y subhúmedos propician el desarrollo de una gran variedad de cultivos tales como cítricos, mangos, café, arroz, piña, vainilla plátano, caña de azúcar y maíz, entre otros. (INEGI, 2017).

En el municipio existe una gran variedad de animales silvestres entre los que se encuentran principalmente la garza, gaviota, conejos, ardillas, tuzas, entre otros. Además de gran variedad de insectos. (INAFED, 2010).

### **Actividades económicas**

Las principales actividades económicas en el municipio de Veracruz se encuentran; el comercio, servicio inmobiliarios, turismo, fabricación de productos derivados del petróleo y carbón, industria química, industria del plástico y hule, construcción, minería y gas. Mientras que a futuro se espera que sean: logística, servicios médicos, puertos, energías renovables, productos para la construcción y proveedores automotrices (SE, 2010).

## CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA

Para la revisión del sitio de muestreo se tomaron en cuenta los requerimientos establecidos por el NADP para el acondicionamiento e instalación de una estación de monitoreo/muestreo en la zona costera del Puerto de Veracruz. Algunos de los principales requisitos son: los climáticos, sociales y culturales, todos ellos ligados a estudios de investigación desde los años ochenta en la zona costera del Golfo de México y donde se ha monitoreado el fenómeno de la lluvia ácida, observando diferentes afectaciones sobre todo al patrimonio cultural. Así mismo, por su posición geográfica es posible guiarse de los parámetros meteorológicos y climáticos de la región, ya que esto nos proporciona una información acerca de eventos meteorológicos que pueden influir en la composición química de la lluvia.

Hay diferentes tipos de requerimientos técnicos propuestos por el NADP para la instalación y selección del sitio de muestreo, requerimientos regionales y locales, así como criterios de ubicación de equipos (colector, pluviómetro y estación meteorológica) que son indispensables para la logística del muestreo (NADP, 2014).

### 4.1 Selección del Sitio

Los lugares para los sitios de muestreo suelen estar seleccionados para representar áreas fisiográficas principales, zonas acuáticas y forestales, región o eco región. Los sitios de muestreo deben incluir locaciones donde existan cuerpos de agua en zonas marinas y costeras, así como regiones hidrológicas importantes, que puedan estar padeciendo los efectos de la contaminación atmosférica (NADP, 2014).

Hay que tener una consideración adicional sobre la información disponible de las fuentes de emisión, formas predominantes del depósito, la frecuencia de las precipitaciones y otros procesos meteorológicos y atmosféricos que influyen en el depósito de sustancias en cada área. Esta información permite la interpretación a detalle de las variaciones espaciales y temporales en la química del depósito atmosférico tanto a nivel nacional como regional (NADP, 2014).

Un requerimiento para la selección de sitios de muestreo es de acuerdo con la densidad de población en la zona, ya que ésta deberá permanecer en un radio de 15 km del sitio. La tabla 4.1 indica las clasificaciones del sitio de acuerdo al NADP.

Tabla 4.1 Clasificación de sitios NADP

Clasificación del sitio	Población/ km <sup>2</sup>
Aislado	< 10
Rural	10 - 99
Suburbana	100 - 399
Urbana	≥ 400
Investigación/Provisional	Na

Los sitios que no cumplen con los criterios de emplazamiento por el NADP, pero que son de interés científico, se designan como Investigación/Provisional. Una estación de monitoreo en una torre, sobre un dosel del bosque es un ejemplo de tal sitio.

## **4.2 Criterios de Ubicación del colector y el pluviómetro**

### **4.2.1 Requerimientos Regionales**

El colector debe estar ubicado en una zona que represente una región y donde el impacto de las fuentes puntuales o de área, sea mínimo. El sitio designado debe suministrar una representación aprovechable de las fuentes de depósito. Las fuentes contempladas deben incluir operaciones industriales, así como áreas urbanas y sub-urbanas relacionadas con esas fuentes. El sitio debe estar al menos a 10 km de distancia de plantas de energía eléctrica e industrias de manufactura. Si se tienen fuentes de emisión viento arriba del sitio, la distancia se debe incrementar a 20 km. Este mismo criterio aplica para áreas urbanas y sub-urbanas, donde la población es de alrededor de 10,000 habitantes. Para focos de población con más de 75,000 habitantes, que se encuentran viento arriba del sitio de muestreo, la distancia debe tener un mínimo de 40 km (NADP, 2014).

### **4.2.2 Requerimientos Locales**

Una vez que se cumple con los requerimientos regionales, se debe tener en cuenta las fuentes locales relacionadas con el transporte, operaciones agrícolas y almacenamiento de ciertos productos, ya que influyen en la selección del sitio representativo de una región a largo plazo. No deben de existir fuentes móviles tales como autopistas, caminos de terracería o ríos navegables dentro de un perímetro de 100 m alrededor del sitio designado para la ubicación de la estación de muestreo (NADP, 2014).

El tráfico local alrededor del sitio asignado puede ser un problema, de modo que la concentración de tráfico vehicular y el tipo de vehículos, determinará si el sitio es recomendable o no para ser usado como estación. En caso de sitios rurales, la presencia de granjas debe estar al menos a 500 m de distancia de la estación, animales de pastura o albergues de aves deben de estar al menos a 20 m de distancia del sitio (NADP, 2014).

Se debe considerar también el cambio de uso de suelo en el futuro, por lo que es recomendable tener sitios alternos, una vez que los vigentes sitios pierdan su representatividad en la región. El sitio debe ser accesible durante todo el año, y en condiciones climáticas normales. Debe ser seguro contra el vandalismo y de animales, tanto salvajes como domésticos (NADP, 2014).

Además, deberá cumplir en la medida de lo posible con lo siguiente:

- El colector debe ser instalado sobre tierras despejadas a nivel de 1 m de altura, en una base de aluminio. Si el lugar cuenta con vegetación natural, el colector debe situarse a una distancia libre mayor a 5 m del pluviómetro, pero menor de 30 m y con pendiente de  $\pm 15\%$ . Los cambios repentinos en la pendiente dentro de los 30 m del colector también deben ser evitados.

- La vegetación en el sitio debe ser mantenida a menos de 2 metros de altura. A fin de evitar la acumulación de polvo en las hojas y ramas.
- No debe existir ningún objeto o estructura sobre el colector. Se aconseja ubicar el colector a una distancia equivalente a dos veces la altura del objeto para que forme un ángulo de 30° o 45° con respecto a la horizontal y la altura del objeto.

De acuerdo con el manual de criterios que establece el NADP para la selección de sitio, este debe contar con las características descritas en la figura 4.1 para la ubicación del colector y pluviómetro.

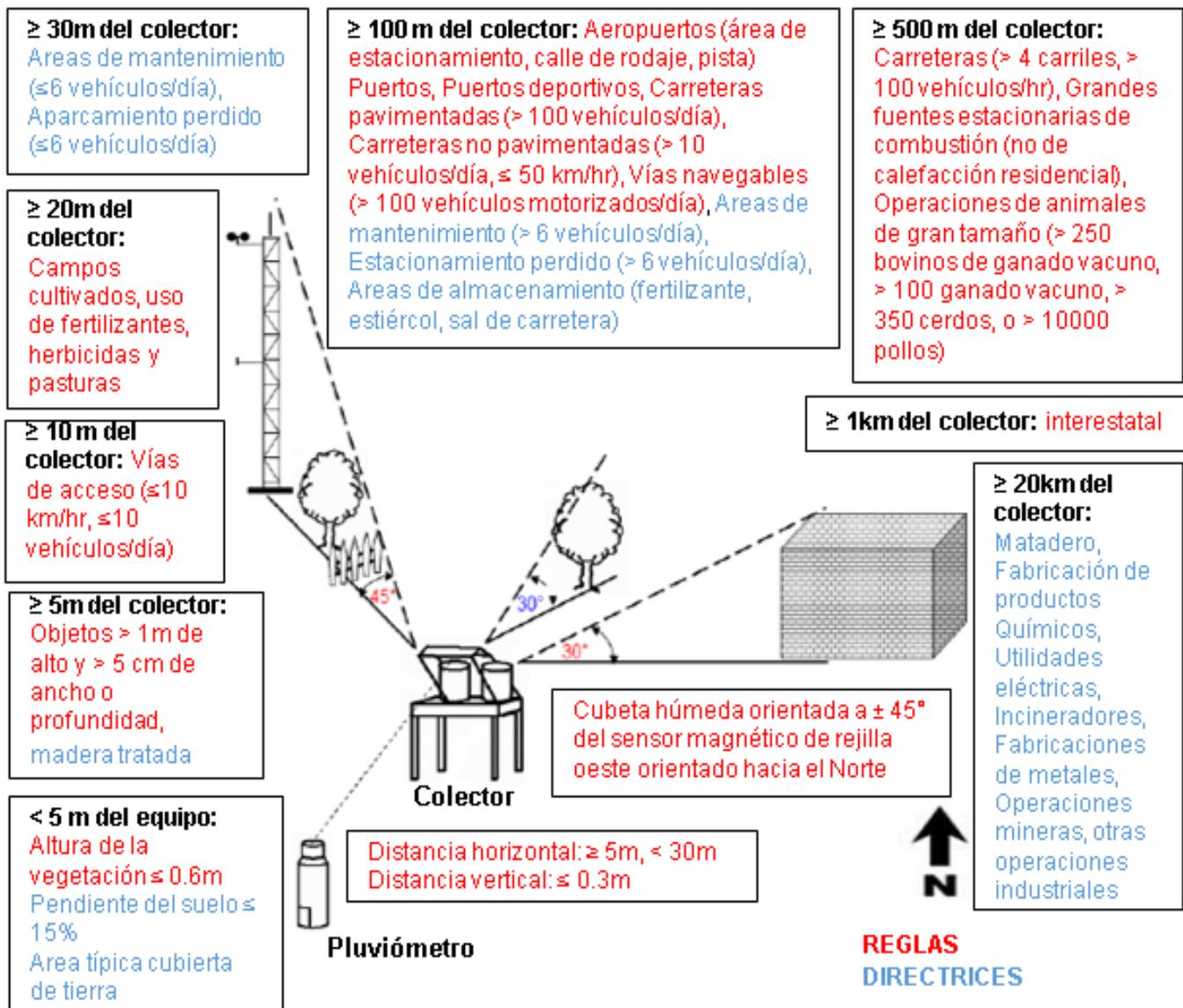


Figura 4.1 Criterios del NADP de ubicación del colector y pluviómetro con respecto a objetos y estructuras

Fuente: NADP 2014

A continuación, la figura 4.2 indica la ubicación del colector y pluviómetro en la estación de muestreo de acuerdo con los criterios del NADP.

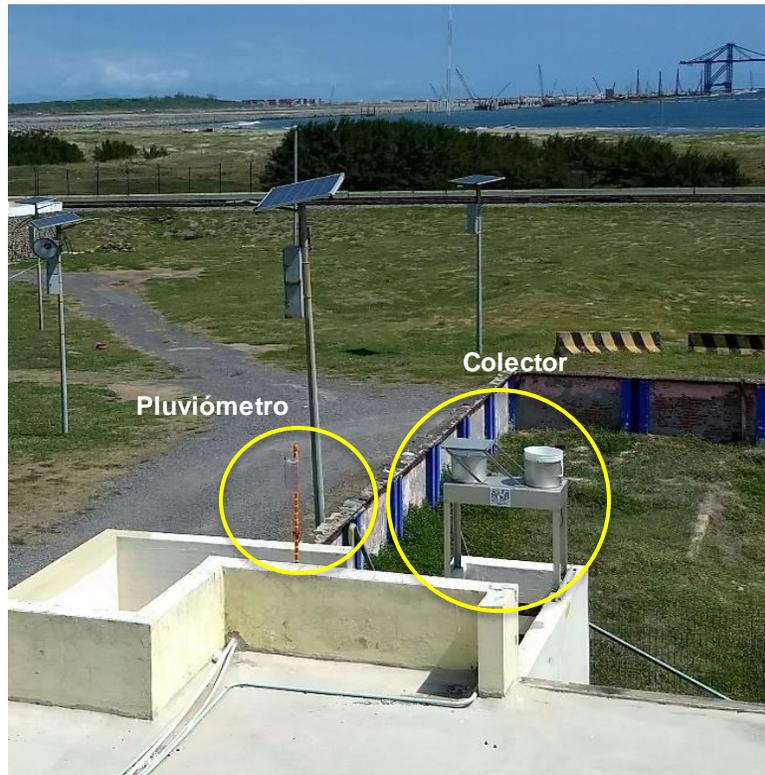


Figura. 4.2 Ubicación del colector y pluviómetro en la estación de monitoreo

Cabe mencionar que de acuerdo con requerimientos locales del NADP, sobre la distancia de fuentes de emisión viento arriba para la selección del sitio de muestreo, no fueron propiamente para el sitio de estudio, ya que no se encuentran a una distancia exacta de la estación de monitoreo. Sin embargo, el NADP indica que este tipo de sitios son establecidos como de interés científico, por lo que el sitio de estudio mantendrá el aspecto representativo de la zona.

### 4.3 Protocolo de muestreo del depósito húmedo

Las técnicas de muestreo se realizan de acuerdo al Programa Nacional de Depósito Atmosférico (NADP, por sus siglas en inglés). Los muestreos de depósito atmosférico húmedo se realizan diariamente, mientras que los de depósito seco son mensualmente.

Para obtener datos confiables en el monitoreo y muestreo del depósito húmedo, se consideró un plan de aseguramiento y control de calidad (AC/CC). Este plan de Aseguramiento y Control de Calidad (AC/CC) es una pieza elemental en todo sistema de medición. Ambos contienen una secuencia de actividades que cercioran que las mediciones cumplan con normas de calidad definidas dentro de un nivel de confianza establecido.

### 4.3.1 Aseguramiento y Control de Calidad

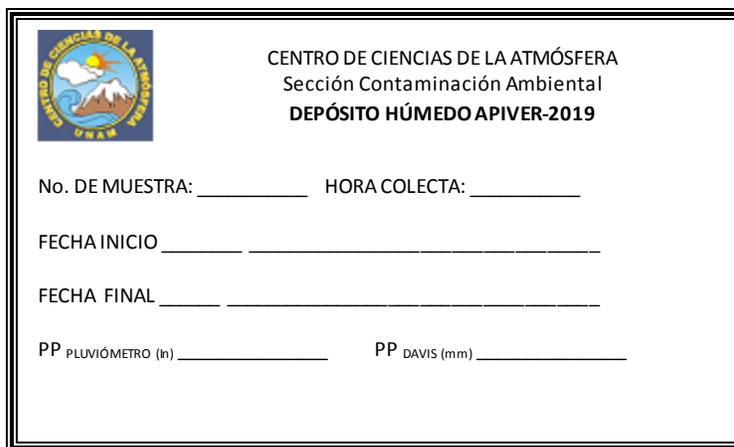
Las actividades de AC incluyen las fases antecesoras a las mediciones dentro del muestreo: la determinación de objetivos, calidad de los datos, selección del sitio, elección del sistema de muestreo, evaluación de equipos y capacitación de los operadores. Las funciones de CC comprenden las actividades realizadas para obtener la exactitud y precisión en la medición; operación y mantenimiento de equipos, calibraciones, capacitación de operadores, protocolos, cadena de custodia, verificación y validación de datos.

Dentro de las acciones del programa de AC/CC, realizadas por la SCA-CCA-UNAM, cada período desde la colección de muestras hasta la entrega de las mismas en el laboratorio, se lleva a cabo a través de una cadena de custodia, donde los responsables registran la obtención de muestras, su transporte y la entrega al laboratorio para la realización de su análisis.

### 4.3.2 Cadena de custodia

El establecimiento de una cadena de custodia permite realizar reportes escritos, en los cuales se indica: fecha del evento, volumen de lluvia, fecha inicial y final del muestreo, temperatura de la muestra, hora de colección, enumeración de cada muestra, incluyendo número de muestras entregadas, así como observaciones, con nombre y firma del responsable del muestreo. La cadena de custodia principia al recibir el material para las muestras de depósito húmedo, antes de su salida a campo y termina cuando se entregan las muestras colectadas al laboratorio de análisis de la SCA-CCA-UNAM. El reporte es entregado por triplicado y firmado de recibido, por los operadores de campo, los responsables de transporte de la muestra y el encargado de laboratorio de la SCA-CCA-UNAM.

Con la finalidad de tener un registro secuencial de todos las muestras, estas son etiquetadas con la clave: API, seguido del número de muestra, por ejemplo: API -1, API -2, así mismo, se lleva una bitácora de muestreo para el sitio. La figura 4.3 muestra el formato de etiqueta utilizada para el registro de datos de campo de las muestras, los mismos datos son empleados por la cadena de custodia.



CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA  
Sección Contaminación Ambiental  
**DEPÓSITO HÚMEDO APIVER-2019**

No. DE MUESTRA: \_\_\_\_\_ HORA COLECTA: \_\_\_\_\_

FECHA INICIO \_\_\_\_\_

FECHA FINAL \_\_\_\_\_

PP PLUVIÓMETRO (h) \_\_\_\_\_ PP DAVIS (mm) \_\_\_\_\_

Figura 4.3 Etiqueta para muestras de depósito húmedo

### 4.3.3 Acondicionamiento de material

Los recipientes de colección utilizados (botellas y cubetas) son fabricados con polietileno de alta densidad (Nalgene), este material es inerte a la composición química de la muestra, protegiéndola de contaminación durante el almacenamiento y permitiendo el reúso de los recipientes.

Para el acondicionamiento de las botellas y las cubetas, éstas son perfectamente lavadas y enjuagadas con agua desionizada, a continuación, para asegurar su limpieza, las botellas son llenadas con 200 ml de la misma agua y se verifica su limpieza con la medición de la conductividad del agua contenida, ésta debe ser menor a  $1.0 \mu\text{s}/\text{cm}$  (Allan, 2004). Posteriormente se embolsan, se almacenan bajo refrigeración ( $4^\circ\text{C}$ ) y se transportan al sitio hasta la utilización.

### 4.3.4 Muestreo de depósito húmedo

El sistema de muestreo del depósito húmedo y seco recomendado por el NADP, es el Aerochem Metrics, modelo 301, el cual consiste en un dispositivo de dos cubetas, en las que se separa el depósito húmedo del depósito seco de forma automática, impidiendo que haya mezcla de contenidos. Este sistema cuenta con un mecanismo automático de tapado y destapado de cada una de las cubetas, para evitar el mezclado. El activador de este dispositivo es un sensor que, al detectar el acontecimiento de lluvia, envía una señal, desplazando la tapa de la cubeta de colección del depósito húmedo, quedando en posición abierta; mientras que la cubeta de colección de depósito seco, permanece cerrada. Al finalizar el evento de lluvia, el sensor envía nuevamente otra señal a este mecanismo, para que ahora cubra la cubeta de depósito húmedo y se destape la cubeta de depósito seco, de tal forma que ahora ésta última quede en posición abierta (Allan, 2004). La figura 4.3 muestra el sistema de muestreo de depósito atmosférico utilizado.

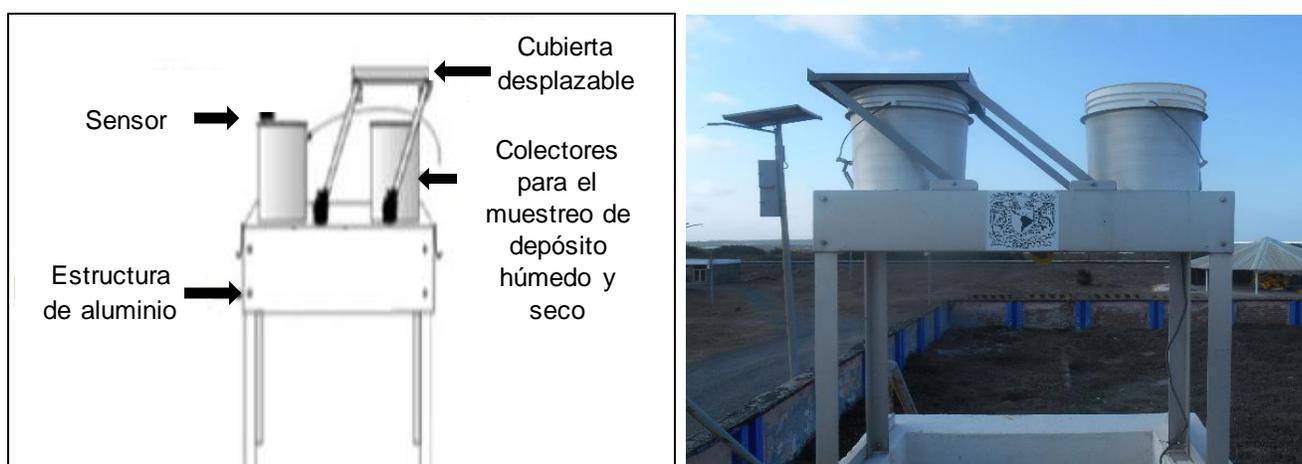


Figura 4.4 Sistema de muestreo de depósito atmosférico Aerochem Metrics, Modelo 301

De acuerdo con las especificaciones de la WMO (World Meteorological Organization), para la colección de las muestras de depósito húmedo, se tapa y se retira la cubeta con la muestra, se cubre con bolsa de plástico y posteriormente se mide la cantidad de lluvia, tanto en el pluviómetro instalado en la estación de monitoreo y el volumen en la cubeta, se trasvasa en una botella previamente acondicionada, se etiqueta y se almacena en refrigeración a 4°C hasta su envío al laboratorio de la SCA-CCA-UNAM.

Una vez almacenada la muestra, el operador en campo lava la cubeta, usando guantes de nitrilo (sin talco) y agua desionizada en abundancia, sólo en caso de que se requiera el uso de jabón (extran neutro) está permitido. Posteriormente, el exceso de agua se elimina por sacudimiento y la cubeta es colocada nuevamente en el muestreador para una nueva colecta. La figura 4.5 detalla el protocolo seguido por el laboratorio del SCA-CCA-UNAM para el análisis de depósito húmedo.

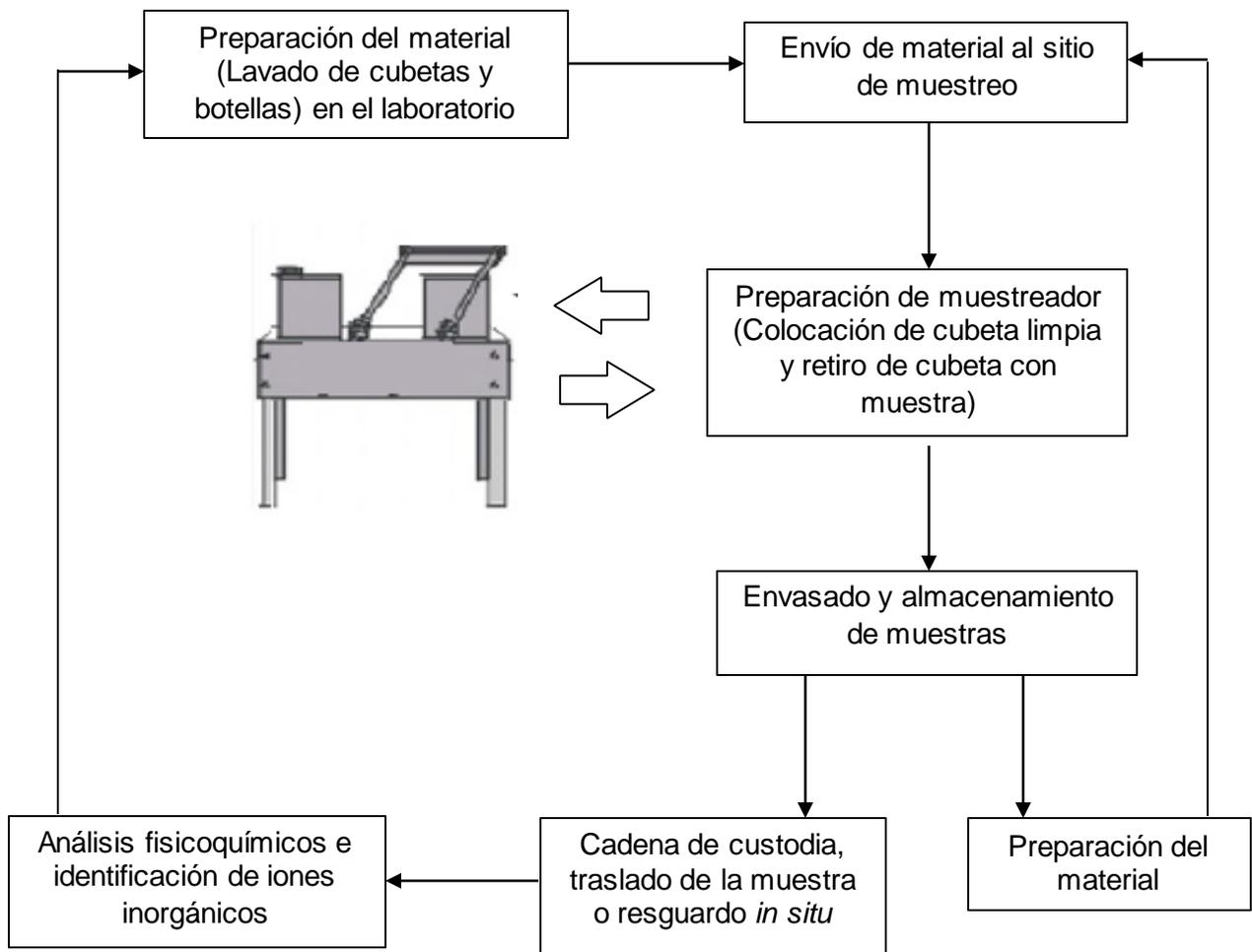


Figura 4.5 Protocolo de muestreo de depósito húmedo

#### 4.4 Análisis de depósito húmedo

El análisis químico de las muestras de lluvia se llevó a cabo en el laboratorio de la SCA-CCA-UNAM. Los parámetros a evaluar son los recomendados por el protocolo del NADP y WMO en el rubro de depósito húmedo. Los parámetros que se determinaron fueron: pH, conductividad, e identificación de aniones y cationes. Antes de realizar el análisis fisicoquímico a las muestras, estas son previamente filtradas con membranas de 0.22  $\mu\text{m}$  de poro en un sistema de filtración al vacío, en un plazo no mayor a 9 días a partir de su colecta, así como no mayor de un mes para el análisis (Krupa, 2002). La figura 4.6 presenta el sistema destinado para la filtración de las muestras.

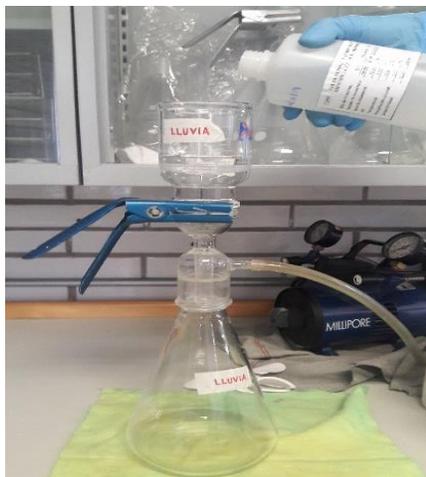


Figura 4.6 Sistema de filtración al vacío

##### 4.4.1 Medición de pH

La medición del pH de las muestras de lluvia se realizó con la ayuda de dos potenciómetros (Orion 960 y Metrohm 827) a una temperatura de 25°C. Los dos equipos son previamente calibrados con disoluciones buffer de pH 4, 7 y 10, certificados y trazables por el “National Institute of Standard and Technology” (NIST). La incertidumbre asociada a esta medición es de  $\pm 0.02$  unidades de pH. La figura 4.5 muestra los equipos empleados en las mediciones.



Figura 4.7 Potenciómetro Orion 960

#### 4.4.2 Medición de conductividad

La medición de la conductividad se obtuvo con ayuda de dos conductímetros (YSI 32 y Horiba 580) a una temperatura de 25°C. La calibración de estos equipos se realiza previamente con una solución estándar de cloruro de potasio (KCl) certificada y trazable a NIST, la cual tiene un valor de conductividad de 23.8  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a una temperatura de 25°C. La incertidumbre a esta medición es de  $\pm 1\%$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Para casos donde la muestra es menor a 60 ml, es recomendable hacerla medición antes de determinar el pH, ya que se puede usar la alícuota para ambas mediciones sin interrupción. La figura 4.6 muestra uno de los conductímetros utilizados.



Figura 4.8 Conductímetro Horiba 580

#### 4.4.3 Identificación de Iones por Cromatografía Iónica (CI)

La determinación de iones se realizó mediante la técnica de Cromatografía. La técnica analítica instrumental para la identificación y cuantificación de los iones está basada en el Método EPA 300.1 (Hautman *et. al.*, 1997), el cual utiliza como método de separación la cromatografía de intercambio iónico.

La muestra de lluvia inicialmente filtrada, es colocada en un vial previamente lavado con agua desionizada cuya conductividad medida fue menor a 1.5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para evitar contaminación. Posteriormente la muestra es introducida al cromatógrafo por un inyector cuyo “loop” tiene una capacidad específica, dicha muestra es llevada por presión mediante una corriente de la fase móvil (FM) hacia el interior de la columna o fase estacionaria (FE), ahí y los analitos de la muestra se distribuyen entre le FM y la FE, y su separación se lleva a cabo por diferencia de carga y tamaño; los que presentan mayor afinidad por la FE requieren de mayor tiempo para eluir.

La respuesta se mide a través de un detector de conductividad de la FM y FE más la muestra; la diferencia se amplifica y se envía como señal a un registrador, cuyo principio se basa en la medición de la diferencia de la conductividad de la FM y FE más la muestra, esta diferencia se amplifica y se envía como señal a un registrador, donde la señal eléctrica es registrada como un pico en el recorrido del dispositivo. El cromatógrafo utilizado para la identificación de iones fue el Metrohm Professional 850, este se muestra en la figura 4.9.



Figura 4.9 Cromatógrafo marca Metrohm Professional 850

Cada analito es registrado con base a su tiempo de retención y cuantificado mediante interpolación en una relación de estándar externo. Los aniones que se cuantificaron son: cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) y sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), y los cationes analizados fueron: sodio ( $\text{Na}^+$ ), amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), potasio ( $\text{K}^+$ ), magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) y calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ).

Cada catión y anión tiene su límite de detección en el cromatógrafo para su identificación, los límites de detección en  $\mu\text{Eq/L}$  para cada ion son: 0.63, 3.16, 0.20, 2.15, 2.64, 1.74, 2.22, 1.28, 4.12 y 2.50 para  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , respectivamente.

Por otra parte, como parte del aseguramiento de calidad, se elabora una curva estándar con siete estándares de referencia de concentración conocida y con un factor de correlación  $r^2=0.9997$ . Todos los estándares utilizados en la calibración son certificados y trazables a NIST, marca "High Purity". La incertidumbre asociada al equipo de cromatografía utilizado para la cuantificación de cationes es de;  $\pm 0.03$ ,  $\pm 0.01$ ,  $\pm 0.02$ ,  $\pm 0.06$  y  $\pm 0.1$  para  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , respectivamente. Para el caso de aniones fue;  $\pm 0.02$ ,  $\pm 0.04$ ,  $\pm 0.05$ ,  $\pm 0.02$  y  $\pm 0.04$  para  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , respectivamente. Adicionalmente, se analizan blancos de campo y de laboratorio para garantizar la limpieza del material y asegurar que no existe contaminación por manipulación, así mismo se realiza una réplica para estipular la precisión y exactitud de la medición en el equipo.

A continuación, la figura 4.10 describe el protocolo para la realización del análisis de las muestras de depósito húmedo en el laboratorio de la SCA-CCA-UNAM.

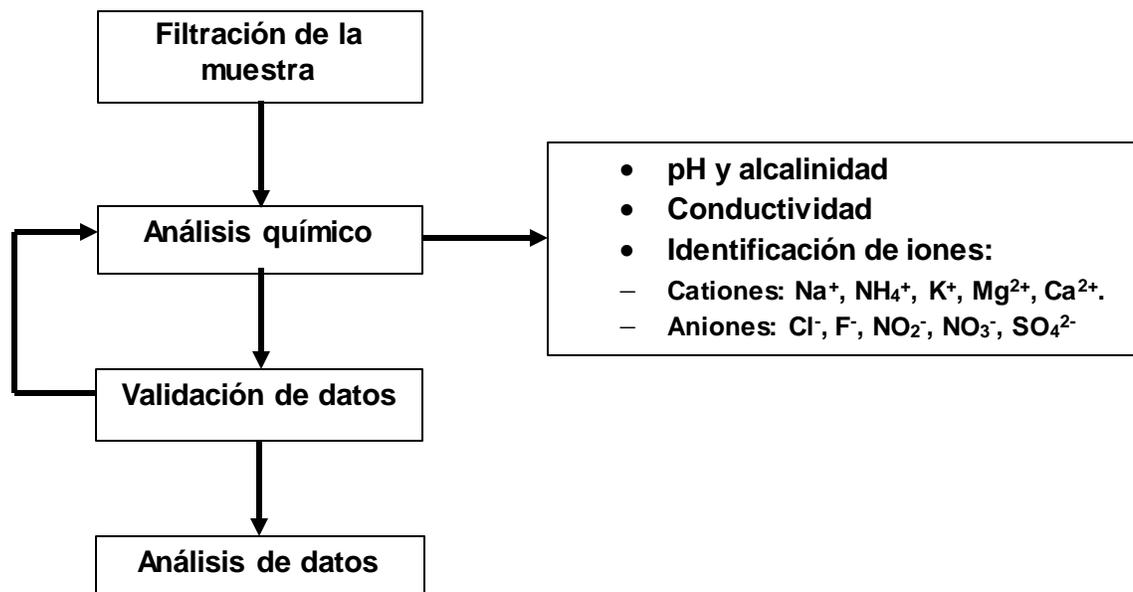


Figura. 4.10 Protocolo para el análisis de depósito húmedo

#### 4.4.4 Verificación y validación de datos

Además de las medidas de control de calidad implementadas durante el muestreo y análisis de las muestras, antes del procesamiento de datos, los valores obtenidos deben ser verificados y validados (Allan, 2004). La verificación de los datos se realiza mediante chequeos matemáticos preferentemente computarizados; para asegurar que todos los índices (nombres, números de identificación fechas, horas, lugares, etc.) estén libres de errores.

El NADP recomienda que los datos se transfieran electrónicamente entre el instrumento y el ordenador, tanto como sea posible, esto disminuye al mínimo la necesidad de introducir de forma manual los datos y así evitar errores. Si los datos se introducen manualmente, se aconseja el siguiente procedimiento de verificación de errores:

- La entrada de datos debe hacerse por duplicado o triplicado.
- Comparar las dos entradas e identificar las diferencias.
- Cuando hay diferencias en las entradas de datos, después de corregir los errores, como alternativa, del 5 a 10% de los datos que han sido introducidos manualmente, deben revisarse por una persona secundaria.

La validación de los datos se realiza mediante los siguientes parámetros: suficiencia de datos, balance iónico y el comparativo entre la conductividad medida y la conductividad teórica.

### Suficiencia de datos

La suficiencia de datos se realiza antes de ejecutar un análisis estadístico, ya que es un indicador sobre la calidad de datos que se consiguen por períodos de tiempo (mensual, anual, estacional, etc.).

Para su cálculo se requieren:

$$\% \text{ Cobertura (semana, mes, año, etc.)} = \frac{\text{No de muestras colectadas}}{\text{No de días del periodo asignado}} * 100 \quad (\text{Ec. 4.4.1})$$

$$\% \text{ Precipitación total} = \frac{\text{Volumen de lluvia del pluviómetro}}{\text{Volumen de lluvia colectado}} * 100 \quad (\text{Ec. 4.4.2})$$

### Balance iónico

El equilibrio iónico de una muestra individual se utiliza para comprobar los datos cuantificados. El principio de electroneutralidad en la precipitación requiere que los equivalentes totales de aniones sean iguales a los de cationes. Los resultados de las concentraciones para los iones identificados de depósito húmedo se someten a un balance iónico, el cual debe presentar un valor de  $1 \pm 0.05$  con el fin de asegurar la mayor cantidad de iones. Cuando la muestra supera los límites establecidos para su aceptación, se debe reanalizar.

Para el cálculo del equilibrio “cationes-aniones” se utiliza la siguiente ecuación:

$$\text{Diferencia Iónica (\%)} = 100 * \frac{(\text{Cationes} - \text{Aniones})}{(\text{Cationes} + \text{Aniones})} \text{ expresado en } [\mu \frac{\text{Eq}}{\text{L}}] \quad (\text{Ec. 4.4.3})$$

De acuerdo al manual de la WMO (Allan, 2004), en la tabla 4.2 se establecen los criterios de aceptación para el balance iónico:

Tabla 4.2 Criterios de aceptación para el balance iónico

Aniones + Cationes ( $\mu\text{Eq/L}$ )	Diferencia iónica aceptable (%)
$\leq 50$	$\leq \pm 60$
$>50 \leq 100$	$\leq \pm 30$
$>100 \leq 500$	$\leq \pm 15$
$>500$	$\leq \pm 10$

## Comparación de la conductividad medida y calculada

Para las soluciones diluidas (por debajo de  $10^{-3}$  M), la conductividad total se calculó en micro siemens por centímetro ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), a partir de las concentraciones molares y conductancia iónica molar. La ecuación Ec. 4.4.4 fue utilizada para el cálculo de la conductividad total de las muestras de lluvia.

$$k = \sum ci \cdot \Lambda_i^o \quad (\text{Ec. 4.4.4})$$

Donde:

K = conductividad calculada

$c_i$  = concentración del ion (mol/L)

$\Lambda_i^o$  = conductancia molar iónica.

De acuerdo con la WMO (Allan, 2004), los criterios de aceptación para la comparación de conductividad medida y calculada se presenta en la tabla 4.3:

Tabla 4.3 Criterios de aceptación para la comparación de conductividad medida y calculada

Conductividad medida ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Diferencia aceptable (%)
$\leq 5$	$\leq \pm 50$
$>5 \leq 30$	$\leq \pm 30$
$>30$	$\leq \pm 20$

### 4.4.5 Cálculo de valores ponderados

Para evaluar los datos del depósito húmedo, se trabajó con el valor promedio ponderado, este puede ser mensual, anual o por periodo, el cual considera la concentración de la especie contenido en la muestra para cada evento de lluvia con su respectivo volumen de lluvia y su relación con el volumen total correspondiente, mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Valor Ponderado} = \sum_i^n x \frac{V_i}{V_t} \quad (\text{Ec. 4.4.5})$$

Donde:  $V_i$  = volumen de lluvia por evento

$V_t$  = volumen total (mes, año, periodo)

$x$  = parámetro a ponderar

Posteriormente, se calcula el depósito de cada analito en kg/ha, mediante el producto de su concentración en miligramos por litro (mg/L) con el volumen del evento, expresada en milímetros de pluviómetro (L/m<sup>2</sup>), multiplicado a su vez por un factor de conversión. Cada depósito se suma conforme los períodos deseados (mes o año). Para obtener las unidades señaladas se efectuó el siguiente factor de conversión:

$$\frac{mg}{L} \times \frac{L}{m^2} \times \frac{10^4 m^2}{1 ha} \times \frac{1g}{10^3 mg} \times \frac{1 kg}{10^3 g} = \frac{kg}{ha} \quad (\text{Ec. 4.4.6})$$

#### 4.5 Medición de SO<sub>2</sub> y meteorología

La estación de monitoreo atmosférico en el sitio de estudio, cuenta con equipos para la medición de concentraciones de SO<sub>2</sub>, partículas PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. Así mismo, se cuenta con un sistema de medición meteorológica en una torre de 40 metros de altura, con el propósito de hacer mediciones de los flujos en la vertical de viento, gradientes de temperatura y los efectos de brisa-mar diurna y nocturna. Los equipos utilizados para la medición se muestran en las figuras 4.11 y 4.12.



Figura 4.11. Analizador de SO<sub>2</sub> T100  
Marca Teledyne



Figura 4.12. Medidor de Meteorología  
Marca Daivis, modelo Vantage Pro Plus

El analizador modelo T100 marca Teledyne, se emplea para medir las concentraciones de SO<sub>2</sub> que emplea el principio de medida por fluorescencia ultravioleta con una precisión del 0.5% de lectura por encima de 50 ppb (Manual de operación). El registro de las concentraciones de SO<sub>2</sub> se realiza cada hora durante las 24 horas del día.

El equipo de medición meteorológica contiene sensores de: temperatura, humedad, viento (rapidez y dirección), pluviómetro, barómetro, radiación solar y radiación ultravioleta. Los datos medidos son almacenados y enviados automáticamente al CCA con el propósito de observar las condiciones meteorológicas en tiempo real.

## CAPÍTULO V. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados del análisis de depósito húmedo obtenido por el muestreo que se llevó a cabo en el sitio de estudio. Este muestreo se estableció para dos periodos: el periodo I, fue iniciado el día 10 de octubre del año 2016 al 10 de octubre del año 2017; el periodo II, abarcó del día 11 octubre de 2017 al 5 de octubre de 2018 (APIVER, 2017). A lo largo de estos periodos, el total de muestras fue de 155, pero sólo se realizó el análisis a 153 de ellas, ya que cumplieron con los criterios de aceptación del NADP y la WMO. Las muestras que se descartaron fueron; API-3 (20-oct-2016) y API-171(30-sep-2018). Así mismo, todas las muestras de lluvia se verificaron mediante la suficiencia de datos, el balance iónico y la comparativa entre conductividades sin alguna irregularidad, con estos criterios podemos afirmar que el análisis estadístico que llevamos a cabo se encuentra dentro de un marco de calidad aceptable, dando validez a los datos obtenidos.

### 5.1 Precipitación pluvial

En el periodo I, el número de muestras fue de 71, con un volumen de precipitación acumulado de 1,693.29 mm, mientras que para el periodo II las muestras fueron 82, abarcando un volumen de precipitación acumulado de 1,075.06 mm, aludiendo una disminución en la precipitación de lluvia para este segundo periodo en la zona. La figura 5.1 muestra la precipitación acumulada mensual para ambos periodos.

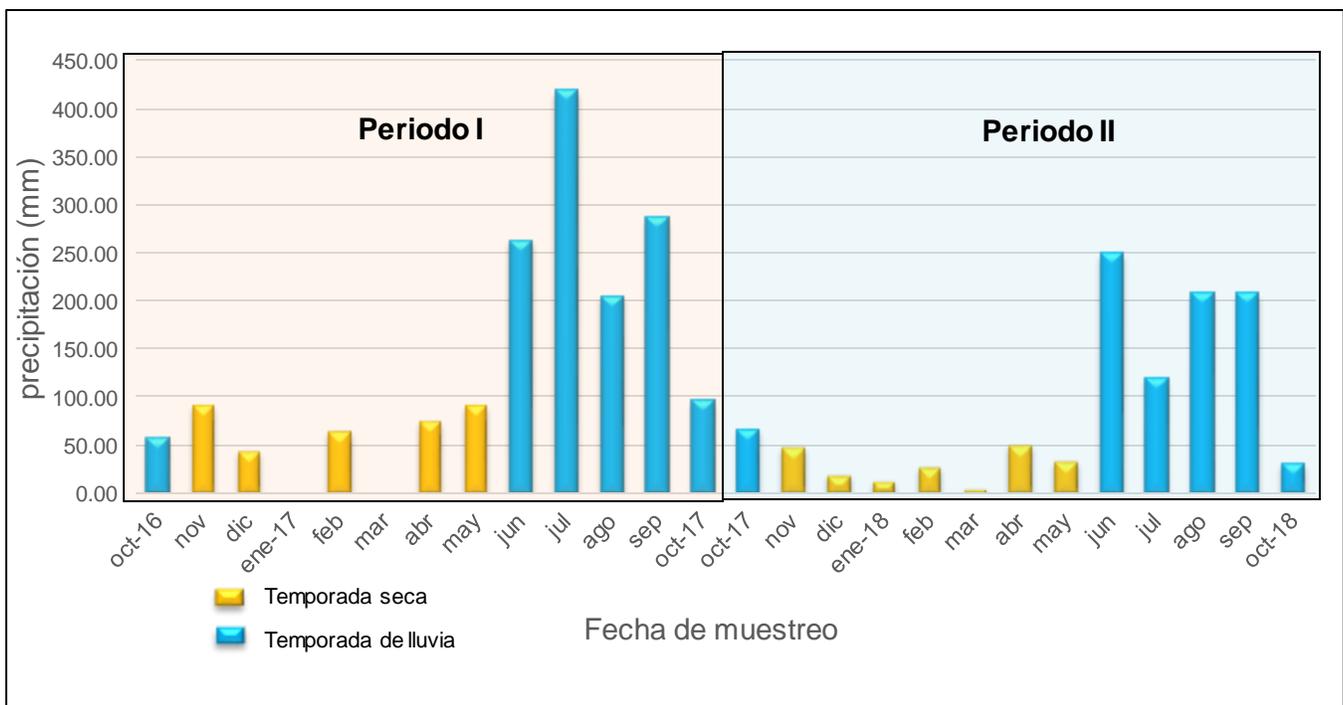


Figura 5.1 Precipitación acumulada mensual

En la figura 5.1 se puede distinguir la temporada seca (noviembre - mayo) y la temporada de lluvia (junio - octubre) para cada periodo. Los meses de la temporada seca en el periodo I presentan una precipitación no mayor a 100 mm, y con el inicio de la temporada de lluvia en el mes de junio se presenta una mayor precipitación sobrepasando los 250 mm. Para el mes de julio con cerca de 450 mm, fue el mes más lluvioso de este periodo, ya que en este mes se presentaron distintas tormentas tropicales acompañados de huracanes de intensidad fuerte. En el mes de agosto igualmente se presentó una serie de huracanes y depresiones tropicales catalogadas de intensidad moderada y un huracán intenso (huracán Franklin) provocando una precipitación cerca de 200 mm. Sin embargo, para el mes de septiembre varios huracanes tuvieron paso por el Golfo de México e impactaron directamente en las costas del estado de Veracruz, entre los que destacan el huracán “Katia” y el ciclón tropical “Irma” lo que influyó en la abundancia de la precipitación por arriba de los 250 mm (CONAGUA, 2017).

Para el periodo II, la temporada seca indica una precipitación no mayor a los 50 mm. Por otra parte, para la temporada de lluvia, la mayor precipitación fue en el mes de junio con alrededor de 250 mm, en el mes de julio se aprecia una disminución, alcanzando solo 150 mm. En los meses de agosto y septiembre se mantuvo una precipitación alrededor de los 200 mm. Comparando la precipitación entre ambos periodos, podemos mencionar que en el periodo II disminuyó el volumen de precipitación acumulado en 629.43 mm, es decir, hubo una disminución aproximada del 37% con respecto al primer periodo. Esto pudo deberse a que en la temporada de lluvia en el año 2018, no hubo una influencia directa de eventos meteorológicos cercanos a las costas de Veracruz, ya que aunque si hubo formación de huracanes en el océano atlántico, la localización de estos fue en el oriente del Golfo de México con dirección hacia el Norte (CONAGUA, 2018)

## 5.2 pH

El pH es una escala útil para conocer el grado de acidez de una sustancia, en este caso de las muestras de lluvia. El pH natural del agua de lluvia es de 5.6, y valores por debajo de este índice reflejan un carácter ácido (EPA, 2017). Apoyándonos de dicha escala podremos determinar si existe el fenómeno de lluvia ácida en la zona de estudio.

En total se analizaron 153 muestras de lluvia que fueron aceptables para el análisis. Estas muestras abarcan ambos periodos y distinguen la temporada de lluvia (junio - octubre) y la temporada seca (noviembre - mayo) para cada periodo. Para observar cada muestra de lluvia a través de los periodos de estudio, se realizó una distribución de acuerdo con su pH, tomando las mediciones directas del potenciómetro con una incertidumbre de medición  $\pm 0.02$  unidades de pH. La figura 5.2 expone los valores de pH individuales de cada muestra de lluvia distribuidas en la escala de pH a lo largo de ambos periodos de muestreo.

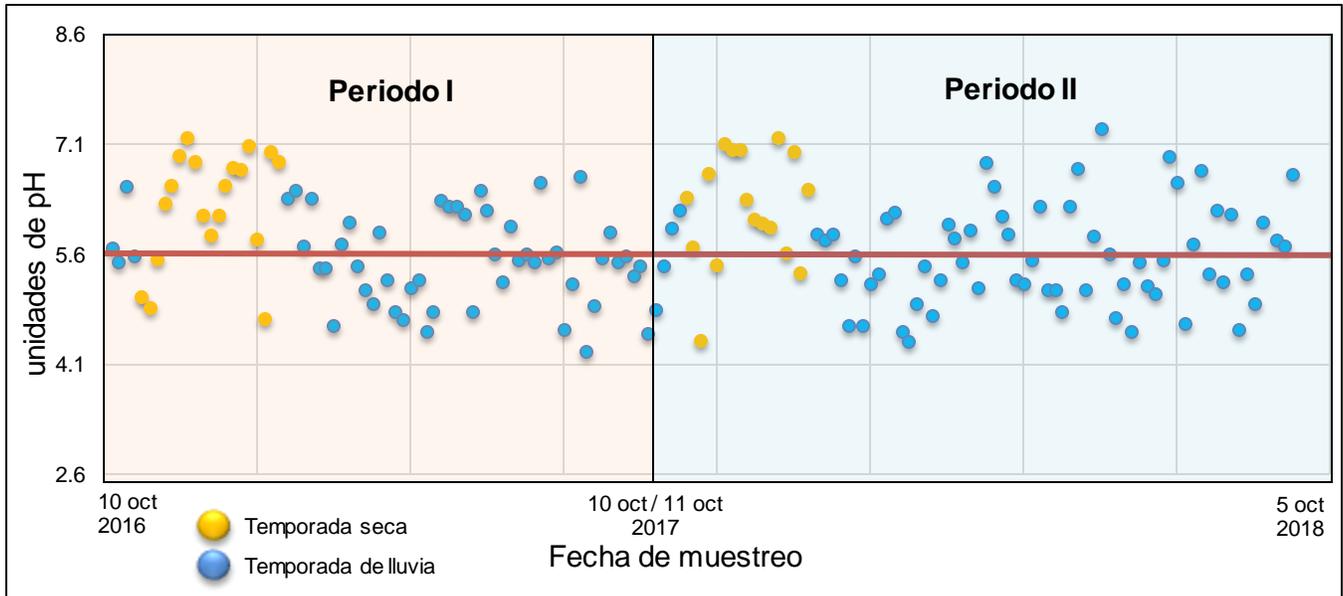


Figura 5.2 Valores de pH en el depósito húmedo

La figura 5.2 indica valores de pH en un intervalo de 4.28 a 7.2 unidades, las muestras por debajo del pH natural de la lluvia (pH=5.6) son de carácter ácido, siendo el 50.70% y el 48.19% de las muestras con este carácter para el periodo I y periodo II, respectivamente.

Para observar los meses con carácter ácido, se calculó el valor promedio ponderado mensual de pH, el cual elimina el efecto de dilución de acuerdo con el volumen de muestra registrado. La figura 5.3 muestra los valores promedio ponderado mensual de pH para ambos periodos.

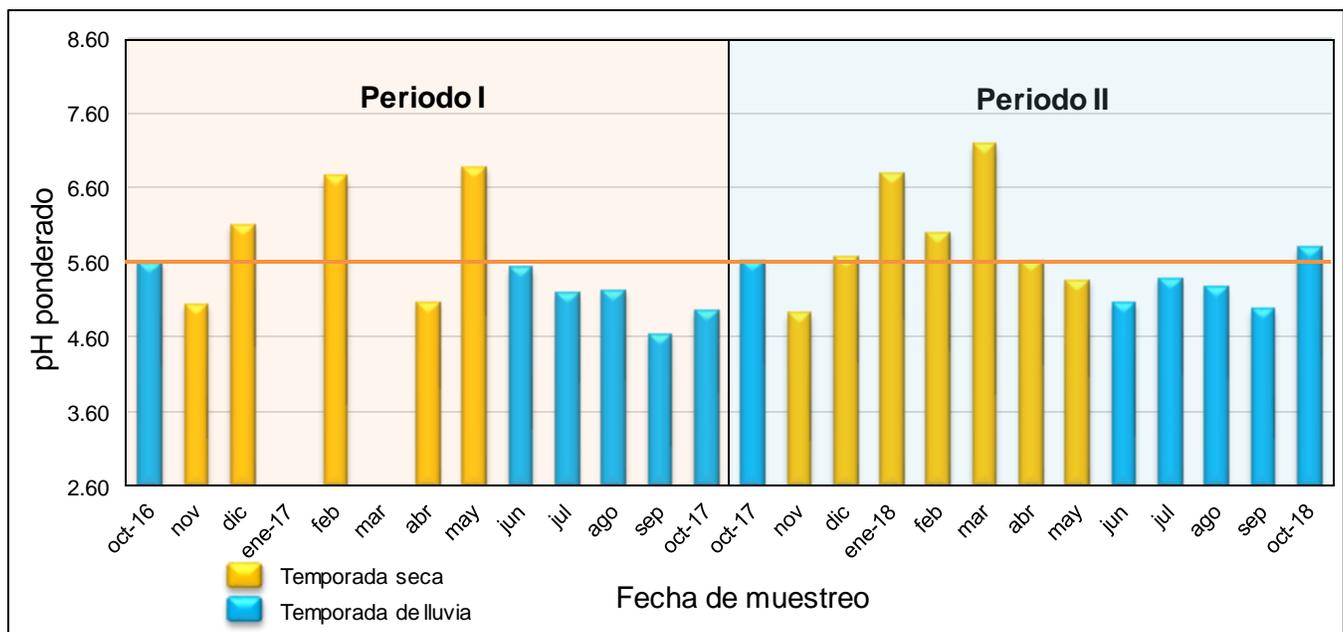


Figura 5.3 pH ponderado mensual en el depósito húmedo

En la figura 5.3, los valores de pH ponderado mensual con carácter ácido son lo que se encuentran por debajo del valor señalado (pH =5.6), este valor de pH ácido se distingue principalmente en los meses de la temporada de lluvia. En el periodo I, el mes con mayor carácter ácido fue el mes de septiembre de 2017 con un pH ponderado mensual de 4.64 unidades, esto pudo deberse a que este mes se suscitaron varios huracanes de categoría intensa, donde los vientos y lluvias provocados por estos fenómenos pudieron haber arrastrado los contaminantes dispersos en la atmósfera que posteriormente fueron depositados, por consiguiente se incrementó la acidez en la zona. No obstante, la mayoría de los meses reportaron valores de pH con carácter ácido, por lo tanto, se puede afirmar que hay presencia de lluvia ácida en el sitio de estudio en el periodo I.

Para el periodo II, el mes de noviembre de 2017 reveló un pH ponderado muy ácido, esto debido a que sólo se obtuvieron cuatro muestras de lluvia, de las cuales dos presentaron un pH muy ácido, por lo que los valores de pH de las muestras restantes no neutralizaron este efecto. En los meses siguientes de la temporada seca no se aprecia un perfil ácido, sino hasta el inicio de la temporada de lluvia, presentando valores de pH ponderado mensual menores a 5.6, siendo nuevamente el mes de septiembre de 2018 el mes con mayor carácter ácido con 4.98 unidades. La tabla 5.1 resume los valores promedio ponderado mensual de pH y el porcentaje de muestras ácidas a lo largo de ambos periodos de estudio.

Tabla 5.1 Valores de pH ponderado y porcentaje de muestras ácidas

Periodo I			Periodo II		
Fecha	Numero de muestras	pH ponderado	Fecha	Numero de muestras	pH ponderado
Octubre 2016	4	5.61	Octubre 2017	4	5.62
<b>Noviembre 2016</b>	6	5.04	<b>Noviembre 2017</b>	4	4.92
Diciembre 2016	6	6.11	Diciembre 2017	2	5.67
Enero 2017	-	-	Enero 2018	3	6.79
Febrero 2017	2	6.76	Febrero 2018	3	5.99
Marzo 2017	-	-	Marzo 2018	1	7.18
<b>Abril 2017</b>	3	5.07	Abril 2018	2	5.63
Mayo 2017	2	6.88	<b>Mayo 2018</b>	2	5.37
<b>Junio 2017</b>	6	5.54	<b>Junio 2018</b>	14	5.07
<b>Julio 2017</b>	12	5.19	<b>Julio 2018</b>	10	5.39
<b>Agosto 2017</b>	11	5.22	<b>Agosto 2018</b>	17	5.27
<b>Septiembre 2017</b>	15	4.64	<b>Septiembre 2018</b>	18	4.98
<b>Octubre 2017</b>	4	4.96	Octubre 2018	3	5.80
Total de muestras	71		Total de muestras	82	
pH > 5.6	35		pH > 5.6	43	
pH < 5.6 (ácidas)	36		pH < 5.6 (ácidas)	40	
% muestras ácidas	50.70		% muestras ácidas	48.19	

En la tabla 5.1 están marcados los meses cuyo valor de pH ponderado mensual es considerado el más ácido y que están por debajo del valor de pH natural de lluvia, siendo septiembre y noviembre de 2017 los meses con mayor carácter ácido dentro del muestreo que se realizó para ambos periodos. No obstante, cabe mencionar que en el mes de noviembre de 2017, el poco número de eventos de lluvia y la poca precipitación, no influye de la misma manera con el mes de septiembre de 2018 donde los datos obtenidos presentan una mayor certeza para la evaluación del depósito húmedo, por lo que se consideró al mes de septiembre de 2018 como el mes con mayor carácter ácido para el periodo II, es decir, que para ambos periodos, el mes de septiembre 2017 y septiembre 2018 fue el mes con mayor carácter ácido con un pH ponderado de 4.64 y 4.98, respectivamente.

Para observar la variación de los valores de pH de las muestras de lluvia entre periodos, la figura 5.4 muestra los diagramas de cajas para esta variación.

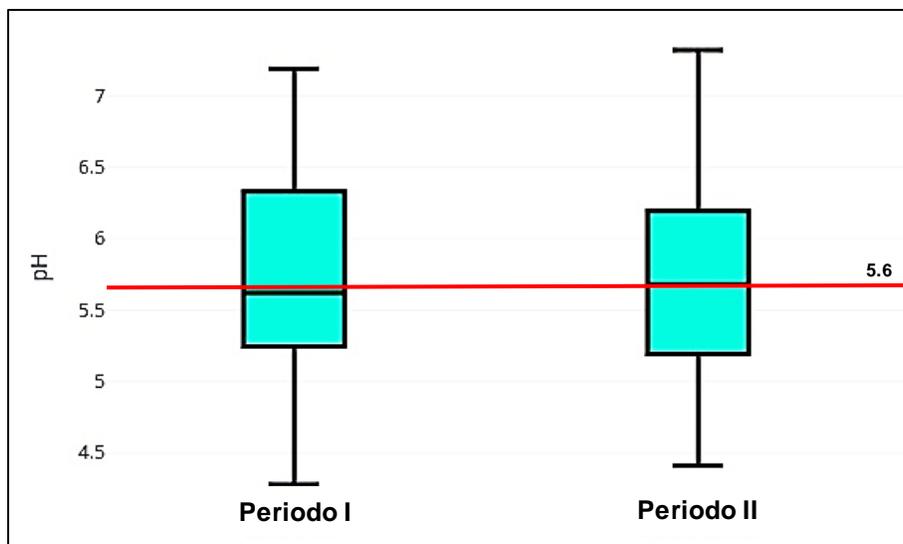


Figura 5.4 Variación de pH de las muestras de depósito húmedo

Como se aprecia en la figura 5.4, en términos generales no hay una variación manifiesta de los valores de pH entre ambos periodos, ya que en el periodo I la media de las muestras de lluvia presentó un mínimo carácter ácido, situándose por debajo de un pH= 5.6, Por otra parte, el periodo II reveló que la media de las muestras de lluvia disminuyeron levemente en el carácter ácido, ubicándose por encima del valor del pH natural de la lluvia. Por ende, en el periodo II no hay presencia de lluvia ácida ya que los valores de pH se encuentran en el límite establecido por la EPA.

### 5.3 Conductividad

De acuerdo con la WMO, para obtener datos confiables de las muestras de depósito húmedo es necesario aplicar los criterios de aceptación, haciendo una comparativa de conductividad medida y calculada, para ello se realizó la medición de la conductividad para todas las muestras. Cabe señalar que la conductividad es una medida directa de los iones en disolución, en soluciones acuosas entre mayor sea el contenido de iones mayor será la conductividad. Los valores de conductividad de las muestras de depósito húmedo se reportaron en  $\mu\text{S}/\text{cm}$  con una incertidumbre de  $\pm 0.02$  como se muestra en la tabla 5.2.

Tabla 5.2 Conductividad de las muestras de depósito húmedo

Conductividad medida ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )				
Periodo	Max	Min	Moda	Mediana
I	667.4	2.9	14.37	12.5
II	141.0	4.1	23.56	14.7

En la tabla 5.2 se muestran los valores máximos y mínimos de conductividad eléctrica para ambos periodos, los valores con más frecuencia fueron  $14.37 \mu\text{S}/\text{cm}$  y  $23.56 \mu\text{S}/\text{cm}$  para el periodo I y periodo II, respectivamente. La mediana para las muestras de conductividad para el periodo I fue de 12.5 y para el periodo II se obtuvo un valor de 14.7, esto nos indica que en promedio existe ligeramente una mayor cantidad de iones disueltos en las muestras de lluvia en el periodo II.

Por otra parte, de acuerdo con los protocolos de la WMO, se identificaron algunas muestras que cuya conductividad rebasó los  $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ : API 18 (06-07 feb 2017), API 19 (07 feb-23 mar 2017), API 20 (13-14 abr 2017), API 23 (12-13 may 2017) y API 84 (28 -ene- 2018). Esto pudo deberse a que en esos días se presentaron una serie de huracanes que pudieron haber afectado la atmósfera del sitio, teniendo en cuenta las altas velocidades de los vientos y las lluvias, afectando las muestras de depósito húmedo por resuspension de polvo o contaminación de muestras con agentes externos (tierra, polvo, residuos, etc.).

Para tener idea del carácter ácido en las muestras de lluvia, que se presentan a lo largo de los periodos de muestreo, se analizó el contenido de estas, identificando y cuantificando los iones inorgánicos con la técnica de cromatografía, esta técnica de análisis es sugerida en los protocolos establecidos por la Agencia de Protección Medioambiental (EPA, por sus siglas en inglés).

## 5.4 Identificación de iones

La técnica analítica instrumental para la identificación y cuantificación de los iones está basada en el Método EPA 300.1 (Cl). Los cationes determinados en las muestras de depósito húmedo fueron:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , para ambos periodos. En las figuras 5.5. y 5.6 se muestra la distribución de la abundancia relativa de los cationes identificados en cada periodo correspondiente.

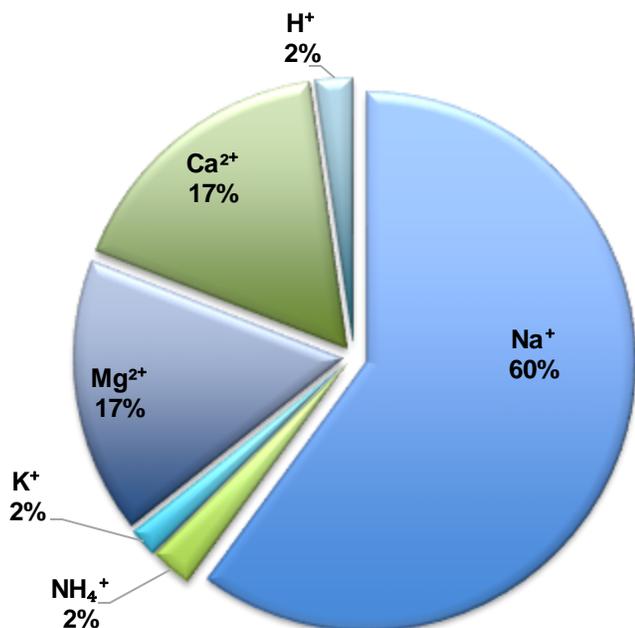


Figura 5.5 Abundancia relativa - cationes  
Periodo I

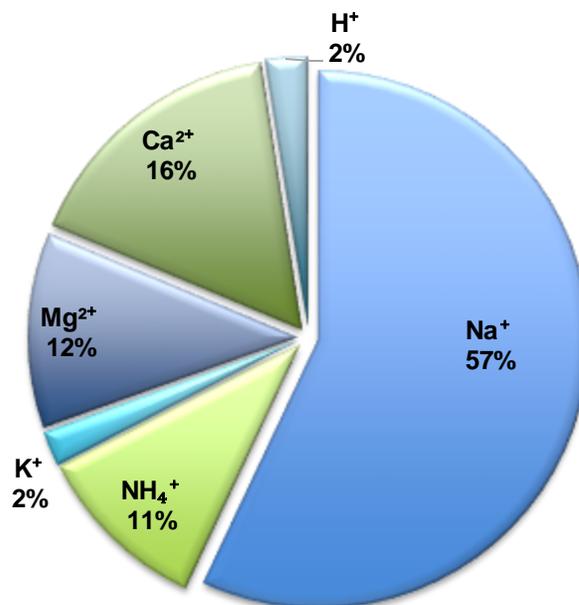


Figura 5.6 Abundancia relativa - cationes  
Periodo II

Los cationes que se encuentran de mayor a menor proporción a lo largo del periodo I fueron:  $\text{Na}^+$  (60%) >  $\text{Ca}^{2+}$  =  $\text{Mg}^{2+}$  (17%) >  $\text{K}^+$  =  $\text{H}^+$  =  $\text{NH}_4^+$  (2%). Siendo el  $\text{Na}^+$ , la especie más abundante en la zona, ya que al tratarse de una zona costera se tiene una mayor presencia de aerosoles marinos provenientes del Golfo de México que son arrastrados por los vientos provenientes del Este hacia tierra firme especialmente en la temporada de lluvia.

Para el periodo II, los cationes presentan la siguiente secuencia en abundancia:  $\text{Na}^+$  (57%) >  $\text{Ca}^{2+}$  (16%) >  $\text{Mg}^{2+}$  (12%) >  $\text{NH}_4^+$  (11%) >  $\text{K}^+$  =  $\text{H}^+$  (2%). Sin embargo, el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{Mg}^{2+}$  tuvieron una disminución del 3%, 1% y 5%, respectivamente. Por otra parte, el  $\text{NH}_4^+$  aumentó un 9% con respecto al periodo I, esto podría deberse a la alta actividad vehicular en el sitio, aunque este aumento solo se dio en los meses de junio y septiembre de 2018.

Para el caso de los aniones, se cuantificaron las especies;  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ . No obstante, la concentración en  $\mu\text{Eq/L}$  de los iones  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{NO}_2^-$  estuvo por debajo del límite de detección y no fueron estimados en el análisis. Las figuras 5.7 y 5.8 indican la abundancia relativa de los aniones cuantificados para el periodo I y II, respectivamente.

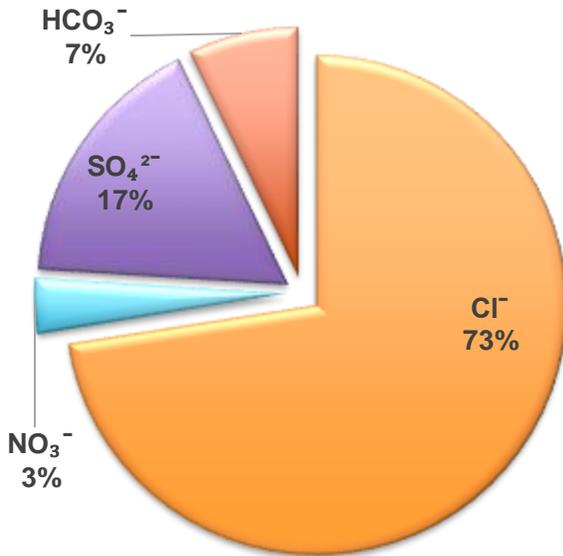


Figura 5.7 Abundancia relativa - aniones  
Periodo I

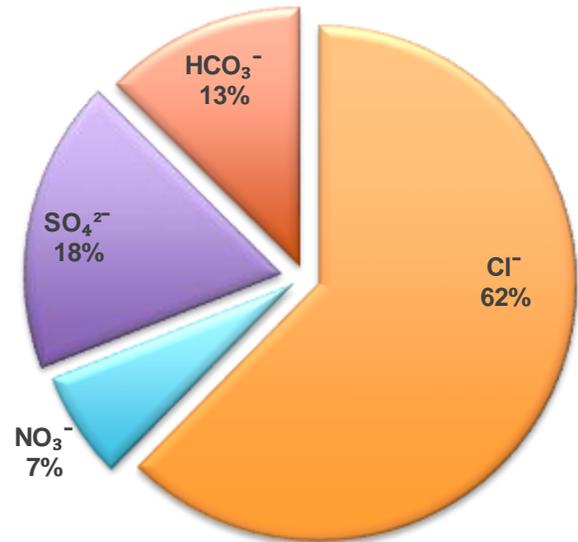


Figura 5.8 Abundancia relativa - aniones  
Periodo II

La figura 5.7 representa el periodo I, donde los aniones identificados de mayor a menor proporción fueron:  $\text{Cl}^-$  (73%) >  $\text{SO}_4^{2-}$  (17%) >  $\text{HCO}_3^-$  (7%) >  $\text{NO}_3^-$  (3%), siendo el  $\text{Cl}^-$  la especie más abundante, ya que se deriva de los aerosoles marinos provenientes de las costas cercanas a la sitio de estudio. Por otra parte, el ion  $\text{SO}_4^{2-}$  es la segunda especie más abundante en ambos periodos con un 17% y 18%, respectivamente. Esto puede deberse principalmente a las emisiones de azufre de diversas fuentes cercanas, por ejemplo; las emisiones de barcos arribando y/o atracados en el puerto actual, la saturación vehicular cercana a la estación de muestreo, las industrias cercanas y los trabajos de ampliación del mismo puerto, estas fuentes podrían estar causando un aumento en las emisiones de azufre, lo que se traduce en una mayor formación de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Para el periodo II, el  $\text{Cl}^-$  presentó un descenso de alrededor de 11% con respecto al anterior periodo. También se observa un incremento de  $\text{HCO}_3^-$  (6%) y  $\text{NO}_3^-$  aproximadamente del 4% con respecto al periodo I, así mismo, no se distingue un incremento notable de  $\text{SO}_4^{2-}$  pues solo se incrementó 1% con respecto al periodo anterior. Estas variaciones en la abundancia de aniones pudiera deberse a que en este periodo la precipitación disminuyó, por lo que el  $\text{Cl}^-$  suspendido en la atmósfera del sitio no se depositó en el superficie. Por otra parte, hay que tener énfasis en el aumento de  $\text{NO}_3^-$ , ya que este incremento pudo deberse a las altas concentraciones de  $\text{NO}_x$  producto de la saturación de vehículos en las vías cercanas a la estación de muestreo.

Para observar la abundancia de las especies identificadas a lo largo del tiempo, la figura 5.9 muestra la variación temporal de los cationes en el primer periodo.

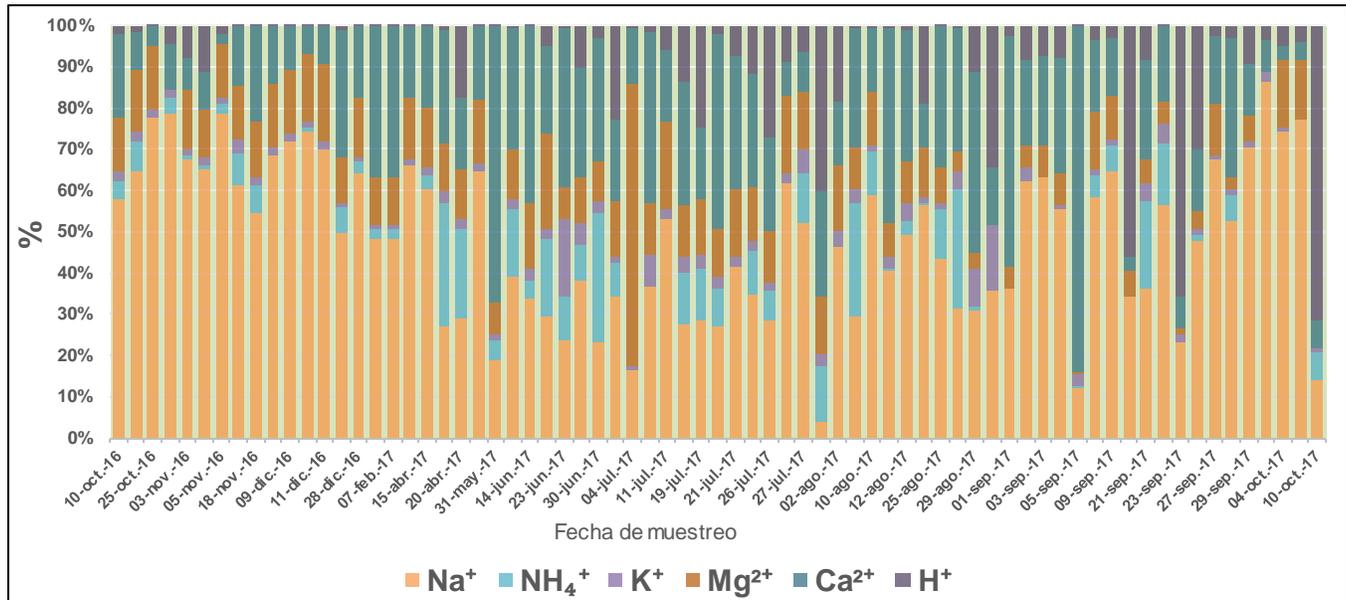


Figura 5.9 Variación temporal de la abundancia relativa - cationes (Periodo I)

Durante este periodo I, el  $\text{Na}^+$  es la especie más abundante, teniendo una leve disminución en los meses de junio, julio y agosto, donde en estos mismos meses el  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y el  $\text{NH}_4^+$  tienen un ascenso notable. Así mismo, el  $\text{K}^+$  y el  $\text{H}^+$  solo tienen un pequeño incremento en algunos días específicos.

Para el periodo II, la variación temporal para cationes se muestra en la figura 5.10.

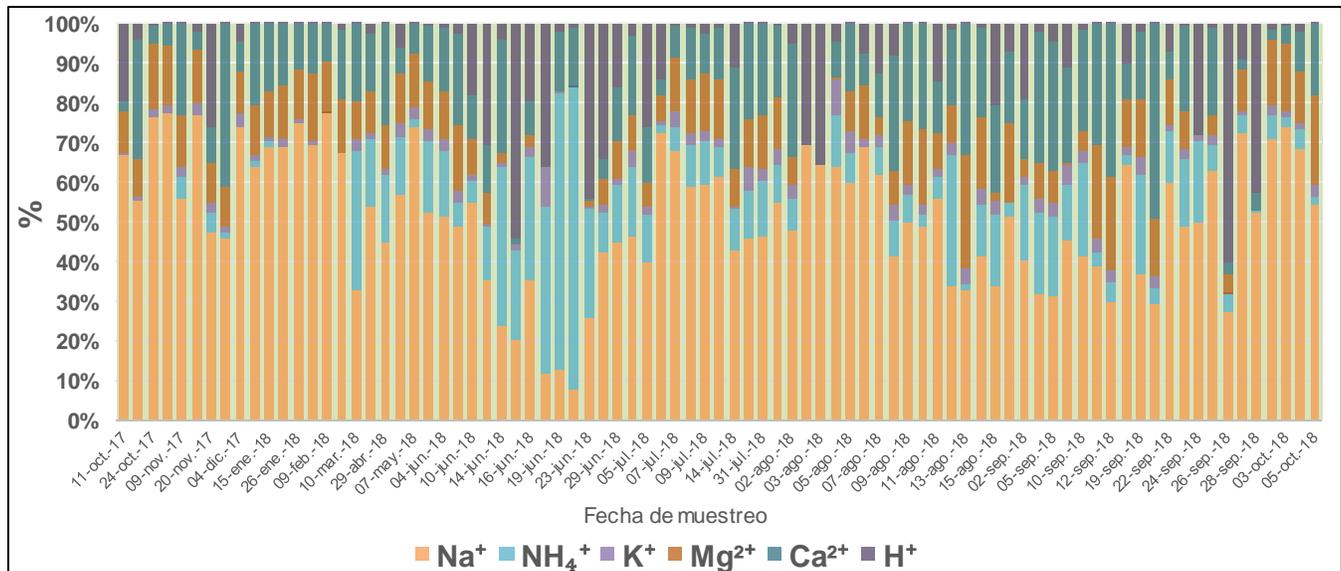


Figura 5.10 Variación temporal de la abundancia relativa - cationes (Periodo II)

La figura 5.10 señala que el  $\text{Na}^+$  es la especie con mayor proporción, pero se nota una disminución en el mes de junio. Por otra parte, en los meses con mayor cantidad de precipitación (junio, agosto y septiembre) se observa un incremento de  $\text{NH}_4^+$ , esto es debido a las reacciones secundarias relacionadas con los  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  donde propician la formación de  $\text{NH}_4^+$ , y donde la cantidad de precipitación es un factor importante en estas reacciones.

Por otra parte, las figuras 5.11 y 5.12 muestran la variación temporal de la abundancia relativa de los aniones para el periodo I y periodo II, respectivamente.

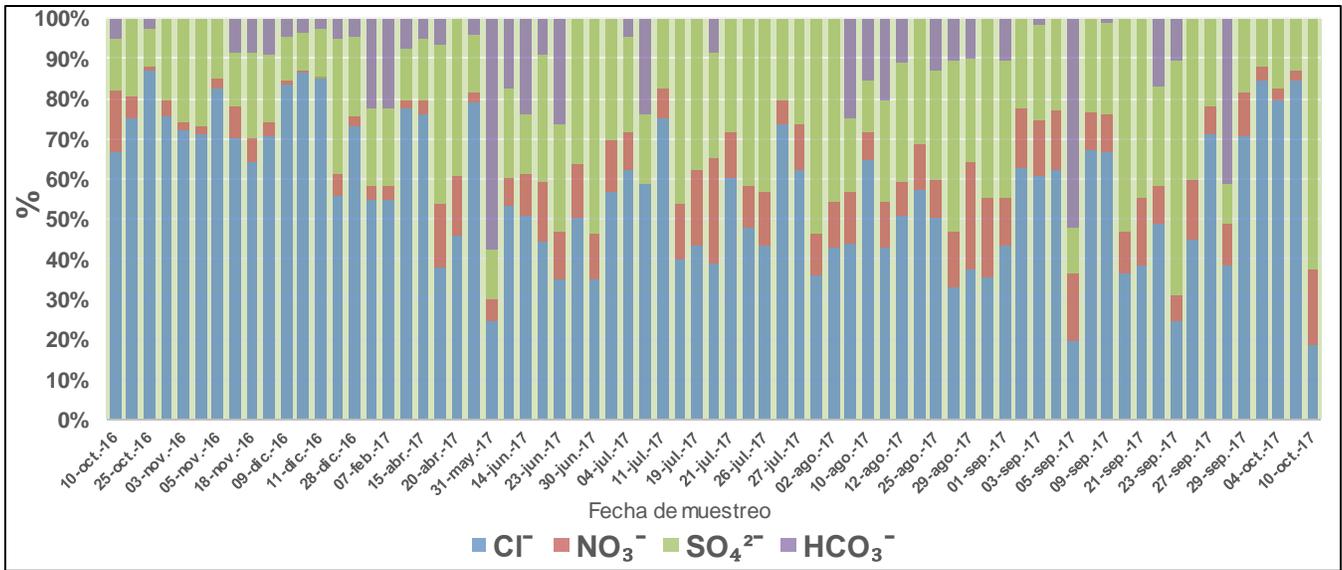


Figura 5.11 Variación temporal de la abundancia relativa - aniones (Periodo I)

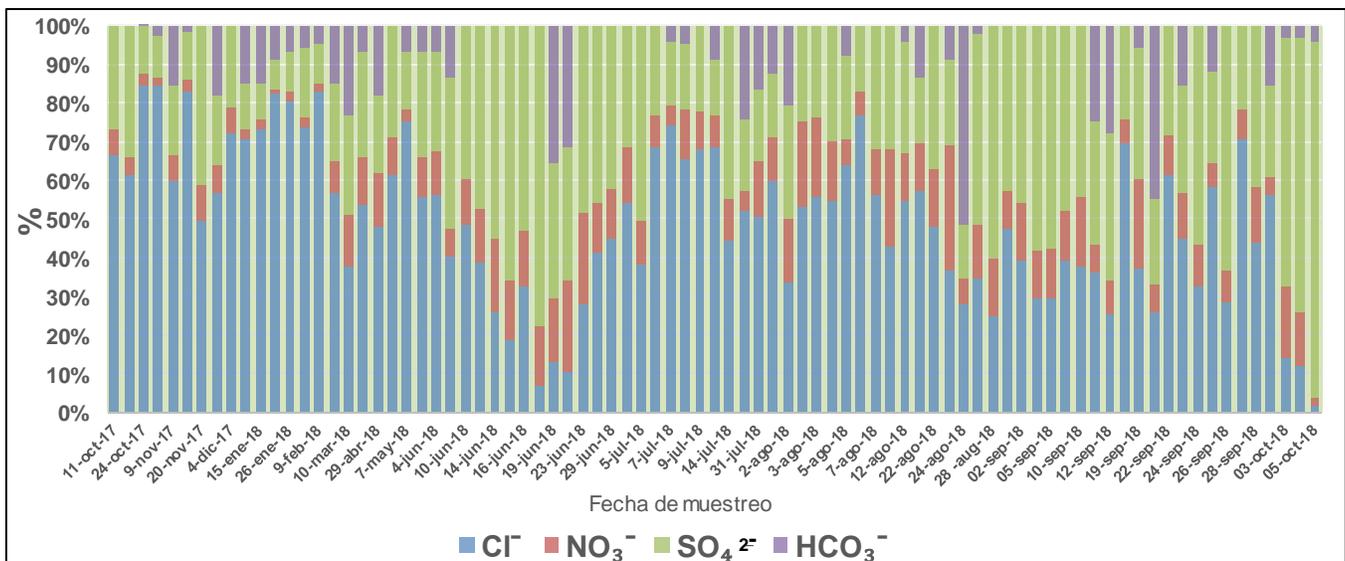


Figura 5.12 Variación temporal de la abundancia relativa - aniones (Periodo II)

En el periodo I, se observa que el Cl<sup>-</sup> es la especie más dominante, ya que el sitio de estudio se encuentra adyacente a una zona costera, por lo que hay que tener énfasis en esta especie en el largo plazo, ya que podría corroer a los materiales metálicos afines a él que estén en las inmediaciones. Por otra parte, los SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y los NO<sub>3</sub><sup>-</sup> son las especies con mayor proporción y al ser los principales productos de lluvia ácida tienen un mayor interés. Con el inicio de la temporada de lluvia y el aumento en la precipitación pluvial en el mes de mayo, estos contaminantes son arrastrados de la atmósfera y posteriormente son depositados en la superficie del sitio.

Para el periodo II, a partir de mes de abril se percibe un incremento en las concentraciones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, esto puede deberse al inicio de la temporada de lluvia. No obstante, en el mes de julio se observa una caída de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, esta reducción puede estar ligada a la disminución en el volumen de precipitación, ya que la ausencia de lluvia, provoca que los contaminantes se queden suspendidos en la atmósfera o se transporten a otros sitios arrastrados por los vientos, por lo que no son depositados en el sitio de estudio. Finalmente, en los meses de septiembre y octubre, con la intensificación en la cantidad de lluvia, se nota nuevamente un incremento en las concentraciones de estas dos especies, por lo que hay que tener énfasis en el efecto que podría estar provocando la lluvia ácida en la zona.

A pesar de que en el sitio de estudio se encuentran diversas fuentes de emisión de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, no podemos descartar que la estación de muestreo esté localizada en una zona costera, donde el clima cálido húmedo propicia la formación de aerosoles marinos derivados de las aguas oceánicas del Golfo de México. Este ambiente costero aunado a los vientos dominantes del Este especialmente en la temporada de lluvia, podrían influir en la composición química del depósito húmedo. Es por esto que es importante conocer si existe alguna relación directa que altere la composición química de depósito húmedo, no sólo por las actividades antropogénicas que se realizan en las cercanías, sino que también, determinar si existe influencia marina en las muestras de lluvia y su vínculo con los resultados de acidez en la zona.

La abundancia relativa manifiesta la cantidad total en porcentaje de los iones inorgánicos identificados en la composición química del depósito húmedo. Sin embargo, cabe mencionar que el sitio de estudio se encuentra localizado en una región costera del Golfo de México, donde comúnmente se ve afectada por los vientos dominantes del Este y por eventos meteorológicos que pueden representar condiciones de viento extremas arrastrando la brisa marina hacia la tierra adentro. Dado que el agua oceánica está compuesta principalmente por iones en forma de sales tales como; Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Werlinger, 2004), también podría influir en la composición química del depósito húmedo. Por lo tanto, para determinar la influencia de los aerosoles marinos en la acidez en el depósito húmedo, se calculó la fracción marina y no marina (exceso), así como el factor de enriquecimiento marino (FE), el cual, nos refiere a la composición química del agua marina en relación con algunas especies iónicas dado que es una fuente natural de emisión de estas especies.

## 5.5 Fracción marina

Para poder determinar si existe influencia por parte de los aerosoles marinos en la acidez del sitio, Se determinó la aportación de las sales marinas en las concentraciones iónicas del depósito húmedo. Esta contribución se calcula determinando el exceso de las especies iónicas como; Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> con respecto a la Na<sup>+</sup> marino como referencia (Kenee *et al.* 1986). La fracción de la sal marina de cualquier especie iónica “x” con respecto al Na<sup>+</sup> marino es:

$$[x]_{\text{marino}} = [Na^+]_{\text{luvia}} \times [x/Na^+]_{\text{mar}} \quad (\text{Ec. 5.5.1})$$

Donde  $[x]_{\text{marino}}$  es la contribución marina en  $\mu\text{Eq/L}$ ,  $[Na^+]_{\text{luvia}}$  es la concentración del Na<sup>+</sup> de lluvia en  $\mu\text{Eq/L}$  y  $[x/Na^+]_{\text{mar}}$  es el radio de concentración de agua de mar. (Kenee *et al.* 1986). Por otra parte, La fracción no marina o de exceso puede ser calculada con la Ec. 5.5.2.

$$[x]_{\text{exceso}} = [x]_{\text{luvia}} - [x]_{\text{marino}} \quad (\text{Ec. 5.5.2})$$

Donde  $[x]_{\text{luvia}}$  es la concentración de la especie en el depósito húmedo en  $\mu\text{Eq/L}$ .

Para este cálculo de la fracción marina y de exceso se tomaron los datos de las especies contenidas en agua de mar en g/kg. La tabla 5.3 muestra estos valores establecidos para cada especie iónica con respecto al Na<sup>+</sup> marino (Werlinger, 2004).

Tabla 5.3 Equivalencias de especies iónicas con respecto al Na<sup>+</sup> marino

	Cationes					Aniones		
	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
X agua marina [g/Kg]	10.76	0.0001	0.39	1.29	0.41	19.35	0.0001	2.71

Por lo tanto, el cálculo de  $[x/Na^+]_{\text{mar}}$  se obtiene con la formula Ec. 5.5.3.

$$[x/Na^+]_{\text{mar}} = \frac{X_{\text{agua marina}}}{10.76} \quad (\text{Ec. 5.5.3})$$

Posteriormente para obtener el factor de enriquecimiento (FE<sub>x</sub>) se utiliza la ecuación 5.5.4.

$$FE_x = [x/Na^+]_{\text{luvia}} / [x/Na^+]_{\text{mar}} \quad (\text{Ec. 5.5.4})$$

Donde  $[x/Na^+]_{\text{luvia}}$  es el radio de especie con respecto al Na<sup>+</sup> el depósito húmedo. Los valores de FE mayores a 1 indican que hay una aportación antropogénica o terrestre de las especies iónicas.

La tabla 5.4 muestra los valores promedio ponderados la fracción marina y de exceso en mg/L para cada especie iónica en cada uno de los periodos de muestreo correspondiente.

Tabla 5.4 Fracción marina y no marina

Periodo		Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
I	X <sub>marino</sub> (mg/L)	1.69	-	0.06	0.20	0.06	3.03	-	0.42
	X <sub>exceso</sub> (mg/L)	0.00	0.09	0.05	0.04	0.47	0.07	0.44	0.93
II	X <sub>marino</sub> (mg/L)	1.23	-	0.04	0.15	0.05	2.22	-	0.31
	X <sub>exceso</sub> (mg/L)	0.00	0.20	0.05	-0.01	0.31	-0.25	0.61	0.81

En el periodo I, el Na<sup>+</sup> y el Cl<sup>-</sup> están presentes en mayor proporción, ya que son emitidos por la brisa marina. La fracción de exceso, indican que el Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y el NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, son las especies con un mayor aportación, siendo el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y el NO<sub>3</sub><sup>-</sup> las de mayor interés, ya que propician el carácter ácido a la lluvia. Esto sugiere que hay una posible influencia de fuentes antropogénicas o natural (fuente terrestre) diferente a la aportación de aerosoles marinos que estén emitiendo estas especies.

Para el periodo II, nuevamente el Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> son las especies con mayor presencia. No obstante, la fracción no marina para el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y el NO<sub>3</sub><sup>-</sup> son altos con respecto a las demás especies, lo que se interpreta en una posible atribución de emisiones provenientes de una fuente cercana al sitio, de igual manera el NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, indica un leve aumento en comparación con el periodo anterior. Cabe mencionar que la fracción no marina para el Cl<sup>-</sup> señala un valor negativo, esto sugiere que el aporte del Cl<sup>-</sup> está reaccionando con otras especies formando compuestos que podrían catalizar el proceso de corrosión de materiales metálicos.

Los valores promedio ponderados del FEx y los radios con respecto al Na<sup>+</sup> el depósito húmedo se presentan en la tabla 5.5.

Tabla 5.5 FEx y radios con respecto al Na<sup>+</sup> en el depósito húmedo

Periodo	K <sup>+</sup>		Mg <sup>2+</sup>		Ca <sup>2+</sup>		Cl <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
	K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	FE	Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	FE	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	FE	Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	FE	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Na <sup>+</sup>	FE
I	0.16	4.50	0.18	1.51	0.66	17.37	1.90	1.06	2.08	8.25
II	0.09	2.43	0.10	0.80	0.32	8.27	1.58	0.88	0.87	7.01
Kenne (1986)	0.222		0.227		0.044		1.161		0.121	

De acuerdo a los radios con respecto al sodio de la lluvia propuestos por Kenne, *et al.*1986, Los resultados revelan que efectivamente hay una relación íntima entre el Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> en el depósito húmedo, así mismo, se nota una influencia en exceso del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en ambos periodos, esto se confirma con los altos valores del FE ya que son mayores a 1 en ambos periodos indicando que hay una aportación antropogénica de esta especie en el sitio.

Adicionalmente, el flux de depósito húmedo nos puede proporcionar información acerca de la cantidad de compuestos presentes en la atmósfera, su impacto en los suelos y a materiales en un área determinada a lo largo de un periodo. Para ello, se calcularon los flux de los iones identificados en el depósito húmedo.

## 5.6 Flux de depósito húmedo

Para calcular el flux de depósito húmedo, se tomaron las concentraciones de cada especie identificada en el análisis en  $\mu\text{Eq/L}$ , y se multiplico por la cantidad de precipitación (mm) por cada periodo, así mismo, se realizó la conversión de las concentraciones de  $\mu\text{Eq/L}$  a  $\text{mg/L}$ . Los valores obtenidos se muestran en la tabla 5.6.

Tabla 5.6 Flux de depósito húmedo

mg/m <sup>2</sup> año								
Periodo	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
I	517,113	14,989	26,659	65,083	109,337	937,746	82,712	279,146
II	208,554	23,390	14,999	25,898	58,141	321,898	82,346	212,362

Para el periodo I, los flux muestran el siguiente orden: Cl<sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Ca<sup>2+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Para el periodo II, los flux correspondieron de la siguiente manera; Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Na<sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > K<sup>+</sup>. Siendo el Cl<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup> los que presentan un mayor flux, debido a que el sitio de estudio se encuentra cercano a la costa y se ve influido por la brisa de los aerosoles marinos. En el segundo periodo hay una reducción en los flux para todas las especies a excepción del NH<sub>4</sub><sup>+</sup> el cual aumento. Los escasos eventos meteorológicos en la región junto con reducción en la cantidad de precipitación pluvial pudieron provocar esta disminución en los flux.

De acuerdo con la tendencia en los niveles de NaCl en los flux provenientes de los aerosoles marinos, esta especie altamente corrosiva resulta importante en materiales metálicos, debido a que su pequeño radio iónico le otorga facilidad de penetración a través de los productos de corrosión por lo que fácilmente alcanzan la superficie metálica. Por otra parte, los niveles flux para SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> indican que hay un aporte importante de estas especies, esto posiblemente sea consecuencia de emisiones de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> provenientes de los diversas fuentes como por ejemplo; los trabajos de ampliación del puerto actual, el tráfico vehicular en la zona y los barcos ubicados en el puerto, lo que provoca altas concentraciones de estos precursores en la atmósfera, y que un periodo determinado podrían afectar a los ecosistemas circundantes.

Dada su importancia en la formación de lluvia ácida y en la corrosión de materiales, se decidió realizar un análisis al SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ya que los datos obtenidos de variación temporal, abundancia relativa y flux, denotan una mayor relevancia. Así mismo, es generalmente aceptado que en regiones desarrolladas está asociado a emisiones de tipo antropogénico de SO<sub>2</sub> en lugar de fuentes naturales (Galloway & Rodhe, 1991).

## 5.7 Relación SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> vs SO<sub>2</sub>

Los resultados obtenidos del análisis indican una presencia importante de concentraciones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Considerando que este ion fue originado por la emisión de SO<sub>2</sub> y transformado a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, fue importante realizar una relación directa entre las concentraciones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> contenida en el depósito húmedo, con las concentraciones de SO<sub>2</sub> registradas en el sitio de muestreo. Para esta relación, los datos de las concentraciones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y de las mediciones de SO<sub>2</sub> se ajustaron para la misma fecha a lo largo de dos periodos, mismos con los que se trabajó en el apartado anterior. Por lo tanto, el periodo I abarcó del 2 de agosto de 2017 a 10 de octubre del mismo año, y el periodo II compendió del 11 de octubre de 2017 al 31 de julio de 2018.

El equipo utilizado para la medición de SO<sub>2</sub>, es un analizador modelo T100 marca Teledyne, con una precisión del 0.5% de lectura por encima de 50 ppb (manual de operación). El registro de las concentraciones de SO<sub>2</sub> se realiza cada hora durante 24 horas, por lo que se estableció un promedio diario (ppbv). Por otra parte, las concentraciones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se trabajaron por evento (mg/L) con una incertidumbre de ± 0.04 de acuerdo con la calibración del equipo de cromatografía. La tabla 5.7 muestra las concentraciones utilizadas para ambas especies correspondientes.

Tabla 5.7 Concentraciones de SO<sub>2</sub> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Periodo I			Periodo II					
Fecha	SO <sub>2</sub> (ppmv)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Fecha	SO <sub>2</sub> (ppmv)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Fecha	SO <sub>2</sub> (ppmv)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)
02-ago-17	2.81E-04	2.13	11-oct-17	2.22E-04	1.02	18-jun-18	3.33E-04	0.48
09-ago-17	5.42E-04	0.65	23-oct-17	5.56E-04	1.38	19-jun-18	3.63E-04	0.56
10-ago-17	6.52E-04	0.53	24-oct-17	4.17E-04	1.28	26-jun-18	2.83E-04	2.37
11-ago-17	6.72E-04	0.80	25-oct-17	6.15E-04	3.20	29-jun-18	3.13E-04	1.58
12-ago-17	3.20E-04	1.02	09-nov-17	7.04E-04	2.99	09-jul-18	2.67E-04	1.25
17-ago-17	1.87E-04	1.24	10-nov-17	8.31E-04	0.55	11-jul-18	3.83E-04	0.64
25-ago-17	1.78E-03	2.05	20-nov-17	6.40E-04	3.09	14-jul-18	4.17E-04	1.44
28-ago-17	3.25E-04	1.98	27-nov-17	4.16E-04	1.80	29-jul-18	2.46E-04	2.45
29-ago-17	1.33E-04	0.33	04-dic-17	4.06E-03	0.90	31-jul-18	3.67E-04	1.64
30-ago-17	8.48E-04	0.27	28-dic-17	4.61E-04	4.38			
01-sep-17	2.15E-04	0.57	15-ene-18	9.03E-04	2.89			
02-sep-17	7.60E-04	0.41	25-ene-18	4.00E-04	4.48			
03-sep-17	3.48E-04	0.45	26-ene-18	4.75E-04	1.70			
04-sep-17	3.84E-04	0.43	08-feb-18	2.57E-04	2.39			
05-sep-17	1.21E-03	0.30	09-feb-18	2.54E-04	1.43			
07-sep-17	1.81E-04	0.95	14-feb-18	2.83E-04	0.65			
09-sep-17	1.85E-04	0.94	10-mar-18	1.24E-03	8.53			
17-sep-17	1.77E-04	1.42	26-abr-18	2.25E-04	1.15			
21-sep-17	2.87E-04	1.95	29-abr-18	3.08E-04	5.69			
22-sep-17	1.26E-04	1.04	05-may-18	5.54E-04	1.05			
23-sep-17	2.17E-04	2.29	07-may-18	2.21E-04	4.02			
25-sep-17	1.06E-03	1.13	02-jun-18	2.52E-04	2.00			
27-sep-17	1.88E-04	1.29	04-jun-18	3.58E-04	1.85			
28-sep-17	3.74E-04	0.28	09-jun-18	2.42E-04	0.92			
29-sep-17	3.35E-04	0.34	10-jun-18	3.13E-04	0.58			
02-oct-17	2.76E-04	0.51	13-jun-18	2.13E-04	1.70			
04-oct-17	1.95E-04	0.90	14-jun-18	2.24E-04	1.61			
07-oct-17	1.97E-03	0.51	15-jun-18	4.08E-04	1.43			
10-oct-17	6.24E-04	1.34	16-jun-18	2.46E-04	0.90			

De acuerdo con las concentraciones de la tabla 5.8, la relación  $\text{SO}_4^{2-}$  vs  $\text{SO}_2$  para el periodo I se muestra en la figura 5.13.

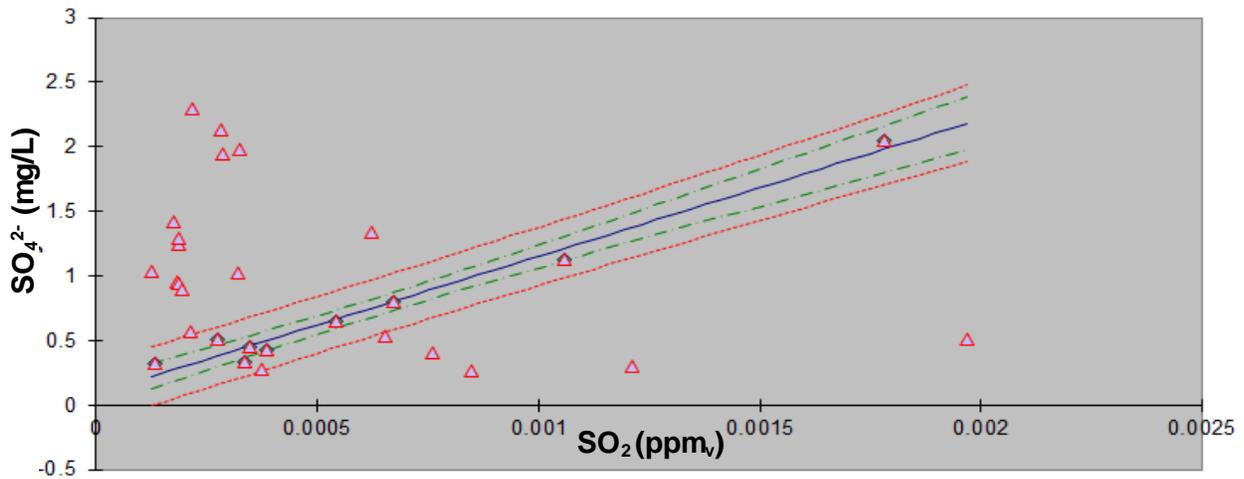


Figura 5.13 Relación  $\text{SO}_4^{2-}$  vs  $\text{SO}_2$  (Periodo I)

En la figura 5.13, para establecer el comportamiento lineal se trabajó con un análisis de residuales para esta relación, con un nivel de confianza del 95% (Rojo, 2019) personal interview. Uno de ellos manifiesta un comportamiento claramente lineal, con una ecuación  $y = 1083.58x + 0.06316$  que describe esta conducta, mientras que los otros revelan que a una misma concentración de  $\text{SO}_2$  hay diferentes concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  y, a una variación de  $\text{SO}_2$  se mantiene constante la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Este comportamiento no lineal podría señalar que las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el depósito húmedo podrían estar vinculadas a fuentes de emisión de  $\text{SO}_2$  provenientes del exterior al sitio.

La figura 5.14 describe la relación  $\text{SO}_4^{2-}$  vs  $\text{SO}_2$  para el periodo II.

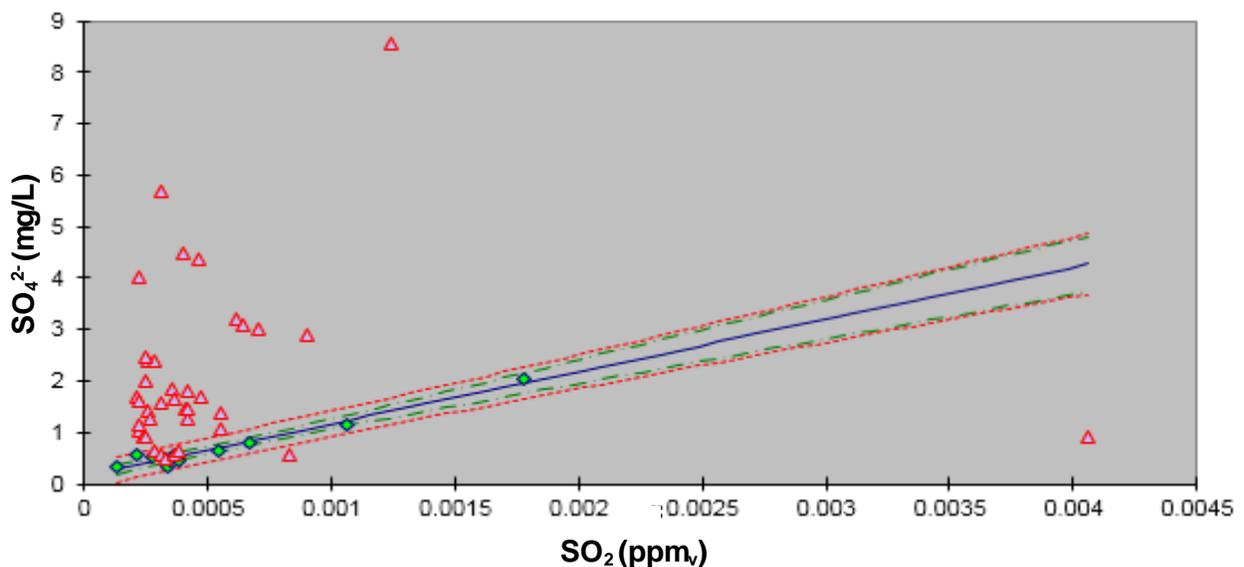


Figura 5.14 Relación  $\text{SO}_4^{2-}$  vs  $\text{SO}_2$  (Periodo II)

En la figura 5.14 denota un comportamiento muy diferente al primer periodo, esto podría estar relacionado con la disminución en la cantidad de precipitación que se suscitó en este año, por lo que no hubo un lavado de la atmósfera suficiente y los contaminantes no fueron arrastrados a la superficie. Al igual que en el periodo I, se hizo un análisis de residuales donde la ecuación  $y = 3074.81x - 0.4255$  describe el comportamiento lineal con un intervalo de confianza del 95%. Las concentraciones que no corresponden a la linealidad de la ecuación podrían estar influidas por fuentes externas al sitio de estudio, ya que a diferentes concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  se mantiene constante la concentración de  $\text{SO}_2$ .

### 5.7.1 Datos no lineales

Los datos graficados en las figuras 5.13 y 5.14, muestran, una relación directa de las emisiones de  $\text{SO}_2$  *in situ* con el contenido de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el depósito húmedo. Por otra parte, algunos datos no cumplen con la linealidad en el análisis de residuales y presentan valores de pH ácido. Estos datos se dividieron para su estudio, con la finalidad de determinar si existe una posible relación con fuentes de emisión de  $\text{SO}_2$  externas al sitio. De modo que se utilizó el modelo HYSPLIT para establecer las posibles trayectorias para estos días y con ello indicar las posibles regiones de procedencia de este contaminante atmosférico precursor de lluvia ácida. La tabla 5.8 indica los días que no cumplen con la linealidad y que involucran un carácter ácido ( $\text{pH} < 5.6$ ).

Tabla 5.8 Datos no lineales con  $\text{pH} < 5.6$

Periodo I				Periodo II			
Fecha	$\text{SO}_2$ (ppmv)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)	pH	Fecha	$\text{SO}_2$ (ppmv)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)	pH
02-ago-17	2.81E-04	2.13	4.56	11-oct-17	2.22E-04	1.02	4.85
17-ago-17	1.87E-04	1.24	4.82	20-nov-17	6.40E-04	3.09	4.41
30-ago-17	8.48E-04	0.27	5.24	04-dic-17	4.06E-03	0.90	5.45
02-sep-17	7.60E-04	0.41	5.54	13-jun-18	2.13E-04	1.70	4.64
07-sep-17	1.81E-04	0.95	5.55	14-jun-18	2.24E-04	1.61	5.57
17-sep-17	1.77E-04	1.42	4.58	15-jun-18	4.08E-04	1.43	4.64
21-sep-17	2.87E-04	1.95	5.21	16-jun-18	2.46E-04	0.90	5.20
23-sep-17	2.17E-04	2.29	4.28	26-jun-18	2.83E-04	2.37	4.42
27-sep-17	1.88E-04	1.29	5.56	29-jun-18	3.13E-04	1.58	4.93
07-oct-17	1.97E-03	0.51	5.46	09-jul-18	2.67E-04	1.25	5.50
10-oct-17	6.24E-04	1.34	4.52	14-jul-18	4.17E-04	1.44	5.14

## 5.8 Trayectorias de retroceso

Para elaborar las retro-trayectorias con el modelo HYSPLIT se utilizaron los siguientes datos; datos meteorológicos de entrada que son proporcionados por el sitio web<sup>2</sup>, las salidas del modelo meteorológico NARR (North American Regional Reanalysis por sus siglas en inglés) con un dominio de resolución de 32km. La ubicación de la estación de monitoreo (API-Veracruz), con las siguientes coordenadas 19.214875 latitud N y -96.161957 longitud O. El intervalo de tiempo fue de 48hr de cada corrida, antes del evento de depósito, terminando la corrida de la trayectoria a la 00:00 UTC (Universal Time Coordinated) correspondiente a las 18:00 horas tiempo local. El número de trayectorias fueron 7, se escogieron de forma arbitraria como datos default proporcionado por el modelo. La altura de las retro-trayectorias fue de 0, 25 y 50m sobre el nivel del suelo.

Para el periodo I, se elaboraron las retro-trayectorias para los días; 2, 17, 30 de agosto de 2017 como se muestran en la figura 5.15.

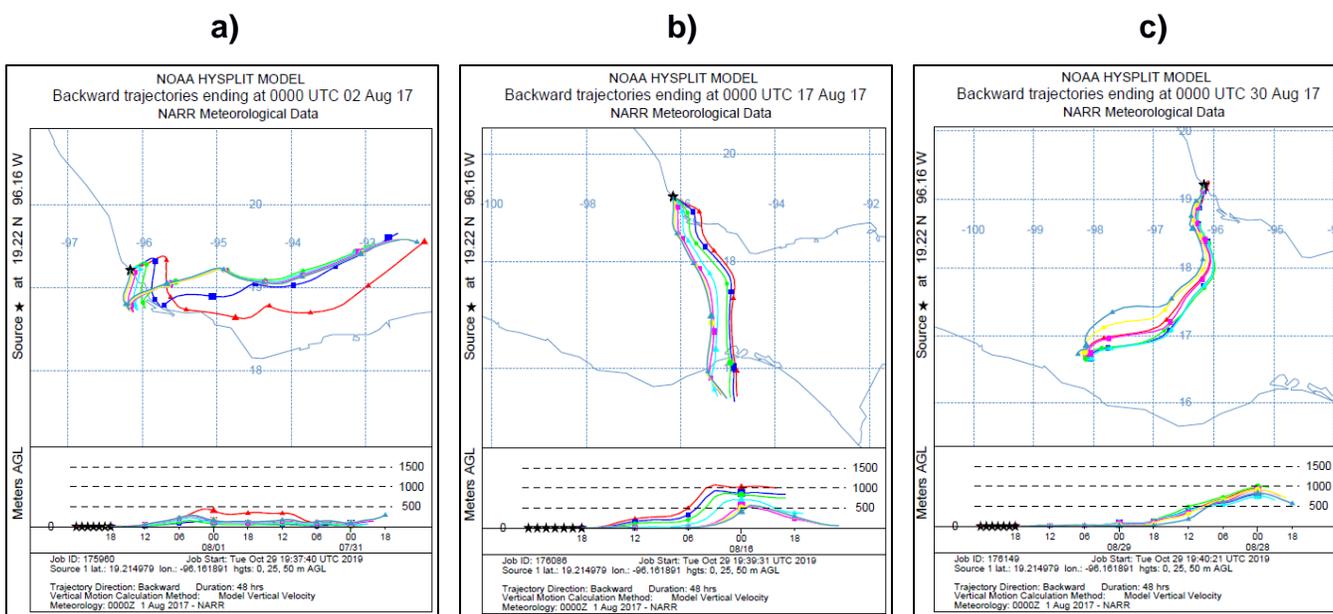


Figura 5.15 a), b), c) Retro- trayectoria de los días 02, 17, y 30 de agosto de 2017

La figura 5.15 muestra las trayectorias para el mes de agosto, donde se observan 3 diferentes trayectorias, provenientes del Este, Sureste y Centro-Sur del sitio de estudio, respectivamente. La trayectoria a) muestra que los vientos se mantuvieron por debajo de los 500m de altura, en cambio para las trayectorias b) y c), se percibe un incremento en la altura de los vientos, alcanzando los 1000m sobre nivel del suelo, manifestando que los posibles contaminantes se hayan transportado desde lugares externos al sitio.

<sup>2</sup> <https://www.ncdc.noaa.gov/data-access/model-data/model-datasets/north-american-regional-reanalysis-narr>

La figura 5.16 muestra las retro-trayectorias para los días; 2, 7, 17, 21, 23, 27 de septiembre de 2017 correspondientes al mismo periodo I.

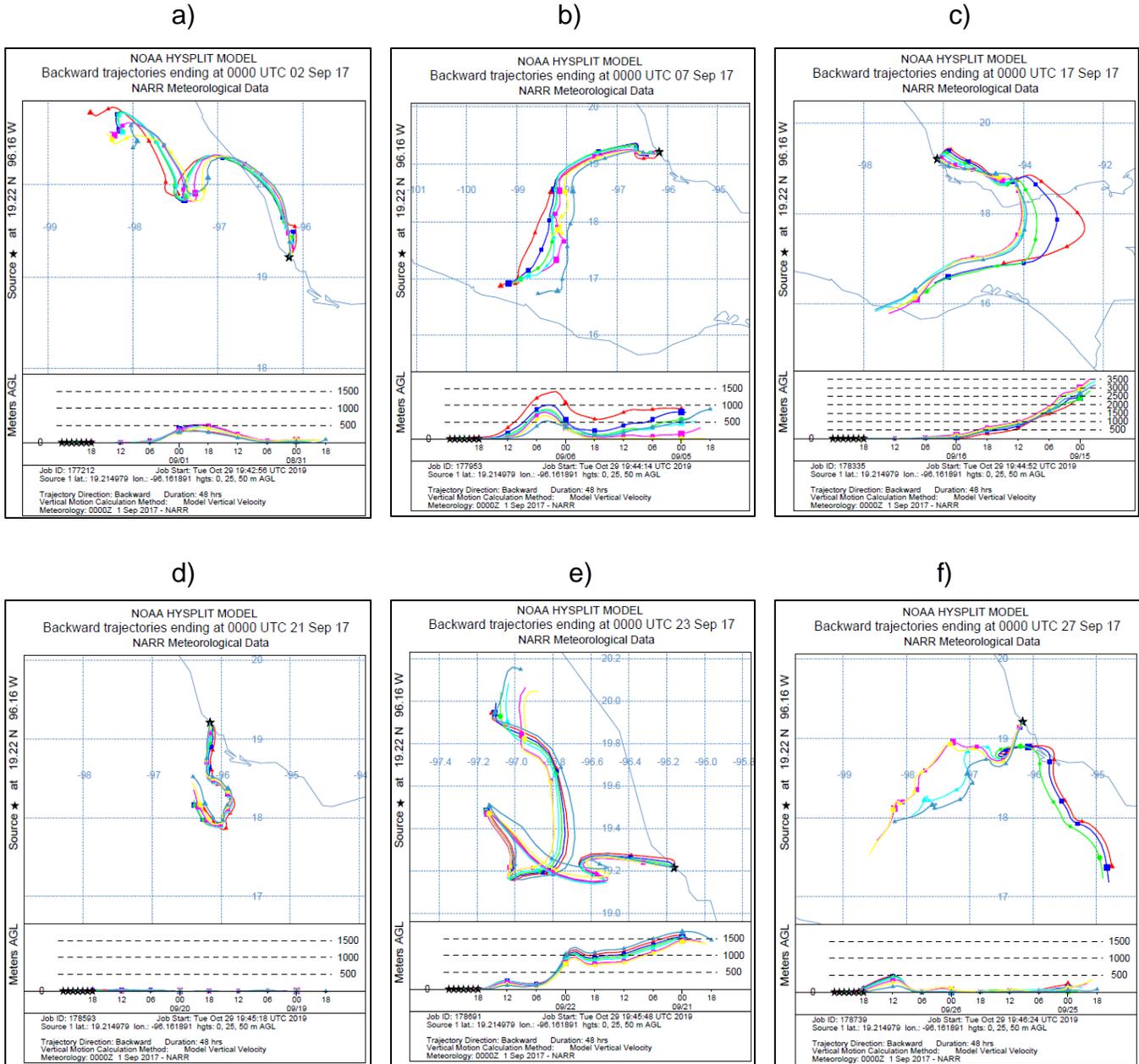


Figura 5.16 a), b), c), d), e), f) Retro-trayectoria de los días 02, 07, 17, 21, 23, y 27 de septiembre de 2017

La figura 5.16 muestra las retro-trayectorias para el mes de septiembre, donde las direcciones son principalmente del Centro y Sureste del sitio, donde se observan una altura de los vientos por arriba de los 1000m y donde es posible el transporte de precursores de lluvia ácida como el SO<sub>2</sub>.

Finalmente, la figura 5.17 muestra las retro-trayectorias para los días 7 y 10 de octubre de 2017 que corresponden al periodo I.

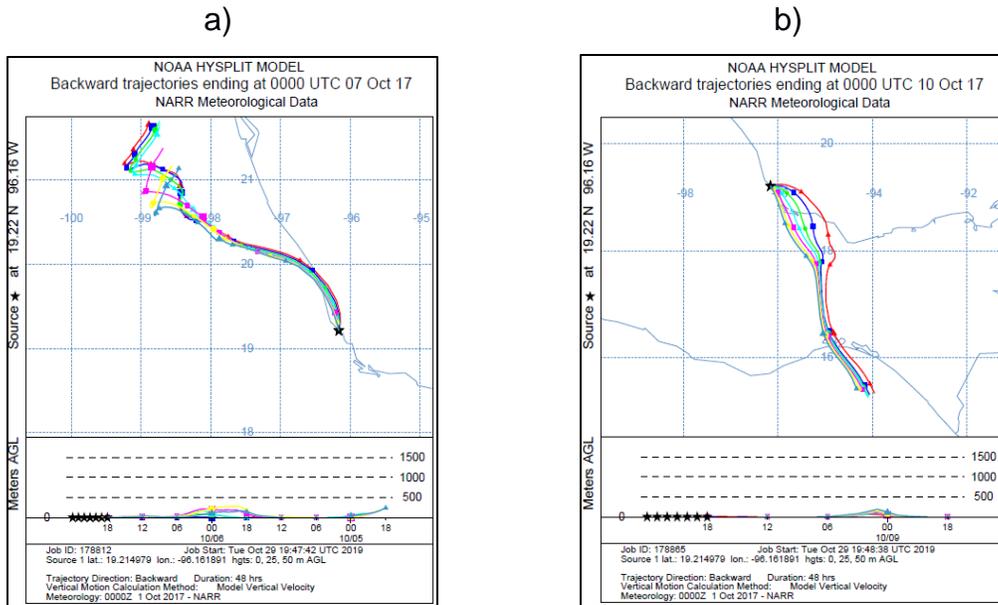


Figura 5.17 a), b) Retro-trayectoria de los días 7 y 10 de octubre de 2017

La figura 5.17 revela que las trayectorias provienen del Noroeste y Sureste del sitio, donde la altura de los vientos se encuentra por debajo de los 500m aludiendo a que el transporte de contaminantes en estos días podrían provenir de fuentes de emisión externas.

En general, de acuerdo al modelo HYSPLIT, las retro-trayectorias para el periodo I revelan que las direcciones provienen principalmente del Centro y Sureste del sitio para los días seleccionados. Los días correspondieron en la temporada de lluvia de ese año, donde se presentaron varios eventos meteorológicos que pudieron influir en la variabilidad de las direcciones del viento en los meses de agosto y septiembre.

Por lo tanto, de acuerdo con las retro-trayectorias podemos indicar que las emisiones de SO<sub>2</sub> para estos eventos podrían provenir de fuentes locales situadas al Sureste del sitio como; el tráfico vehicular cercano a la estación de muestreo y el tránsito de barcos en el puerto actual. Por otra parte, algunas fuentes externas al sitio que podrían estar afectando la composición química y formación de lluvia ácida son: la refinería de Minatitlán, los pozos de la ex azufrera en la región de Texistepec, Veracruz, ya que no ha sido completada la remediación desde los años 2000, por lo que siguen emitiendo H<sub>2</sub>S (PGAUI, 2013) y una posible fuente más alejada al Sureste, sería la refinería en la región de Salina Cruz, Oaxaca.

A continuación, se presentan las retro-trayectorias que se elaboraron y que corresponden al periodo II de la tabla 5.8. La figura 5.18 muestra las retro-trayectorias para el mes de octubre, noviembre y diciembre de 2017.

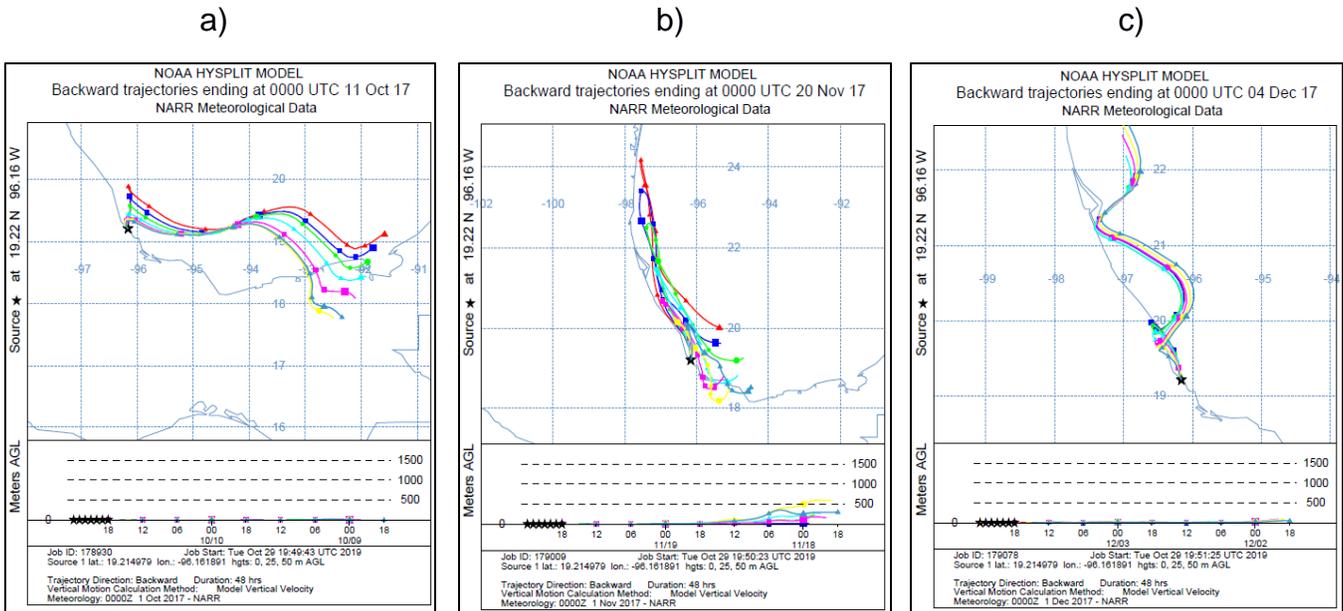


Figura 5.18 a), b), c) Retro-trayectoria correspondiente al mes de octubre, noviembre y diciembre de 2017

La figura 5.18 señala que para el mes de octubre las direcciones de la trayectoria son del Este, donde la altura de los vientos no alcanza los 500m sobre el nivel del suelo. Por otra parte, en los meses de noviembre y diciembre las direcciones son principalmente del Norte del sitio, ya que en estos meses de otoño e invierno están influidos por los vientos denominados *Nortes* predominantes en esta época del año en la zona, y de igual manera la altura de las posibles trayectorias se mantienen por debajo de los 500m.

La figura 5.19 muestra las retro-trayectorias para los días 13, 14, 15, 16, 26, y 29 del mes de junio de 2018 que corresponden al periodo II.

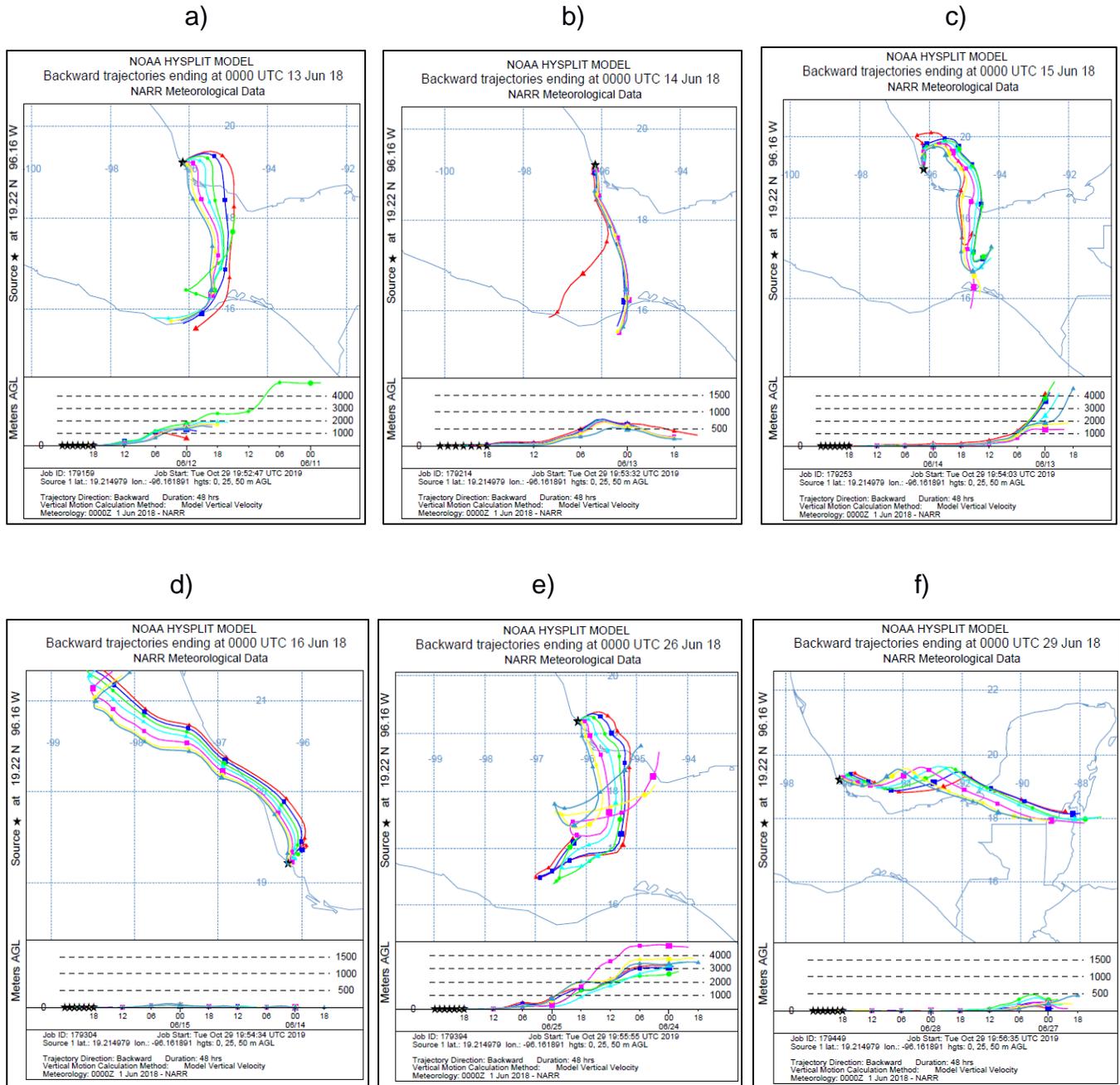


Figura 5.19 a), b), c), d), e), f) Retro-trayectoria de los días 13, 14, 15, 16, 26, y 29 de junio de 2018

La figura 5.19 muestra que las direcciones son principalmente del Sureste del sitio, en algunos casos la altura está por arriba de los 3000m sobre el nivel del suelo, lo cual indica que el transporte de contaminantes puede tener origen en fuentes externas a la zona.

Por último, la figura 5.20 presenta las retro-trayectorias para los días 9 y 14 de julio de 2018 del periodo II de estudio.

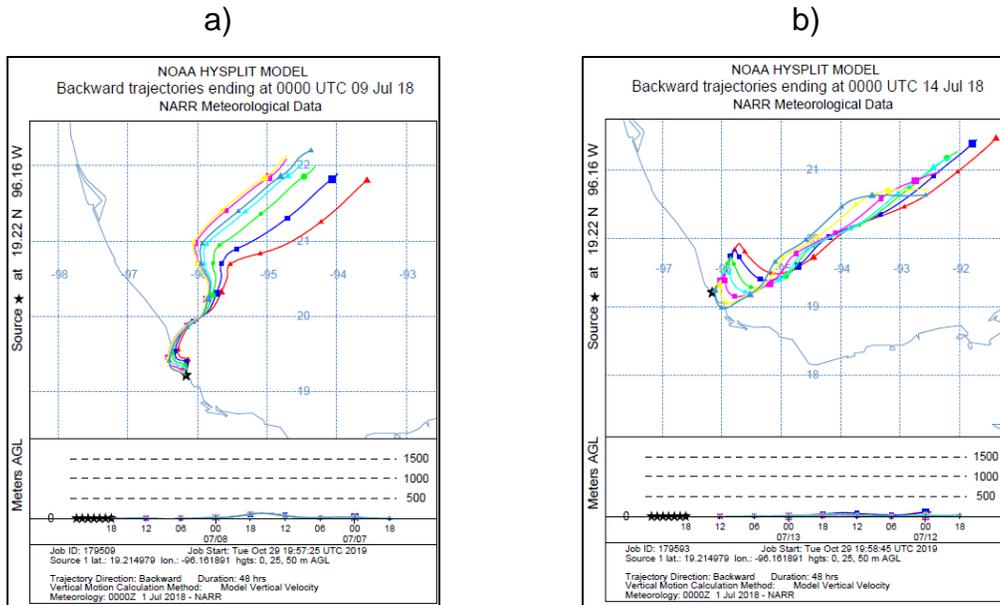


Figura 5.20 a), b) Retro-trayectoria de los días 09 y 14 de julio de 2018

La figura 5.20 revela que en el mes de julio las trayectorias provienen del área Noreste del sitio, indicando una altura debajo de 500m sobre nivel del suelo, y donde se aprecia un cruce por la zona de la ampliación de puerto actual, lo que podría indicar una posible contribución de las emisiones de los trabajos de ampliación hacia la estación de muestreo.

De manera general, para el periodo II, las retro-trayectorias que las regiones de procedencia son principalmente del Norte y del Sureste del sitio. Las trayectorias en los meses de noviembre y diciembre (temporada seca) la dirección del viento es procedente del Norte. Algunas de las fuentes que se encuentran en la región del Norte que podrían influir en la emisión de SO<sub>2</sub>, serían principalmente la planta termoeléctrica de Tuxpan y la refinera F. I. Madero en Tampico (Kahl *et al.*, 2007), así mismo, viento arriba de la estación de monitoreo se encuentran los trabajos de trascabo, dragado y diversas actividades que se realizan en zona terrestre para la realización de la primera etapa de la ampliación del Recinto Portuario.

Por otra parte, en los meses de junio y julio (temporada de lluvia) las direcciones del viento tienen procedencia principalmente del Sureste por lo que podemos señalar que las posibles fuentes de emisión de precursores en esa región son las mismas que influyeron en el periodo I. Sin embargo, cabe mencionar que hay trayectorias que indican que algunos días las regiones de procedencia son del Este, es decir, de zonas del Golfo de México, donde se encuentran plataformas petroleras.

## CAPÍTULO VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 6.1 Conclusiones

Con base en las características climáticas y geográficas del sitio, los requisitos para la selección de una estación de muestreo, y los resultados de este trabajo podemos señalar que el sitio de estudio continúa siendo apto para contribuir con información acerca de la problemática de la lluvia ácida.

Las muestras de depósito húmedo con carácter ácido para el periodo I y periodo II fueron 50.70% y el 48.19%, respectivamente. Por lo tanto, podemos señalar que existe presencia de lluvia ácida en el periodo I en la zona del Recinto Portuario de Veracruz. Mientras que para el periodo II, en promedio los niveles de acidez se mantuvieron en el valor límite del pH natural de agua de lluvia.

La identificación de iones y su abundancia relativa, nos revela que la acidez en las muestras de depósito húmedo se debe principalmente a la formación de ácidos en la atmósfera del sitio como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , por lo que se debe tener especial atención a fuentes emisoras de  $\text{SO}_2$ .

Acorde a los niveles de flux que se encontraron, revelan que las especies  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{Cl}^-$  tienen influencia particular en el depósito húmedo, ya que en altas concentraciones podrían seguir induciendo la formación de lluvia ácida y propiciar la corrosión de materiales metálicos que se encuentren cercanos al sitio de estudio en el mediano y largo plazo.

Las retro-trayectorias para valores de concentración no lineales y con mayor carácter ácido, revelan la posible influencia de regiones de procedencia externas al sitio de estudio. En los meses de verano, estas regiones son principalmente de la zona Sureste del sitio como; Texistepec y Minatitlán Ver., así como la región de Salina Cruz, Oax. Por otra parte, las regiones de Tuxpan Ver. y Tampico Madero localizadas al Norte del sitio de estudio podrían estar influyendo en las emisiones de  $\text{SO}_2$ .

## 6.2 Recomendaciones

Establecer límites permisibles de emisiones de precursores de lluvia ácida en el puerto para minimizar las concentraciones en la atmosfera del sitio de estudio.

Vigilar el cumplimiento de la normatividad sobre las emisiones de embarcaciones en el puerto actual, ya que es una importante fuente de emisión de  $\text{SO}_2$  en la zona.

Se recomienda seguir con el estudio de los precursores de depósito húmedo ácido en la zona del Recinto Portuario para observar si continúan niveles indicadores de acidez.

Realizar estudios enfocados en el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{SO}_4^{2-}$  en la zona del Recinto Portuario, ya que sus niveles en la temporada de lluvia podrían seguir induciendo la formación de lluvia con mayor carácter ácido en el corto y mediano plazo.

Comenzar con la medición de los niveles de  $\text{NO}_x$  en la zona del Recinto Portuario, ya que también es un importante precursor en el proceso de formación de la lluvia ácida.

Implementar nuevas estaciones de monitoreo de depósito atmosférico en la región del Golfo de México y/o en la zona urbana para ampliar el campo de estudio de la lluvia ácida y sus efectos ambientales.

Poner atención en los procesos de corrosión atmosférica considerando parámetros tales como: iones cloruro y dióxido de azufre en el sitio de estudio, dada su implicaciones en el deterioro de materiales.

## BIBLIOGRAFÍA

APIVER, 2016. Administración Portuaria Integral de Veracruz. Growing together into the future. Veracruz port handbook 2015/2016. Recuperado de <http://www.puertodeveracruz.com.mx> (acceso 2018).

APIVER, 2017. Informe, "Evaluación de la calidad del aire, depósito atmosférico y meteorología para desarrollar el programa para la prevención y minimización del posible deterioro ambiental significativo en el Recinto Portuario de Veracruz y en las zonas de interés".

Alarcón J. Ana Luisa, 2012 "*Lluvia ácida en la zona metropolitana de la ciudad de México, evaluación y trascendencia*". Tesis de maestría ([www.tesis.unam.mx](http://www.tesis.unam.mx)).

Allan, M. A. (2004). Manual for the GAW Precipitation Chemistry Programme: Guidelines, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures (No. WMO-TD-1251). World Meteorological Organization Geneva (Switzerland).

Benítez López G., 2016, "*La Logística en los Recintos Portuarios: Revisión de la literatura, Revista Ingeniería Industrial*" vol. 10, N° 1, 1-7 AcademiaJournals.com.

Bravo A. H., Saavedra M. I. R., Sánchez P. A., Torres R. J., Granada L. M. M., 1999 "*Chemical composition of precipitation in a Mexican Maya region*". Atmospheric environment 34 (2000) 1197-1204.

Bravo A. H., Soto-Ayala R., Sosa-Echeverría R. y Sánchez-Álvarez P, 2003, "*Efecto de la lluvia ácida en el material constituyente de los monumentos mayas mexicanos*". Ingeniería Investigación y Tecnología, ISSN 2594-0732, IV.4, 195-205.

Campos G. Irene, 2000. "*Saneamiento Ambiental*". Ed. Universidad Estatal a Distancia. San José C. R. 2000.

CAME, 2016, Comisión Ambiental de la Megalópolis. Recuperado de <http://www.gob.mx/comisionambiental> (acceso 2018).

Celle-Jeanton, H., Y. Travi, M.-D. Loÿe-Pilot, F. Huneau and G. Bertrand, 2009. "*Rainwater chemistry at a Mediterranean inland station (Avignon, France): local contribution versus long-range supply*". Atmospheric research, vol. 91, January 2009.

CONAGUA, 2017. Comisión Nacional del Agua. "Reporte del clima en México, Reporte anual 2017" Recuperado de <https://smn.conagua.gob.mx/> (acceso 2018).

CONAGUA, 2018. Comisión Nacional del Agua. "Resumen de la temporada de ciclones del año 2018" Recuperado de <https://smn.conagua.gob.mx/> (acceso 2019).

Clark T. L., E. C. Voldner, R. L. Dennis, S. K. Seilkop, M. Alvo And M. P. Olson, 1989. "The evaluation of long-term sulfur deposition models". Atmospheric environment (1967) 23 (10): 2267-2288.

Delira Rosalba A., Alarcón A., Cerrato Ronald F., Cabrales J.J. P., 2009. "The fungal genus *Trichoderma* and its relationship with organic and inorganic pollutants". Revista Internacional de Contaminación ambiental. Vol. 25, N°4, México 2009

Draxler, R.R. and Rolph, G.D., 2010. *HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model*, <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>. NOAA Air Resources Laboratory.

EPA, 2017. Environmental Protection Agency, Acid Rain Program, Recuperado de <https://www.epa.gov/acidrain/what-acid-rain>

Felliu, S. & Morcillo, M. (1982), "Corrosión y Protección de los Metales en la Atmósfera" Ediciones Bellaterra S.A. Barcelona, España.

Galloway J. N. & Rodhe H., 1991. "Regional atmospheric budgets of S and N fluxes: how well can they be quantified" Proc. R Soc. Edinburgh 97B, 61-80.

Green Port, Port of Long Beach, 2017, <http://www.greenport.com> (acceso 2018).

Hautman P. Daniel., and David J. Munch, 1997. "Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography". (USEPA, Office of Water) Method 300.1,

INAFED, 2010. Instituto para el Federalismo y el Desarrollo Municipal <http://www.siglo.inafed.gob.mx/enciclopedia/EMM30veracruz/index.html> (acceso 2018).

INECC, 2007, Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Recuperado de <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/396/tipos.html> (acceso 2018).

INEGI, 2017 Instituto Nacional de Estadística y Geografía, Anuario estadístico y geográfico de Veracruz de Ignacio de la Llave, Recuperado de <http://ceieg.veracruz.gob.mx/wp-content/uploads/sites/21/2018/04/AEGEV-2017.pdf> (acceso 2018).

INEM, 2008. Inventario Nacional de Emisiones de México. Recuperado de <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-contaminantes-criterio-inem> (acceso 2018)

Jiménez, B. 2001. "La contaminación ambiental en México, causas, efectos y tecnología apropiada" Ed. Limusa SA de CV, México, DF, 2001.

Kahl, J. D., H. Bravo, R Sosa, P Sánchez, A. Alarcón and R Soto, 2007. "Characterization of atmospheric transport to the El Tajín archaeological zone in Veracruz, Mexico". *Atmósfera* 20(4): 359-371.

Kageson, P., 1999 “*Economic instruments for reducing emissions from sea transport. Air pollution and climate*”, air pollution and climate series N° 11/ T&E report 99/7, Published by The Swedish NGO Secretariat on Acid Rain, The European Federation for Transport and Environment & the European Environmental, Sweden, ([www.acidrain.org](http://www.acidrain.org)).

Kenee, W. C., Pszenny, A. A., Galloway, J. N., Hawley, M.E., 1986. “*Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation*”. Journal of geophysical research: Atmospheres 91 (D6), 6647- 6658.

Krupa, S.V., 2002. “*Sampling and physic-chemical analysis of precipitation: a review*”, *Environmental pollution* 120, 565-594.

Manahan E. S., 1994, “*Environmental chemistry*”. 4° Edition, University of Missouri, Lewis Publisher, Columbia. 1991 p. 286.

Manahan E. S., 2007. “*Introducción a la química ambiental*” Universidad Nacional Autónoma de México. Editorial Reverté S. A.

Manual de Operación, 2013. Teledyne. Advanced pollution instrumentation. Operation Manual Model T100 UV Fluorescence SO<sub>2</sub> Analyzer Recuperado de [http://www.teledyne-ml.com/support\\_/hardware/Documents/T100.pdf](http://www.teledyne-ml.com/support_/hardware/Documents/T100.pdf) (acceso 2019).

NADP, 1999. National Atmospheric Deposition Program, National Trends Network Site Operation Manual. Office at the Illinois State Water Survey. Manual 1999-01. Champaign, IL.

NADP, 2014, National Atmospheric Deposition Program, Site Selection and Installation Manual, Version 1.9, <http://nadp.sws.uiuc.edu>.

Parker, G. G., 1983. “*Throughfall and stemflow in the forest nutrient cycle*”. Vol.13. of Advance in Ecological Research. Academic Press 1983.

PGAUI, 2013. Programa de Gestión Ambiental Urbana e Industrial. Remediación y Revitalización de Sitios Contaminados: Casos Exitosos en México. SEMARNAT, p. 193-229.

Sosa E. R., Bravo, H.A., Alarcón A.L.J., Del Carmen Torres, B.M., Sánchez, P.A., Jaimes M.P., Granados, E.H., Gay, D., 2019. “*Sulfate and nitrate in wet atmospheric deposition on the coast of the Gulf of Mexico from 2003 to 2015*” *Atmospheric Environment* 700 (2020) 134419.

SCT, 2017. Secretaría de Comunicaciones y Transportes. Recuperado de <http://www.sct.cdmx.gob.mx> (acceso 2018).

SE, 2010, Secretaría de Energía. “*Información económica y estatal de Veracruz*” Recuperado de <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/47711/Veracruz.pdf> (acceso 2018).

Seinfeld J.H.; Pandis S.N. 1998, “*Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*”. Ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, p. 1249.

SEMA, 2017, Secretaria de Medio Ambiente. Recuperado de <http://data.sedema.cdmx.gob.mx/educacionambiental> (acceso 2018).

SEMARNAT, 2010, Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Recuperado de <http://www.semarnat.cdmx.gob.mx> (acceso 2018).

SEMARNAT, 2013. "Calidad del aire; Una práctica de vida". Cuaderno de divulgación ambiental, Primera edición, 2013.

Schwartz, Stephen E., 1989. "*Acid Deposition: Unraveling a regional phenomenon*". vol. 243, pp. 753-763.

Stohl, A. 1997. "*Computation, accuracy and applications of trajectories - A review and bibliography*". Atmospheric Environment 32(6) 947-966.

Vélez J. J., Valencia G. M., Londoño C. A., González D. C., Mariscal M. J.P., 2010. "Contaminación del Aire y Lluvia Ácida: Diagnostico del fenómeno en la ciudad de Mazaniles". Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Primera Edición, Ed. Blanecolor Ltda, Marzo 2010,

Villaseñor R., M. Magdaleno, A. Quintanar, J. Gallardo, M. López, R. Jurado, A. Miranda, M. Aguilar, L. Melgarejo and E. Palmerin, 2003. "*An air quality emission inventory of offshore operations for the exploration and production of petroleum by the Mexican oil industry.*" Atmospheric Environment 37(26): 3713-3729.

Wark, K. y Warner, C. 2001. "Contaminación del Aire: Origen y Control". Universidad de Purdue. Editorial: Limusa, Noriega Editores, México 2001.

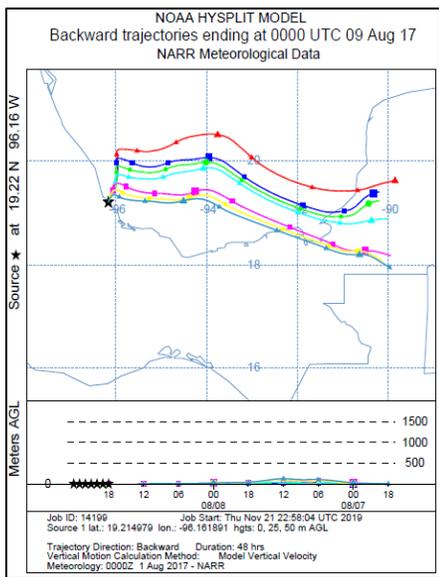
Werlinger Camilo, 2004. Biología marina y Oceanografía: Conceptos y Procesos. Capítulo 8, Volumen I. Editor Gobierno de Chile, consejo nacional del libro y la lectura.

# **ANEXO 1**

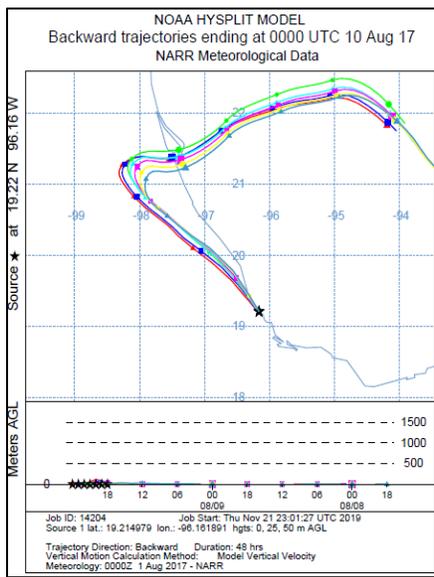
**Retro-trayectorias realizadas para eventos de depósito atmosférico húmedo en APIVER.**

**Retro-trayectorias a), b), c), d), e) y f) de los eventos de depósito atmosférico húmedo correspondientes al Periodo I.**

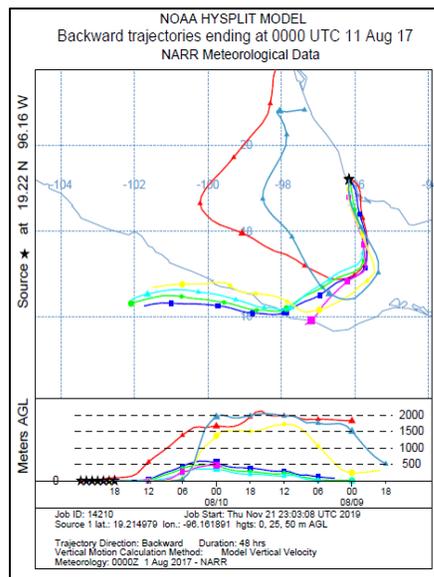
**a)**



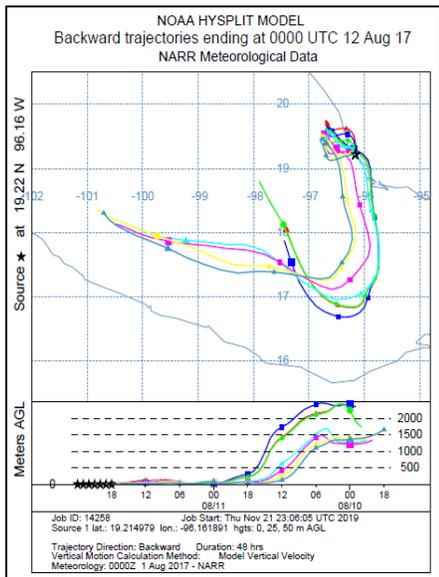
**b)**



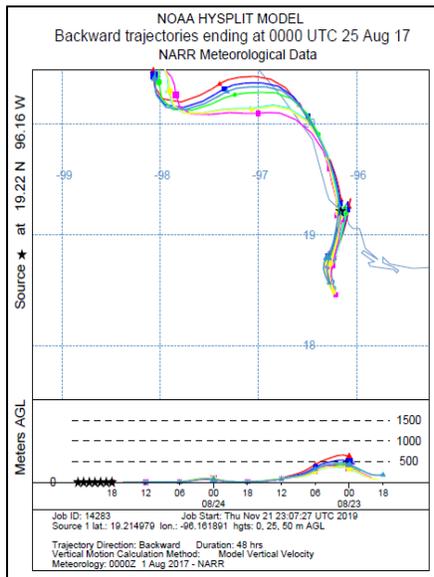
**c)**



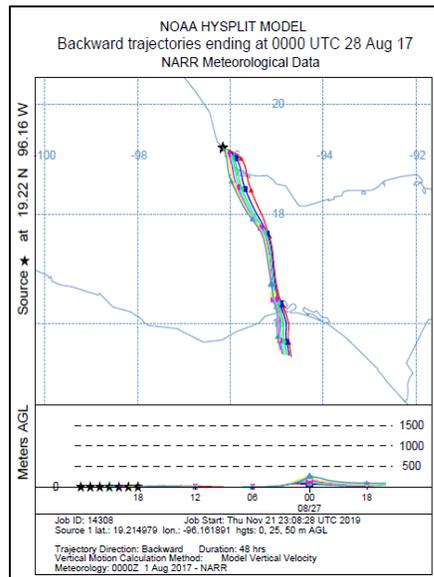
**d)**



**e)**

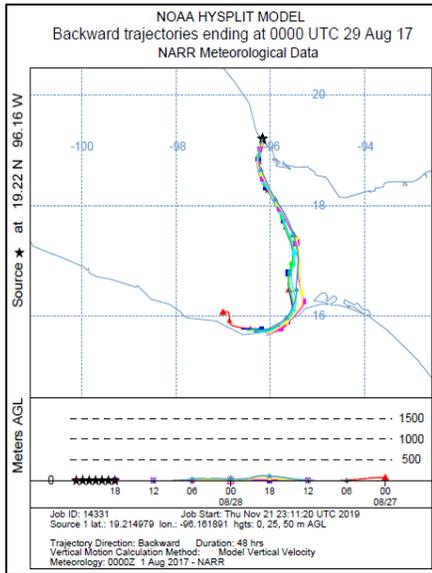


**f)**

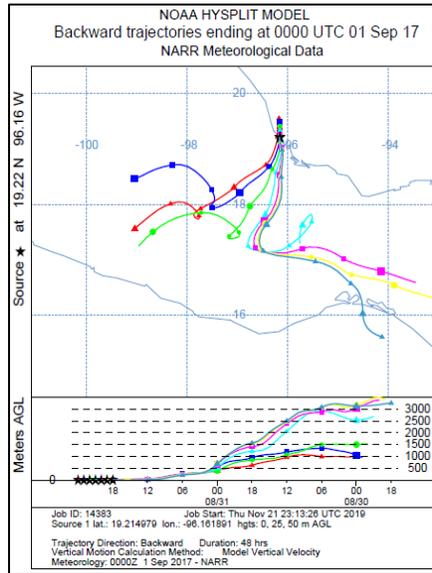


**Retro-trayectorias g), h), i), j), k) y l) de los eventos de depósito atmosférico húmedo correspondientes al Periodo I (continuación).**

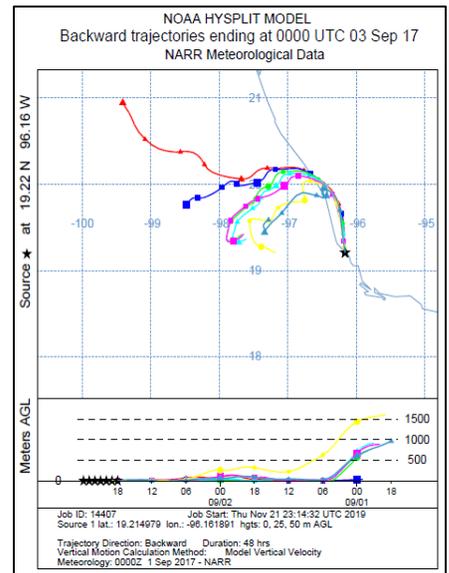
**g)**



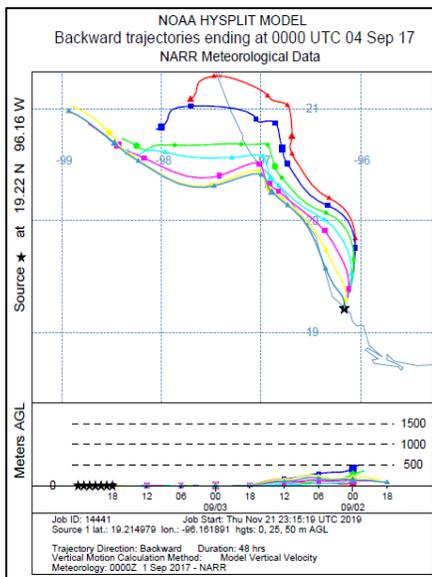
**h)**



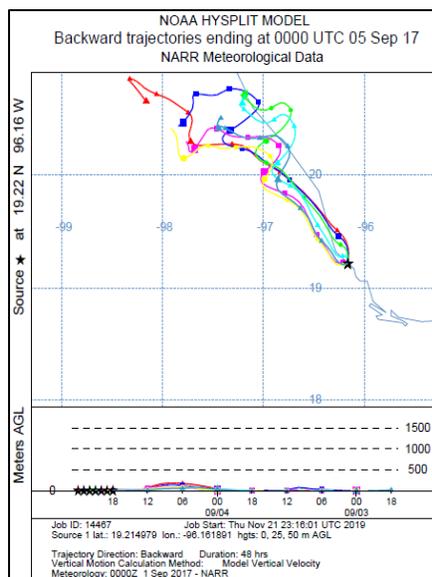
**i)**



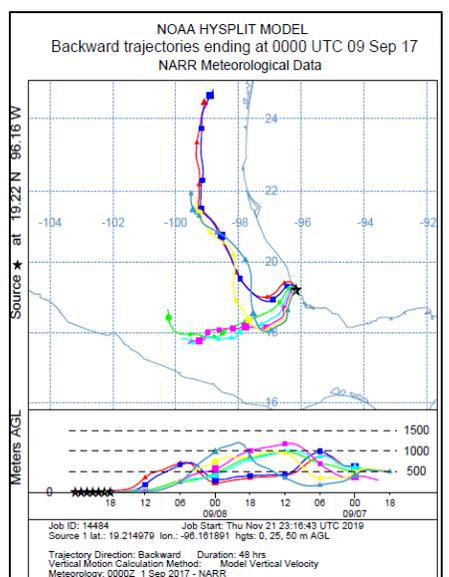
**j)**



**k)**

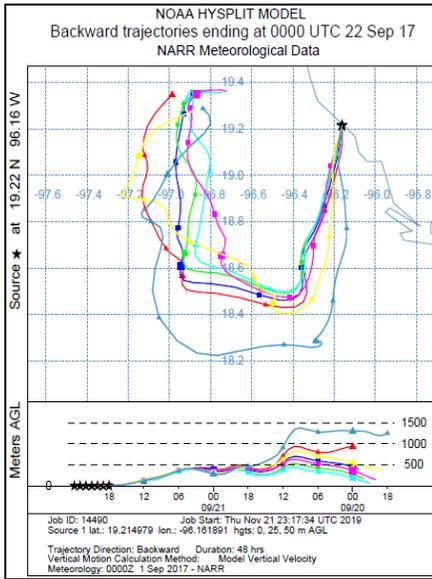


**l)**

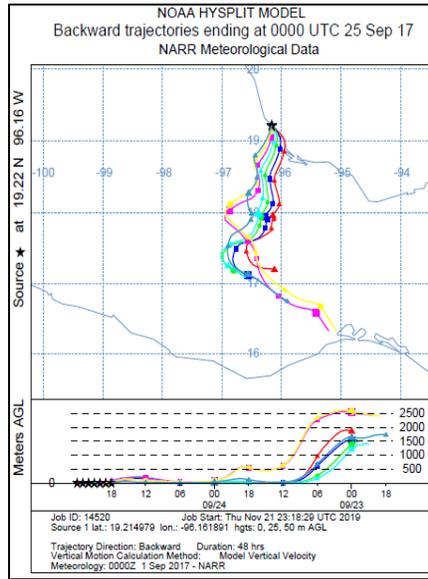


**Retro-trayectorias m), n), ñ), o), p) y q) de los eventos de depósito atmosférico húmedo correspondientes al Periodo I (continuación).**

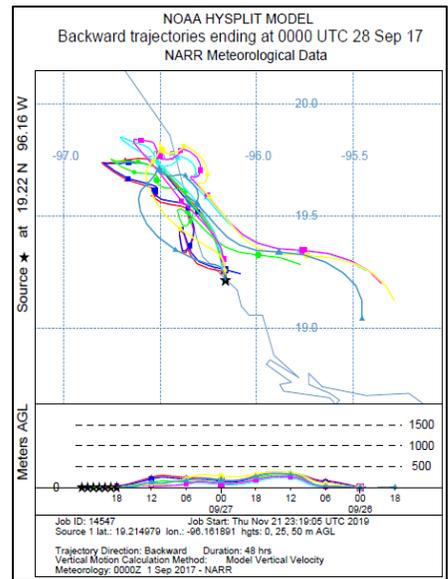
**m)**



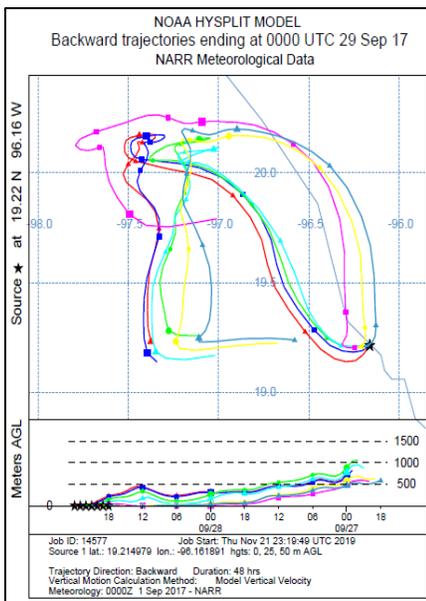
**n)**



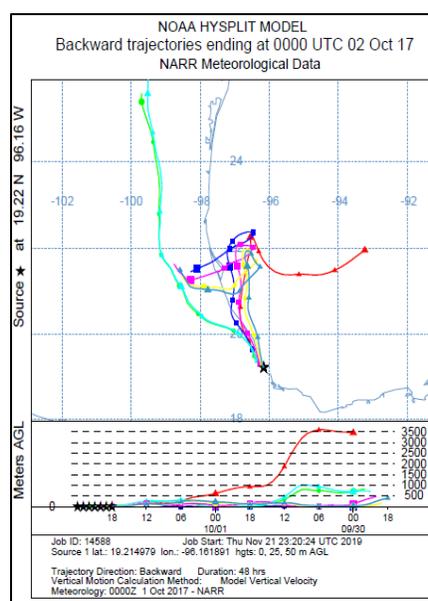
**ñ)**



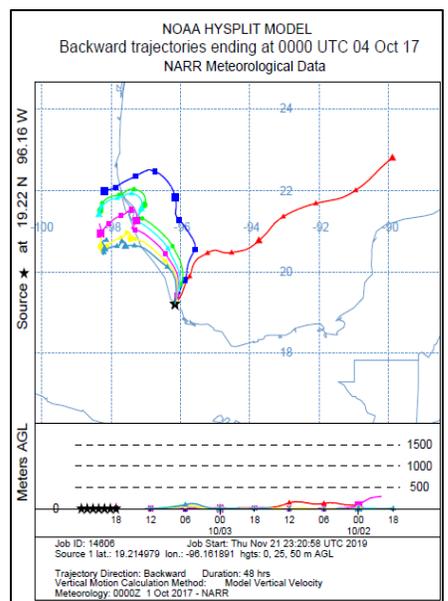
**o)**



**p)**

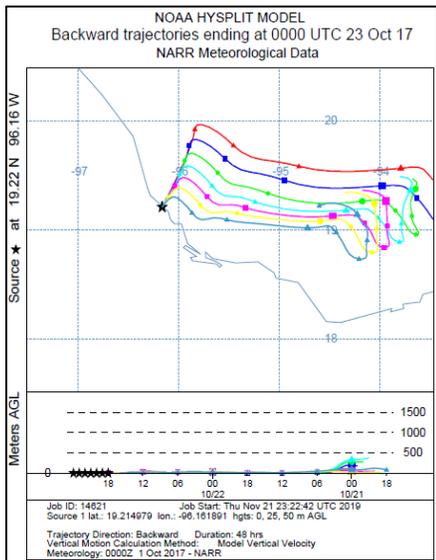


**q)**

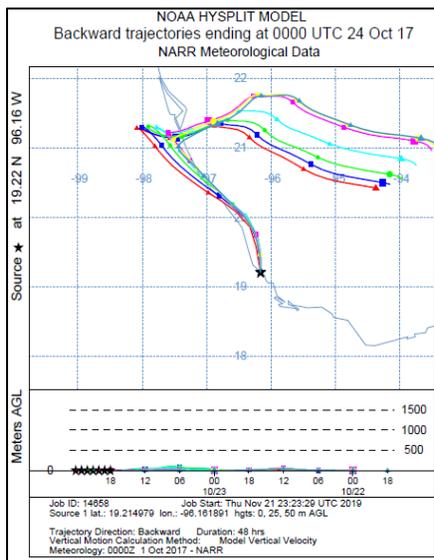


# Retro-trayectorias a), b), c), d), e) y f) de los eventos de depósito atmosférico húmedo correspondientes al Periodo II.

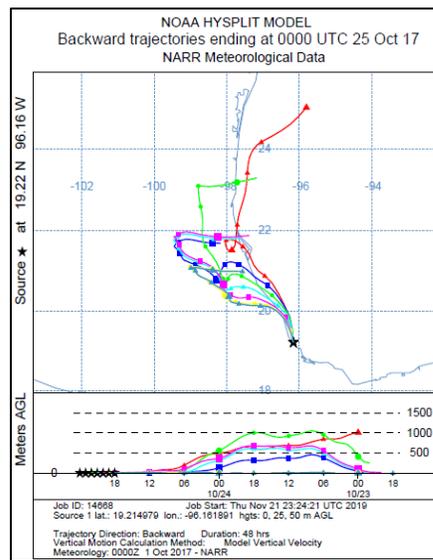
a)



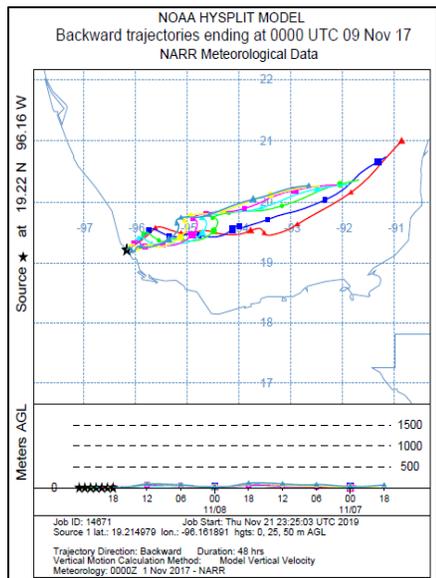
b)



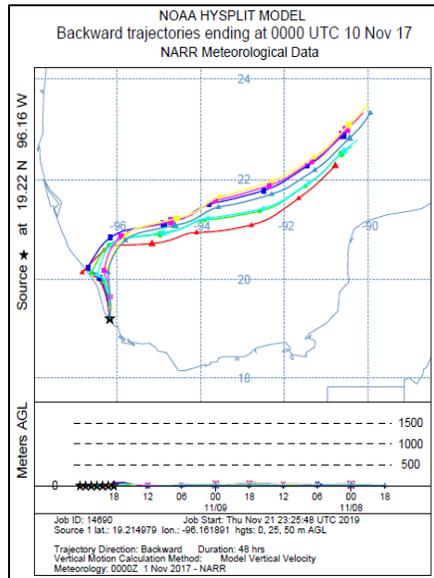
c)



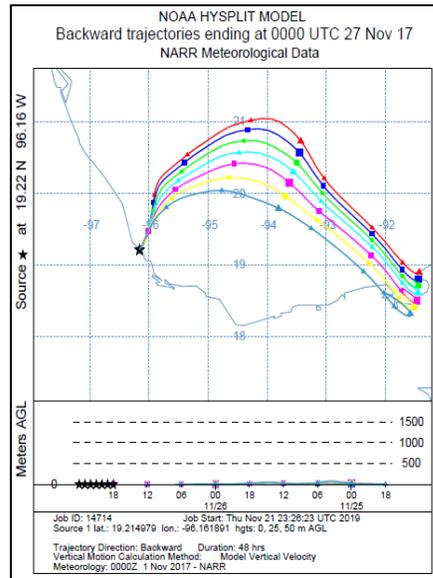
d)



e)

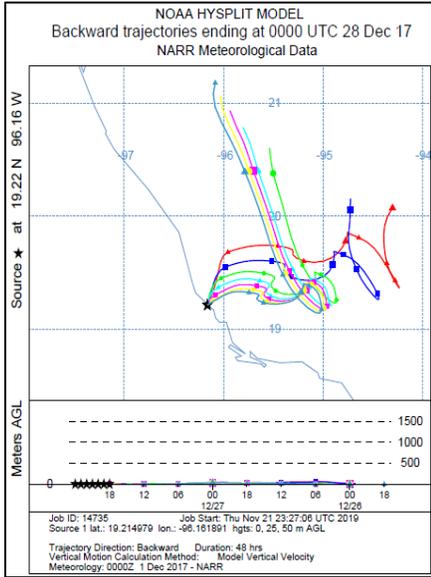


f)

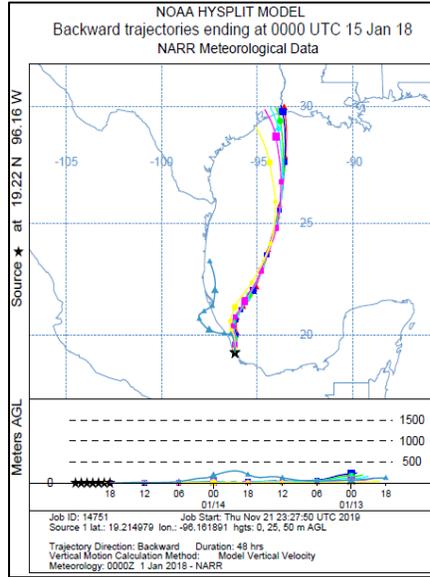


**Retro-trayectorias g), h), i), j), k) y l) de los eventos de depósito atmosférico húmedo correspondientes al Periodo II (continuación).**

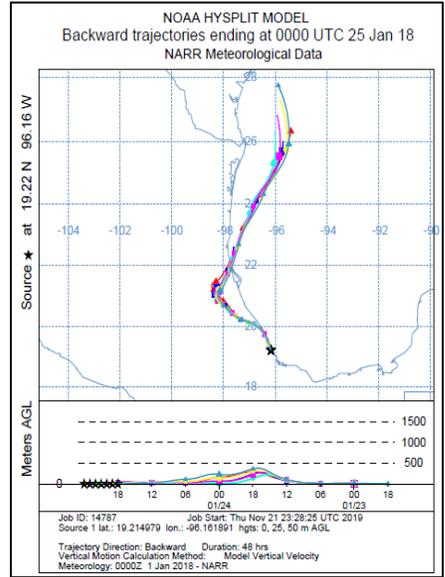
**g)**



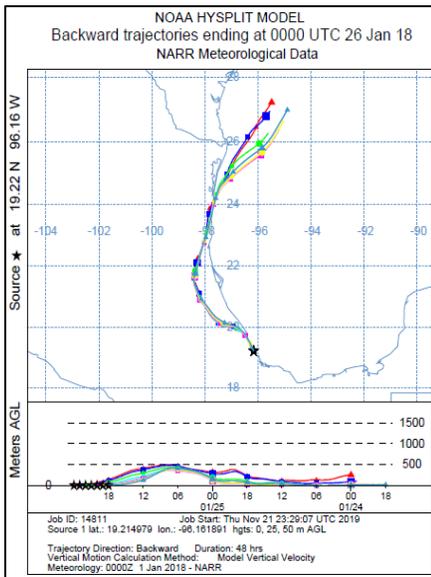
**h)**



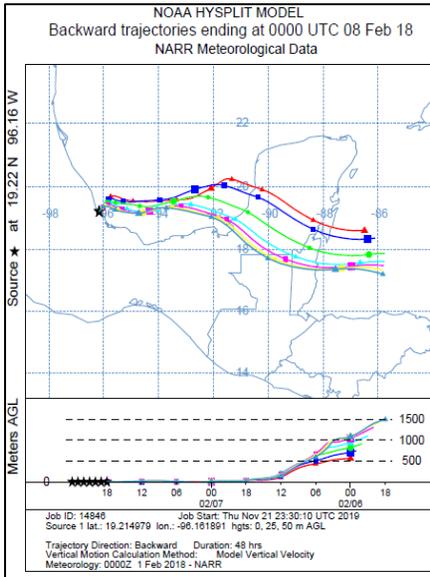
**i)**



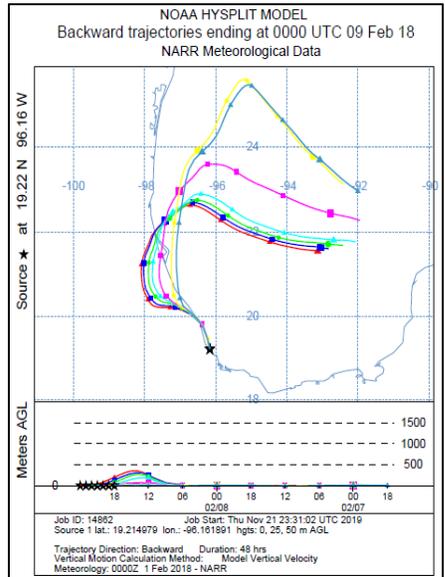
**j)**



**k)**

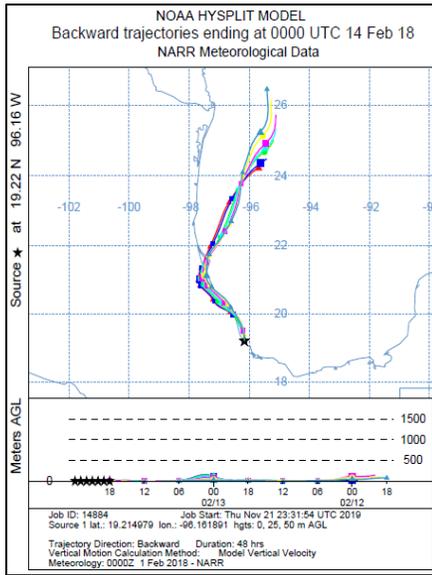


**l)**

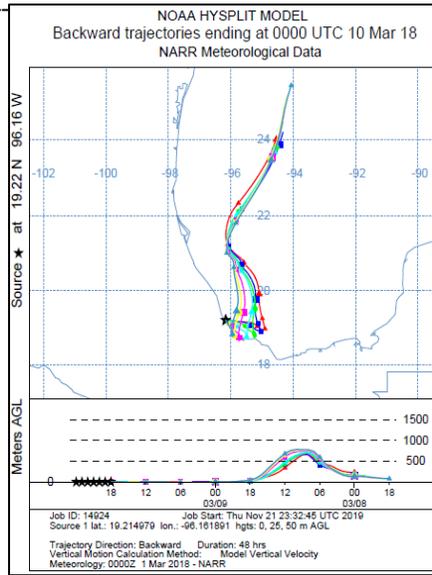


**Retro-trayectorias m), n), ñ), o), p) y q) de los eventos de depósito atmosférico húmedo correspondientes al Periodo II (continuación).**

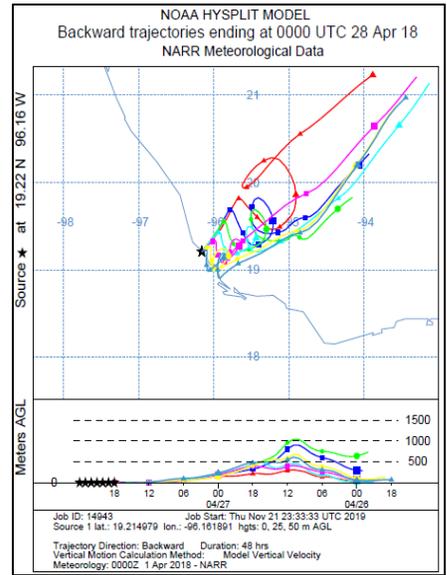
**m)**



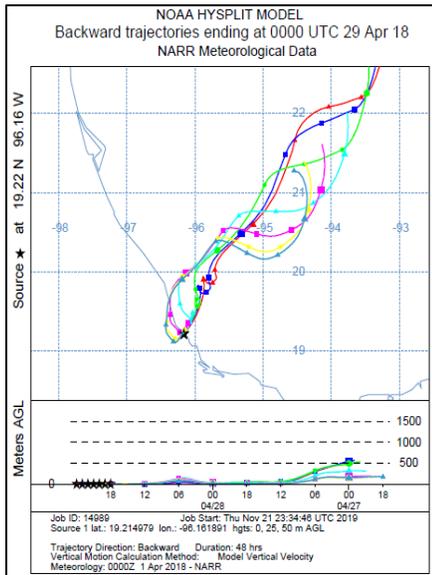
**n)**



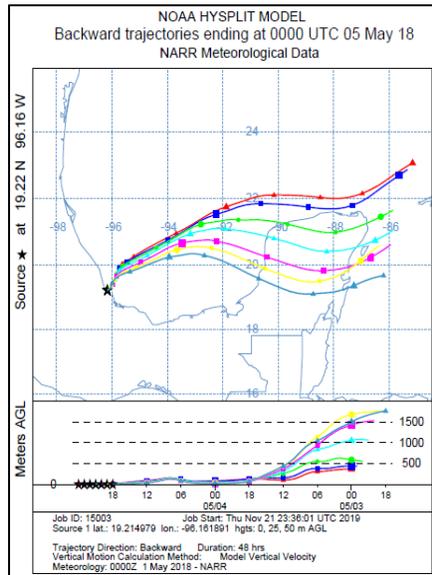
**ñ)**



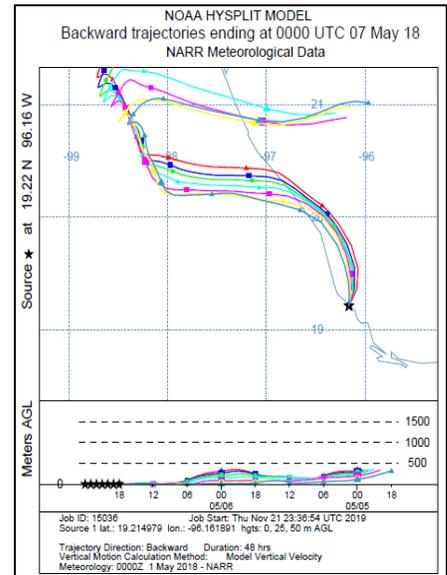
**o)**



**p)**

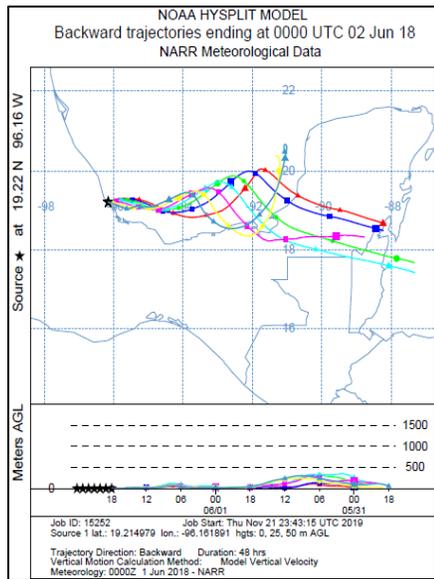


**q)**

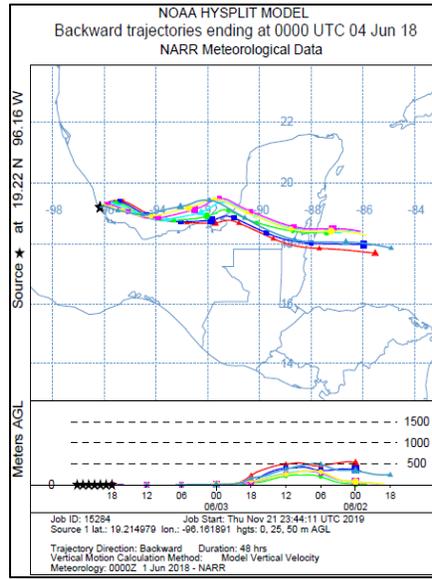


**Retro-trayectorias r), s), t), u), v) y w) de los eventos de depósito atmosférico húmedo correspondientes al Periodo II (continuación).**

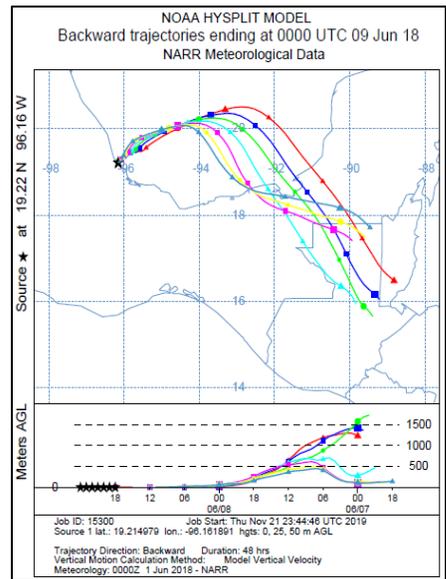
**r)**



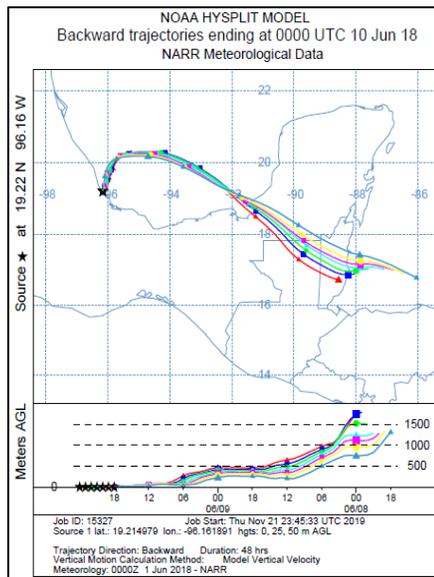
**s)**



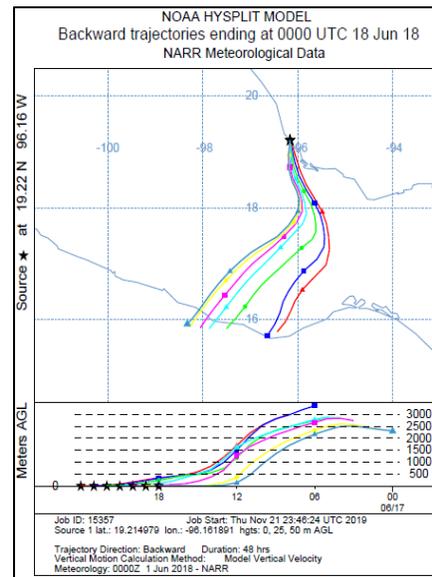
**t)**



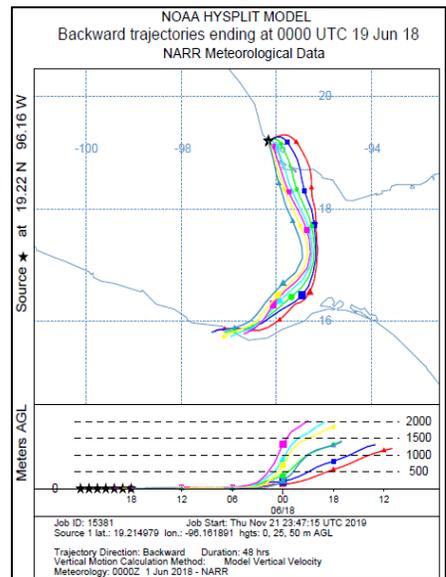
**u)**



**v)**

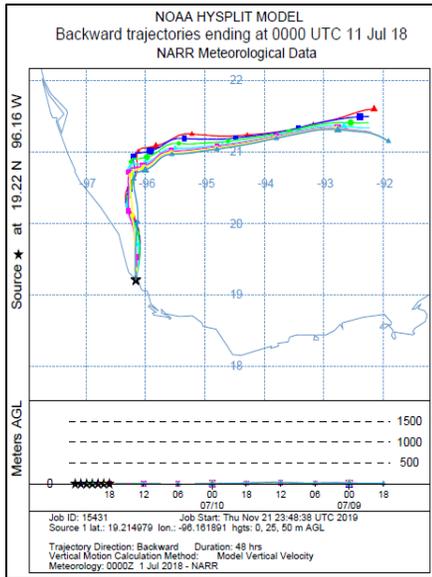


**w)**

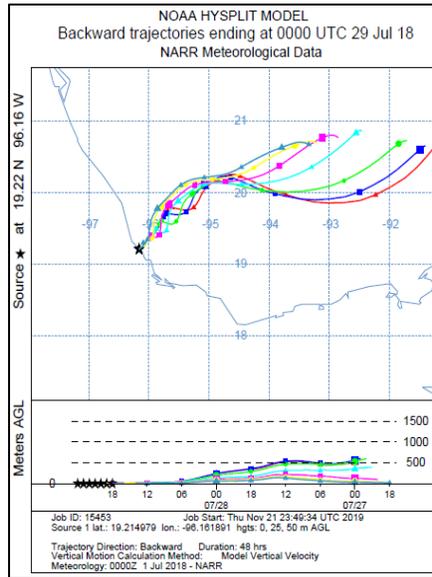


**Retro-trayectorias x), y) y z) de los eventos de depósito atmosférico húmedo correspondientes al Periodo II (continuación).**

**x)**



**y)**



**z)**

