

4
29

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERIA

ESTUDIO ANALITICO DE LA COMPOSICION QUIMICA DE LA
PRECIPITACION PLUVIAL EN EL VALLE
DE MEXICO

HUGO PASCUAL PADILLA GORDON

T E S I S

PRESENTADA A LA DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO DE LA
FACULTAD DE INGENIERIA
DE LA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
COMO REQUISITO PARA OBTENER
EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA
(AMBIENTAL)

CIUDAD UNIVERSITARIA
SEPTIEMBRE 1989

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

	Página
INTRODUCCION	1
1. OBJETIVOS Y ALCANCES.....	3
2. CONCEPTOS TEORICOS	5
2.1 Mecanismos de Incorporación de Contaminantes a la Lluvia	5
2.1.1 Nucleación	5
2.1.2 Impactación y Absorción	5
3. DESARROLLO DEL METODO DE CALCULO PARA LA ESTIMA- CION DEL pH DE LA LLUVIA EN LA BASE DE LAS NUBES	15
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	32
4.1 Colección de las Muestras de Lluvia	32
4.2 Zonas de Muestreo	34
4.3 Análisis Químicos	36
5. RESULTADOS Y DISCUSION	37

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES FINALES 61

APENDICES

A Precauciones especiales durante la
colección de muestras de lluvia 64

B Análisis químicos 66

C Tablas con los resultados de los
métodos estadísticos aplicados 74

D Explicación de los métodos estadís-
ticos empleados 93

BIBLIOGRAFIA 107

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

Los resultados obtenidos sobre la composición química de la precipitación pluvial en algunos puntos del Valle de México, han mostrado la presencia de lluvia ácida (Baez, et.al., 1986), la cual es el resultado de diversas reacciones químicas de los contaminantes atmosféricos. Una breve descripción de estas reacciones se puede encontrar en el trabajo de tesis de Padilla G., H. (1985). Sin embargo, según estudios no publicados, hechos por el Centro de Ciencias de la Atmósfera, U.N.A.M., se ha encontrado que en numerosas ocasiones la lluvia es alcalina, pero también con altos niveles de contaminación. Lo anterior que en sí parece ser una contradicción, se explica por la presencia de partículas alcalinas provenientes del suelo que neutralizan la acidez que estaría presente en la lluvia como resultado de la presencia de diversos contaminantes del aire, o dicho de otra manera, - sin la interferencia de estas partículas la lluvia sería más ácida - (se hace mención especialmente a la lluvia colectada a nivel del suelo). Lo anterior, equivale a decir que la acidez de la lluvia en las nubes probablemente es más ácida que a nivel del suelo y por ende, en el presente trabajo al calcular la acidez que tendría la lluvia sin las partículas alcalinas, se está haciendo una estimación de la acidez de la lluvia a nivel de las nubes. Como el contenido de las partículas alcalinas en la lluvia varía considerablemente de lugar a lugar, dependiendo de factores como la composición química del suelo,

el pH de ésta, también varía por condiciones locales. Esto hace que no sea válido o representativo el utilizar en forma directa el pH obtenido experimentalmente de la lluvia colectada a nivel del suelo en un lugar determinado, como una estimación apropiada del nivel de contaminación atmosférica, de su transporte a dicho lugar y de su incorporación a la lluvia, sobre todo si se quiere hacer comparaciones entre varios lugares, ya que la variación del pH de la lluvia de un lugar a otro, e incluso la variación del pH de una lluvia a otra en un mismo lugar, se debe no sólo a la variación temporal y espacial de los niveles de contaminación atmosférica, sino también a la variación del contenido de partículas alcalinas en la lluvia, las cuales pueden estar presentes en cantidades tales que incluso llegan a enmascarar la influencia de la variación de los niveles de contaminación atmosférica en el pH de la lluvia, pues como ya se mencionó, se han encontrado lluvias que a pesar de tener un gran contenido de sustancias contaminantes o más bien que derivan de un nivel alto de contaminación atmosférica, como los sulfatos, su pH es alcalino en lugar de ácido y también lluvias cuyo contenido de sulfatos es relativamente bajo, pero cuyo pH es ácido. Estos hechos son especialmente notables en el Valle de México debido al gran contenido de partículas alcalinas en suspensión. Encontrar la manera de evitar estos problemas en estudios futuros de la química de la precipitación pluvial, al menos en el Valle de México, es la base para el establecimiento del objetivo fundamental de este trabajo.

1. OBJETIVOS Y ALCANCES

1.1 Formular un procedimiento o modelo químico que permita la estimación del pH que tendría la lluvia al nivel de las nubes, partiendo únicamente de los datos de la composición química de la lluvia colectada a nivel del suelo (objetivo fundamental). La importancia de este objetivo radica en que la variación en el tiempo y en el espacio del pH calculado según este modelo, sería un reflejo directo de factores como el grado de contaminación atmosférica y de su dispersión y transporte, por lo tanto, la comparación estadística de este pH junto con otros parámetros químicos, permitirá estar en condiciones de conocer, con mayor seguridad, en qué zona o zonas se presentan los mayores niveles de contaminación atmosférica.

1.2 Comparar estadísticamente las concentraciones de los principales iones presentes en la lluvia entre las diferentes estaciones de muestreo, así como el pH estimado de la lluvia según el modelo químico propuesto anteriormente.

El modelo químico desarrollado en este trabajo para estimar la acidez de la lluvia en la base de las nubes, se propone aplicarlo, tal como se presenta, sólo en las zonas próximas a los sitios de muestreo que fueron Cd. Universitaria, Desierto de los Leones, Rancho Viejo, Amecameca y Popocatepetl. En la parte experimental se presenta un mapa que muestra la situación geográfica de estas estaciones.

Limitaciones del Modelo

El modelo químico que se presenta en este trabajo tiene como limitaciones las siguientes:

- a) Toma en cuenta como variable relevante a los procesos de incorporación de contaminantes del aire a la lluvia que ocurren dentro de las nubes durante su condensación y supone a los procesos de incorporación de dichos contaminantes entre las nubes y el suelo (deposición seca y absorción e impactación) prácticamente despreciables en comparación con los que ocurren dentro de las nubes. Las condiciones bajo las cuales se asume esto como cierto se exponen en detalle en el siguiente capítulo.
- b) No toma en cuenta a la evaporación de la lluvia durante su caída como un posible factor que aumenta la concentración de los contaminantes en la lluvia colectada a nivel del suelo.
- c) Tal como se presenta el modelo no es posible aplicarlo para otras zonas, como por ejemplo las marítimas, en cuyo caso se le tendrían que hacer modificaciones importantes.
- d) De acuerdo a las suposiciones sobre las cuales se basa, es de esperarse que el modelo sea más exacto en épocas muy húmedas o sea cuando las partículas alcalinas del suelo difícilmente llegan en grandes cantidades a las nubes.

2. CONCEPTOS TEORICOS

2.1 Mecanismos de Incorporación de Contaminantes a la Lluvia

Existen dos mecanismos fundamentales que explican la presencia de contaminantes en la lluvia:

2.1.1 Nucleación.- Durante la condensación del vapor de agua sobre los núcleos de condensación (formación de la nube).

2.1.2 Impactación y absorción.- Durante la caída de las gotas de lluvia.

A continuación se presenta una breve revisión bibliográfica de investigaciones realizadas anteriormente para evaluar la influencia relativa de los dos mecanismos anteriores, sobre la composición química de la lluvia.

Lazrus et. al. (1983), hicieron un estudio comparativo de los - mecanismos midiendo la composición química de muestras de lluvia colectadas cerca de la base de las nubes y a nivel del suelo durante el paso de un frente caliente y otro frío en el Valle del Río Ohio, Estados Unidos. Ellos buscaron una evidencia de la posible incorporación por absorción de ácidos minerales durante la caída de las gotas de lluvia por debajo de la base de

las nubes, probando el significado estadístico de las diferencias entre las concentraciones medias de los iones en la lluvia colectada en la base de las nubes y en la lluvia colectada al nivel del suelo. No encontraron una diferencia significativa en las medias para los iones hidrógeno (H), sulfato (SO_4), nitrato (NO_3) y amonio (NH_4) al 10% de nivel de significancia usando la prueba de Student para muestras pequeñas. El hecho de no encontrar tal incorporación por debajo de las nubes, no es inconsistente con consideraciones previas. La acidez de la lluvia inhibe marcadamente la eliminación del dióxido de azufre (SO_2) del aire bajo las nubes. La solubilidad de este gas disminuye al aumentar la acidez, al grado que a pH de 4 es improbable su incorporación y oxidación debajo de las nubes, debido a reacciones catalizadas por metales (Adamowitz, 1979) o por agua oxigenada (Penkett et. al., 1979).

La eliminación del aerosol de sulfato ácido por la lluvia al caer debajo de las nubes, tampoco es un proceso eficiente. La masa del aerosol en el estudio de Lazrus et. al., estuvo principalmente comprendida en partículas menores de $0.8 \mu m$ (micras) de diámetro. Las partículas mayores de $1 \mu m$ son eficientemente eliminadas por impactación por las gotas de lluvia al caer. Las partículas menores de $0.1 \mu m$ son eficientemente eliminadas por impactación producida por el movimiento browniano.

El intervalo de tamaño de partícula en donde las partículas -- son ineficientemente eliminadas o lavadas por la lluvia al caer, ocurre cuando el diámetro está entre 0.1 y 1.0 μm , a este intervalo se le conoce con el nombre del intervalo de Greenfield (Pruppacher y Klett, 1978). La presencia de este intervalo ha sido recientemente reportado para varios tipos de aerosoles por Radke et. al. (1980).

La existencia de una tasa baja de lavado por lluvia para el aerosol de sulfato, también ha sido observada en un experimento - realizado en Florida por Tanaka et. al. (1980).

En base a predicciones teóricas, el vapor de ácido nítrico presente inicialmente en el aire seco se disuelve virtualmente en las gotitas de agua presentes en las nubes en cuestión de segundos, así la velocidad de eliminación de este nitrato está limitada solamente por la velocidad a la cual el agua se precipita de la nube (Levine y Schwartz, 1982). Posiblemente el dióxido de nitrógeno (NO_2) puede ser convertido en vapores de nitrato (NO_3) y pentóxido de nitrógeno (N_2O_5), los cuales son mucho más solubles que el NO_2 y que formarían ácido nítrico (HNO_3) - en las gotitas de agua que componen a las nubes (Heikes y Thompson, 1981).

Lazrus et. al., estimaron la velocidad de producción de ácido

nítrico y de ácido sulfúrico (H_2SO_4) en las nubes para mantener un pH de 4 en el agua de lluvia obteniendo como resultado la producción de 42 neq (nanoequivalentes), de $HNO_3/m^3/h$ y de 107 neq de $H_2SO_4/m^3/h$. Esto indica la conversión de 0.94 ppb (partes por billón en volumen) de NO_2/h y de 1.2 ppb de SO_2/h en las nubes en condiciones standard. Para obtener estos resultados - partieron de una columna de aire de $1 m^2$ de area y de 1340 m de altura dando un volumen de $1340 m^3$ standard y de una intensidad de lluvia observada de 2mm/h.

Sus cálculos fueron probablemente hechos de la siguiente manera:

Una intensidad de lluvia de 2mm/h equivale a una deposición de 2 kg/h de agua por m^2 de superficie, así, si 2000 gr/h de agua se condensan en $1340 m^3$ de aire a condiciones standard, entonces, en $1 m^3$ de aire se producen 1.5 gr/h de agua.

Para mantener un pH de 4 se requiere la producción de 100 μ eq (microequivalentes) de H/l o de 0.15 μ eq H/1.5 ml/h, por lo - tanto, si se producen 150 neq H/ m^3/h y si el cociente $H/(NO_3+SO_4)$ es de 0.92 (datos de Lazrus, et. al.) se tiene $\frac{H}{NO_3+SO_4} = 0.92$ (2-1)

$$NO_3 + SO_4 = \frac{H}{0.92} = \frac{150}{0.92} = 163$$

Por otro lado, también reportan como dato que el cociente entre NO_3 y SO_4 es de 0.39

$$\frac{NO_3}{SO_4} = 0.39 \text{ y } NO_3 = 163 - SO_4$$

$$\frac{163 - \text{SO}_4}{\text{SO}_4} = 0.39$$

$$\text{de donde } \text{SO}_4 = \frac{163}{1.39} = 117.27 \text{ neq/m}^3/\text{h}$$

$$\text{y } \text{NO}_3 = 117.27 \cdot (0.39) = 45.73 \text{ neq/m}^3/\text{h}$$

Sin embargo, estos sulfatos y nitratos incluyen no sólo a los presentes en forma de sales sino también a los presentes en forma de ácidos. Para conocer únicamente la fracción presente como ácidos, se tiene que transformar la ecuación 2-1 en la siguiente:

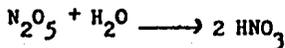
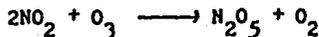
$$\frac{\text{H}}{\text{NO}_3 + \text{SO}_4} = 1$$

Lo que indicaría una igualdad entre el H y la suma de los nitratos y sulfatos o dicho de otra manera, bajo estas condiciones sólo se toma en cuenta a los nitratos y sulfatos presentes como HNO_3 y H_2SO_4 respectivamente. Para que esta relación dé 1 se necesita que NO_3 más SO_4 sea de 150 neq en lugar de 163 neq obtenidos anteriormente, por consiguiente, hay que dividir 163 entre 0.92 para obtener 150 y para conservar la misma proporción; se hace lo mismo para los 117.27 neq/m³/h de SO_4 y los 45.73 neq/m³/h de NO_3 obteniéndose 107.92 y 42.08 neq/m³/h de H_2SO_4 y de HNO_3 respectivamente, lo que concuerda bien con lo calculado por Lazrus et. al.

Falta solamente calcular la cantidad de NO_2 y SO_2 que se debe de transformar para producir las cantidades anteriores de ácido.

Un mecanismo de oxidación del NO_2 en la atmósfera es mediante la reacción con ozono y con agua de acuerdo a la siguiente secuencia

de reacciones químicas:



Por otro lado, 42.08 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$ de HNO_3 corresponden a 2.651 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$ de HNO_3 .

Según las reacciones anteriores, si 92 μg de NO_2 producen 126 μg (microgramos) de HNO_3 , 1.935 μg de NO_2 producen 2.651 μg de HNO_3 .

Para convertir 1.935 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$ de NO_2 a ppb de NO_2 a condiciones standard (0°C y 1 atm), se utiliza la relación entre $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y ppb que para condiciones standard es:

$$\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} = \frac{\text{ppb} \cdot \text{PM}}{22.4}$$

de donde
$$\text{ppb}_{\text{NO}_2} = \frac{\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot 22.4}{\text{PM}} = \frac{1.935 \cdot 22.4}{46} = 0.94$$

PM = Peso molecular del NO_2

El NO_2 oxidado a HNO_3 es igual a 0.94 ppb/h

Ahora bien, un mecanismo de oxidación del SO_2 en la atmósfera está descrito por la reacción química $2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Por otro lado, 107.92 $\text{neq}/\text{m}^3/\text{h}$ de H_2SO_4 corresponden a 5.288 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$ de H_2SO_4 .

Según la reacción anterior, si 128 μg de SO_2 producen 196 μg de H_2SO_4 , 3.453 μg de SO_2 producen 5.288 μg de H_2SO_4 .

$$\text{ppb}_{\text{SO}_2} = \frac{\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot 22.4}{\text{PM}} = \frac{3.453 \cdot 22.4}{64} = 1.21$$

PM = Peso molecular del SO_2

El SO_2 oxidado a H_2SO_4 es igual a 1.21 ppb/h

Otros investigadores como Hales y Dana. (1979), también encontraron que existe una rápida oxidación de SO_2 a SO_4 en las nubes.

En las discusiones anteriores se trató principalmente de los procesos de incorporación de contaminantes dentro de las nubes. A continuación se expondrá específicamente lo que sucede con las partículas alcalinas del suelo. Según las investigaciones de Lazrus et. al. (1983), haciendo mediciones simultáneas en la base de las nubes y a nivel del suelo, los mecanismos de impactación y absorción en la incorporación de contaminantes entre las nubes y el suelo es un proceso ineficiente. Sin embargo, debido a su gran tamaño, las partículas alcalinas del suelo son eficientemente incorporadas a la lluvia por el mecanismo de impactación por debajo de las nubes.

En el trabajo de Galloway y Likens (1978), se demuestra en efecto la gran influencia que tienen tales partículas sobre la composición química de la lluvia. Esta influencia se pone de manifiesto con sólo cambiar el modo en que se colecta la lluvia. Para comprender esto es necesario hacer una breve descripción de los métodos de colección de lluvia para su análisis químico.

Estos métodos son esencialmente dos:

1. Colección de precipitación húmeda.- Consiste en coleccionar únicamente la lluvia, granizo o nieve. Sólo se abre el embudo colector al momento de iniciarse la lluvia. Las partículas del suelo que se coleccionan son solamente las impactadas y arrastradas por la lluvia.
2. Colección de precipitación húmeda y seca (total).- Consiste en coleccionar la lluvia, granizo o nieve más las partículas del suelo y de cualquier clase que se depositan sobre el embudo mientras no llueve, lógicamente el embudo colector permanece abierto tanto cuando llueve como cuando no llueve.

Hay equipos para coleccionar la lluvia en forma automática y para coleccionar la lluvia por fracciones (Turner y Brunson, 1978), (Raynor y McNeil, 1979), (Gatz, et. al., 1971).

Galloway y Likens (1978), hicieron colecciones de precipitación húmeda y total simultáneamente. Para comparar los dos métodos de colección usaron el siguiente cociente:

$$R = \frac{\text{Deposición total promedio ponderado mensual}}{\text{Deposición húmeda promedio ponderado mensual}}$$

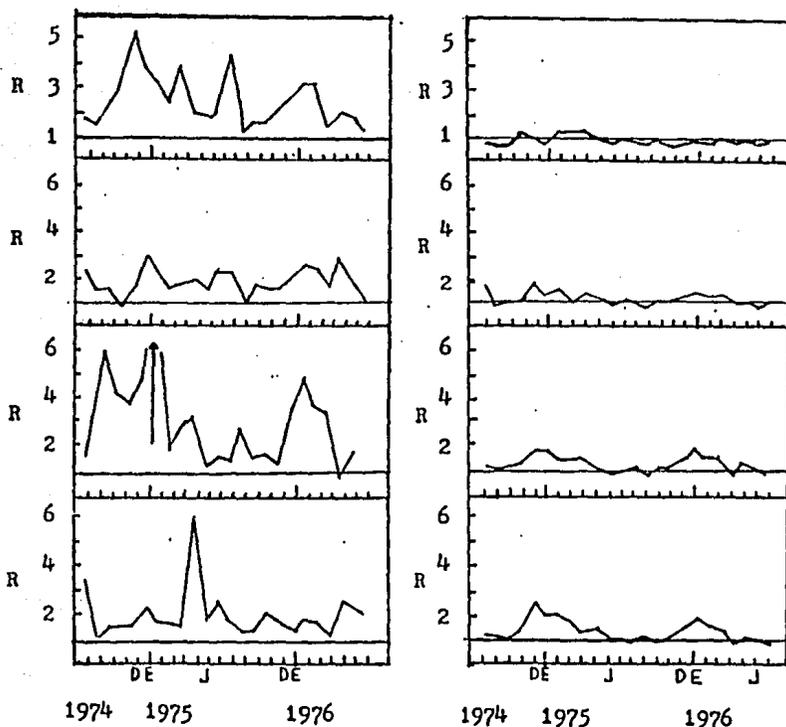
si $R > 1$ ocurre la deposición seca del elemento en cuestión

si $R = 1$ no ocurre la deposición seca

si $R < 1$ la deposición seca reduce la cantidad medible del elemento en cuestión

A continuación se presentan las gráficas de los resultados obtenidos:

Figura 2 - 1



Influencia de la deposición seca en las concentraciones de K, Na, Mg y Ca en la precipitación.

Influencia de la deposición seca en las concentraciones de H, NO₃, NH₄ y SO₄ en la precipitación.

En la figura 2-1 se observa que los elementos comunes en los suelos (K, Na, Ca y Mg) son los más abundantes en la deposición seca, lo que significa que caen con facilidad y de esto se deduce que su tamaño es grande y, por lo tanto, también son fáciles de ser impactados por las gotas de lluvia.

Otros compuestos (NO_3 , NH_4 y SO_4) son menos abundantes en la deposición seca y tienen una influencia menor en la química de la lluvia. Si estas sustancias se depositan poco, quiere decir que su tamaño es muy pequeño y por lo tanto, no son fáciles de ser impactadas por las gotas de lluvia. Sin embargo, de acuerdo con estudios anteriores realizados en el Centro de Ciencias de la Atmósfera, U.N.A.M., se ha observado que para el Valle de México, lo anterior se cumple únicamente si se colecta la lluvia en forma diaria, pues si se colecta cada semana o quince días la contribución de la deposición seca de NO_3 , NH_4 y SO_4 es considerable debido a que esta deposición se va acumulando lentamente en las paredes del embudo colector y en una situación así, no se podrá suponer como despreciable la contribución de estos compuestos por debajo de las nubes en comparación con lo que ocurre dentro de las nubes, como parte del desarrollo del modelo químico presentado en la siguiente sección.

El único parámetro que muestra una influencia negativa por la deposición seca, es el hidrógeno, debido a reacciones de neutralización y precisamente, se demostró la presencia de dichas reacciones en las lluvias del Valle de México, como se verá en la parte experimental.

3. DESARROLLO DEL METODO DE CALCULO PARA LA ESTIMACION DEL pH DE LA LLUVIA EN LA BASE DE LAS NUBES

En esta sección se formulará un modelo para calcular la acidez en las nubes para los casos en que por diversas causas no sea posible coleccionar agua de las nubes o la lluvia en la base de éstas. Esto es importante, ya que como se explicó en la introducción, puede haber lluvia alcalina al nivel del suelo en zonas muy contaminadas, haciendo esto factible que en las nubes la lluvia pudiera ser ácida. Antes de iniciar el desarrollo de este método se presentarán algunos antecedentes que están relacionados con este objetivo. Estos antecedentes son una evidencia de la interferencia de las partículas alcalinas y también de los intentos que se han hecho para tratar de eliminar su influencia en la composición química de la lluvia.

Stensland y Semonin (1982), después de haber analizado datos de la química de la lluvia en Estados Unidos de los años 50, piensan que la acidificación de la lluvia desde aquellos años a la fecha, se debe en gran parte a que en los años 50 debido a una sequía, el contenido de Ca y Mg era muy alto en comparación con los resultados obtenidos en los últimos años. Esto implica que la tendencia en la disminución del pH debido a un aumento en las emisiones de contaminantes desde mediados de los años 50, es mucho menor de lo que se había estimado previamente y que dicho aumento en la acidez, se debe en --

gran parte a una disminución en el contenido de partículas alcalinas en la atmósfera como ya se mencionó anteriormente.

La medida o el cálculo del pH es un reflejo de la presencia física - de iones hidrógeno en una muestra de lluvia. Calcular la concentración de estos iones a partir de la concentración de todos los iones mayores y resolviendo la ecuación del balance iónico (consultar el artículo de Stensland y Semonin referido en la bibliografía), es una práctica frecuente cuando no hay datos experimentales del pH. El -- cálculo teórico de los bicarbonatos se basa en la siguiente ecuación:

$$[\text{HCO}_3] = K_H K_1 P_{\text{CO}_2} / [\text{H}]$$

Donde K_H = constante de Henry para la solubilidad del CO_2
 K_1 = primera constante de disociación del H_2CO_3
 P_{CO_2} = $320 \cdot 10^{-6}$ atm
 $[\text{H}]$ = concentración de los iones hidrógeno en $\mu\text{eq/l}$ para 25°C
 K_H = $0.034 \cdot 10^6 \mu\text{eq/l atm}$
 K_1 = $4.5 \cdot 10^{-1} \mu\text{eq/l}$

Así $[\text{HCO}_3] = (4.896 \mu\text{eq}^2/\text{l}^2) / [\text{H}]$

Sin embargo, como se verá en la parte experimental esta relación que fue aplicada en las muestras colectadas en el Valle de México no dió resultados satisfactorios en algunas zonas, pues al comprobar experimentalmente esta relación, titulando las muestras de lluvia para determinar su alcalinidad, los resultados fueron diferentes, o sea que lo obtenido experimentalmente fue siempre mayor que lo calculado teóricamente, aún más, las muestras que resultaron alcalinas (pH mayor a 5.6) al calcularles el bicarbonato mediante dicha relación no se cumplió el balance iónico (déficit de aniones). También se presenta evidencia de que el bicarbonato es la causa del déficit de aniones.

También Harte (1983), al encontrar lluvias alcalinas con elevadas concentraciones de NO_3 y SO_4 junto con altos contenidos de Ca en China, exploró la posibilidad de una neutralización de los ácidos, para lo cual calculó la cantidad de ácido fuerte que habría tenido que haber estado presente inicialmente en la lluvia para alcanzar el pH observado, asumiendo que todo el Ca en la muestra estaba originalmente como CaCO_3 , obteniendo los siguientes resultados:

Muestra	pH observado	pH calculado (sin Ca)
1	2.25	2.24
3	5.45	4.06
5	5.90	4.48

El cálculo de estos pH también se basa en el balance iónico. La explicación en detalle de este método de calcular el pH, y de lo que es más importante, de su aplicación para el cálculo de la acidez de la lluvia en las nubes, se presenta a continuación.

El procedimiento que se va a plantear se basa en el hecho de que el balance iónico (suma de equivalentes de los cationes entre la suma de equivalentes de los aniones) de una muestra de agua de lluvia debe ser cercano a la unidad, siempre y cuando se analicen al menos todos los iones dominantes en la lluvia de un lugar determinado.

En las zonas estudiadas los iones que están presentes en mayor concentración son:

- a) como cationes
- H^+ (hidrógeno)
 - NH_4^+ (amonio)
 - Ca^{+2} (calcio)
 - Mg^{+2} (magnesio)
- b) como aniones
- NO_3^- (nitrato)
 - SO_4^{-2} (sulfato)
 - HCO_3^- (bicarbonato)*

* En muestras de lluvia alcalinas, ya sean obtenidas en zonas continentales o marítimas, es necesario medir además la alcalinidad (en forma de bicarbonato principalmente).

Si la muestra de lluvia es ácida (pH menor de 5.6) la alcalinidad se reduce prácticamente a cero.

Según el balance iónico

$$\frac{H + NH_4 + Ca + Mg}{NO_3 + SO_4 + \text{alcalinidad}} = 1$$

Despejando H

$$H = (NO_3 + SO_4 + \text{alcalinidad}) - (NH_4 + Ca + Mg)$$

Esta ecuación permite conocer el pH a partir de las concentraciones de los demás iones. Esta sencilla ecuación aunada con diversas consideraciones teóricas y con las aportaciones de diversos autores, vistas en la sección anterior, son la base para conocer el pH de una muestra de lluvia corrigiendo la interferencia de partículas alcalinas para estimar el pH de la lluvia a nivel de las nubes a partir de la composición química de la lluvia colectada a nivel del suelo.

A nivel de las nubes y del suelo, la concentración de los iones hidrógeno se expresa en forma general mediante las siguientes ecuaciones:

Acidez de la lluvia a nivel de las nubes

$$H_n = (SO_4n + NO_3n + An) - (NH_4n + Can + Mgn) \quad 3-1$$

Acidez de la lluvia a nivel del suelo

$$H_s = (SO_4n + SO_4p) + (NO_3n + NO_3p) + (An + Ap) - (NH_4n + NH_4p) - (Can + Cap) - (Mgn + Mgp) \quad 3-2$$

En las ecuaciones 3-1 a la 3-5 y en el texto

A = alcalinidad ($\mu\text{eq/l}$)

n = lluvia al nivel de la base de las nubes

p = contribución de las partículas del suelo, de aerosoles diversos y de gases que quedan por debajo de las nubes

Hs = concentración observada de los iones hidrógeno de la lluvia colectada al nivel del suelo ($\mu\text{eq/l}$)

$SO_4n + SO_4p$ = SO_4 total o SO_4 medido en la muestra de lluvia colectada al nivel del suelo ($\mu\text{eq/l}$)

$NO_3n + NO_3p$ = NO_3 total ($\mu\text{eq/l}$)

etc.

Debido a que al caer la lluvia va impactando partículas del suelo, al nivel de éste se tendrá entonces una concentración mayor de los iones (suma de los que había en las nubes más lo que tenían las partículas), sin embargo, por las razones que a continuación se mencionan las contribuciones del suelo y otros aerosoles son despreciables o muy bajas. Según las investigaciones de Lazrus, et. al. (1983), las partículas cuyo diámetro es muy pequeño (menor de $1.0\mu\text{m}$) no son eficientemente

impactadas, dichas partículas constituyen principalmente aerosoles - tales como el sulfato de amonio, gotitas de ácido sulfúrico, etc.

Por otro lado, Galloway y Likens (1978), reportaron que la deposición seca de NH_4 , SO_4 y NO_3 es pequeña, lo que sugiere que el contenido - de estos iones en las partículas del suelo no es lo suficientemente alto como para que afecte de manera importante su concentración en - el agua de lluvia, más aún en general sólo una cantidad relativamente pequeña de partículas del suelo están presentes en el agua de lluvia.

Las consideraciones anteriores permiten simplificar la ecuación 3-2 eliminando el término p de los iones SO_4 , NO_3 y NH_4 , o sea que se - asume que todo el Ca y el Mg en la muestra estaban originalmente como carbonatos, esta misma suposición fue hecha por Harte (1983). Es to constituye la primera simplificación de la ecuación 3-2 quedando:

$$\text{His} = (\text{SO}_4\text{n} + \text{NO}_3\text{n} + \text{An} - \text{NH}_4\text{n}) + \text{Ap} - (\text{Ca} + \text{Cap}) - (\text{Mg} + \text{Mgp}) \quad 3-3$$

Nótese que el término p no se eliminó para Ca, Mg y A en el Valle de México así como en otras regiones semiáridas debido a que los princi pales constituyentes en este tipo de suelos son los compuestos que contienen carbonatos como por ejemplo, los carbonatos de calcio y de magnesio, Junge y Werby (1958), Sequeira (1981).

Restando la ecuación 3-3 a la 3-1

$$Hn-Hs = SO_4n-SO_4n+NO_3n-NO_3n+An-(An+Ap)-NH_4n+NH_4n-Can+(Can+Cap)-Mgn+(Mgn+Mgp)$$

$$Hn-Hs = Cap + Mgp - Ap$$

por lo tanto

$$Hn = Hs + Cap + Mgp - Ap \quad 3-4$$

Hay que recordar que Cap, Mgp y Ap no son exactamente el Ca, Mg y la A medidos en la muestra de lluvia colectada al nivel del suelo, sino que es únicamente lo que aportan las partículas del suelo, - mientras que lo que se mide en la lluvia colectada a nivel del suelo son el Ca, Mg y la A totales, o sea la contribución del suelo más lo que tienen las nubes. De aquí surge la segunda simplificación que consiste en asumir que la concentración de Can, Mgn y An es muy baja en comparación con la concentración de Cap, Mgp y Ap, debido a que las partículas alcalinas del suelo son muy pesadas, - por lo que la mayor parte debe de estar debajo de las nubes. Por lo tanto, se hacen las siguientes aproximaciones:

$$Ca \text{ total} = Can + Cap \quad Can \approx 0 \quad Ca \text{ total} \approx Cap$$

$$Mg \text{ total} = Mgn + Mgp \quad Mgn \approx 0 \quad Mg \text{ total} \approx Mgp$$

$$A \text{ total} = An + Ap \quad An \approx 0 \quad A \text{ total} \approx Ap$$

Substituyendo estas igualdades en la ecuación 3-4 se obtiene:

$$H_n = H_s + \text{Cat} + \text{Mgt} - \text{At} \quad 3-5$$

donde $\text{Cat} = \text{Ca total}$

$\text{Mgt} = \text{Mg total}$

$\text{At} = \text{A total}$

El valor de la ecuación 3-5 es que permite estimar la concentración de los iones hidrógeno de la lluvia a nivel de las bases de las nubes a partir de parámetros directamente medibles en muestras de lluvias colectadas a nivel del suelo. Tanto más exacta será la estimación de la acidez de la lluvia en las nubes a medida que el contenido de Ca, Mg y A en las nubes sea menor, pues la acidez calculada en la ecuación 3-5 es superior a la que debe de existir en realidad en las nubes, así si el contenido de Ca, Mg y A en las nubes llegara a ser, en ciertas condiciones de corrientes ascendentes muy fuertes, relativamente alto, entonces, la acidez predicha por la ecuación 3-5 será sensiblemente mayor a la realidad. Si por el contrario, como es de esperarse en la mayoría de las ocasiones, debido a la altura de las nubes y al peso de las partículas del suelo, las concentraciones de Ca_n , Mg_n y A_n deben de ser muy bajas, entonces la ecuación 3-5 se cumplirá a un nivel razonable. Es lógico decir que en cuanto mayor sea el número de iones medidos más completa quedará dicha ecuación.

Se debe señalar que el modelo anteriormente expuesto no puede tener validez para cualquier parte del mundo, por ejemplo, si se quisiera aplicar para zonas marítimas, se tendrían que hacer modificaciones en las que se tomaría en cuenta la composición química del agua del mar, esto con el objeto de conocer las contribuciones del mar en la composición química de la lluvia. Si el lector se interesa por la composición química del agua del mar, se le sugiere consultar el trabajo de Sverdrup (1946).

Habiendo expuesto el desarrollo de este modelo químico, así como de las investigaciones hechas por varios autores se puede concluir que este modelo asume que las contribuciones de sulfato, nitratos y amonio por debajo de las nubes es muy pequeña en comparación con las contribuciones durante la condensación de las nubes. Sin embargo, existe otra corriente de investigadores como por ejemplo Petrenchuk y Selezneva (1970), que consideran que las contribuciones por debajo de las nubes son considerables. Hay que señalar que estos autores estimaron que las contribuciones relativas dentro y fuera de las nubes dependen de las condiciones meteorológicas y del grado de contaminación atmosférica.

Por otro lado, Levine y Schwartz (1982), en consideraciones teóricas estimaron que la contribución por debajo de las nubes es muy importante en la determinación del contenido de nitratos en la lluvia. Estas opiniones bien podrían ser válidas para el Valle de México,

debido a la alta contaminación atmosférica que existe por debajo de las nubes, pudiendo este hecho ser una fuente de error de los modelos químicos presentados anteriormente, pues estos se basan en la suposición de que la contribución debajo de las nubes es poco importante comparada con la que ocurre dentro de las nubes.

Otro factor no tomado en cuenta es la evaporación de la lluvia que ocurre entre las nubes y el suelo, la cual es muy variable dependiendo principalmente de la velocidad de las corrientes ascendentes de aire, de la altura de las nubes y del grado de humedad y de la temperatura entre las nubes y el suelo.

Se espera que el procedimiento resulte más exacto en zonas poco polvosas donde es más difícil encontrar cantidades apreciables de Ca , Mg y An . Hay que hacer la aclaración de que el pH que se pretende calcular con este modelo químico es un pH promedio representativo sólo del intervalo de tiempo de duración de la lluvia, ya que la composición química de las nubes al variar continuamente, es diferente justo antes o después de la lluvia. Por eso se recomienda, que si es posible probar este modelo en alguna ocasión, que se colecte la lluvia en la base de las nubes, durante el intervalo de tiempo de duración de la lluvia y en forma simultánea, a la colección de lluvia en una estación situada en tierra y justamente debajo en la misma línea vertical, pues si las dos colecciones se hacen separadas en la horizontal, no se espera buena concordancia entre el pH calculado y el real, debido a que la composición química de la lluvia, varía pronunciadamente en todas direcciones, en zonas muy contaminadas donde existan fuertes gradientes en la concentración de contaminantes atmosféricos (Petrenchuk y Drozdova, 1966).

En este modelo la determinación de la alcalinidad de la lluvia es un factor decisivo, de aquí que se hará una exposición detallada sobre la materia, debido a que los problemas en su determinación han acarreado fallas o deficiencias en el ajuste del balance iónico de las muestras de lluvia. Por ejemplo, utilizando el bicarbonato calculado según Stensland y Semonin (1982) el balance iónico no se ajustó para los lugares de muestreo del Popocatépetl y de Amecameca, obteniéndose un exceso significativo de cationes sobre los aniones. Como otro ejemplo de estos problemas, Pratt, et. al. (1984), también encontraron un exceso de cationes en Minnesota y Wisconsin, según se aprecia en la siguiente tabla

LUGAR	BALANCE IONICO ^a	BALANCE IONICO ^b
Alma	69.69 ± 2.53	97.87 ± 2.92
Ely	43.69 ± 5.53	59.36 ± 5.47
Grand Rapids A	65.10 ± 4.64	85.11 ± 4.76
Grand Rapids C	58.36 ± 3.17	76.69 ± 3.12
Lamberton	60.93 ± 4.80	86.77 ± 5.02
Sherburne	65.91 ± 3.80	91.34 ± 4.16
Wright	73.11 ± 2.87	101.43 ± 3.32
Total	66.39 ± 1.96	90.74 ± 2.08

a Calculado como (aniones)/(cationes) x 100.

b Calculado de la misma forma, pero con carbonato sumado a los aniones.

Como se puede notar, el balance mejora (se aproxima a la unidad) cuando se incluyen los carbonatos calculados, pero sin embargo, aún

En este modelo la determinación de la alcalinidad de la lluvia es un factor decisivo, de aquí que se hará una exposición detallada sobre la materia, debido a que los problemas en su determinación han acarreado fallas o deficiencias en el ajuste del balance iónico de las muestras de lluvia. Por ejemplo, utilizando el bicarbonato calculado según Stensland y Semonin (1982) el balance iónico no se ajustó para los lugares de muestreo del Popocatepetl y de Amecameca, obteniéndose un exceso significativo de cationes sobre los aniones. Como otro ejemplo de estos problemas, Pratt, et. al. (1984), también encontraron un exceso de cationes en Minnesota y Wisconsin, según se aprecia en la siguiente tabla

LUGAR	BALANCE IONICO ^a	BALANCE IONICO ^b
Alma	69.69 \pm 2.53	97.87 \pm 2.92
Ely	43.69 \pm 5.53	59.36 \pm 5.47
Grand Rapids A	65.10 \pm 4.64	85.11 \pm 4.76
Grand Rapids C	58.36 \pm 3.17	76.69 \pm 3.12
Lamberton	60.93 \pm 4.80	86.77 \pm 5.02
Sherburne	65.91 \pm 3.80	91.34 \pm 4.16
Wright	73.11 \pm 2.87	101.43 \pm 3.32
Total	66.39 \pm 1.96	90.74 \pm 2.08

a Calculado como (aniones)/(cationes) x 100.

b Calculado de la misma forma, pero con carbonato sumado a los aniones.

Como se puede notar, el balance mejora (se aproxima a la unidad) cuando se incluyen los carbonatos calculados, pero sin embargo, aún

existe un "desbalance". Pratt, et. al., creen que esto se debe a dos factores:

1. Que sus muestras no fueron filtradas antes del análisis de cationes, ya que la técnica que ellos usaron no distingue entre materiales ionizados y no ionizados.

Es probable que en parte éste sea el mismo problema que se encontró en el desarrollo de este trabajo, en donde se utilizó espectroscopía de absorción atómica para el análisis del calcio y magnesio, pudiendo entrar algo de material no disuelto directamente a la flama.

2. En algunos casos, las muestras pudieron haber estado sobresaturadas con CO_2 , resultando en una subestimación de los aniones.

Se piensa que el segundo factor pudo haber sido el que más afectó, pues como se mencionó con anterioridad se obtuvieron concentraciones de la alcalinidad mayores que la concentración de bicarbonato calculado teóricamente al menos en las muestras en las que fue posible determinar experimentalmente la alcalinidad. Lo mismo sucedió en algunas muestras sintéticas preparadas con carbonatos de calcio y de sodio.

Pratt, et. al., consideran que estos factores deben de investigarse. Por otro lado, Sequeira (1982), también encontró una deficiencia

de aniones tanto en Monte-Simone, Italia, como en Alamosa, Co., U.S.A., el cual, según él, pudo deberse a aniones no determinados o analizados como HCO_3^- , H_2PO_4^- , etc.

Un análisis detallado sobre el problema de la determinación de la alcalinidad fue expuesto por Granat (1972), que aquí se va a presentar, ya que como se mencionó la determinación de la alcalinidad es importante en la formulación del modelo químico que permite estimar la acidez de la lluvia en las nubes, y que como se verá en la presentación de los resultados y de su discusión, la subestimación de la alcalinidad sobre todo en las estaciones del Popocatépetl y de Amecameca, trajo como consecuencia una muy probable sobre estimación significativa de la acidez de la lluvia al nivel de las nubes en estos lugares.

Granat trabajó con los resultados de aproximadamente 2,000 muestras de lluvia de Suecia, Noruega, Dinamarca, Islandia, Austria y Alemania desde 1967, comparando las cantidades de alcalinidad calculadas teóricamente a partir del pH de las muestras con las obtenidas experimentalmente mediante la titulación de la muestra hasta un pH de 4 seguida de otra titulación de la misma muestra hasta un pH de 5.6.

Ver apéndice.

La siguiente tabla muestra dicha comparación:

Alcalinidad (μ mol/l.)

pH	CALCULADO DEL pH*	MEDIDA EXPERIMENTALMENTE	NUMERO DE MUESTRAS
3.8	- 160**	- 108	2
3.9	- 126	- 101	7
4.0	- 100	- 83	27
4.1	- 79	- 53	31
4.2	- 63	- 47	51
4.3	- 50	- 40	60
4.4	- 39	- 28	70
4.5	- 31	- 28	65
4.6 4.7	- 22	- 18	110
4.8 4.9	- 15	- 1	57
5.0 5.1	- 9	- 0.3	36
5.2 5.3	- 4	+ 15	33
5.4 5.5	- 2	32	40
5.6 5.7	+ 1	36	30
5.8 5.9	3	48	35
6.0	5	35	14
6.1	7	45	13
6.2	9	71	12
6.3	13	73	10
6.4	16	101	14
6.5	20	59	3
6.6	25	159	8
6.7	32	322	4
6.8	40	119	4
6.9	50	295	7
7.0	63	288	3
7.1	79	--	0
7.2	100	361	2
7.3	126	843	5

* Grant calculó la alcalinidad a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Alcalinidad} = \frac{[K_1 K_2]}{[H^+]} - [H^+]$$

$$\text{donde } K_1 = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2}} = P_{CO_2} K_0$$

$$K_0 = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2}}$$

$$K_2 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]}$$

** El signo negativo indica alcalinidad negativa o acidez.

Es improbable que las desviaciones observadas puedan ser explicadas por errores analíticos. Esta discrepancia podría ser interpretada como una "capacidad amortiguadora" que resulta o proviene de material no disuelto de origen terrestre presente en la lluvia. El material más probable de esta naturaleza es el carbonato de calcio.

Así es posible explicar la desviación tan grande e irregular a valores altos de pH, entre la alcalinidad calculada a partir del pH y la medida, como resultado de cantidades variables de sustancias - amortiguadoras, cantidades que pueden desde luego variar independientemente del pH.

Es importante notar que si Granat logró detectar problemas debidos a la alcalinidad en regiones en donde la cantidad de muestras con un pH mayor de 6.2 es muy pequeña en comparación con el número total de muestras, no es difícil suponer la magnitud de estos problemas en -

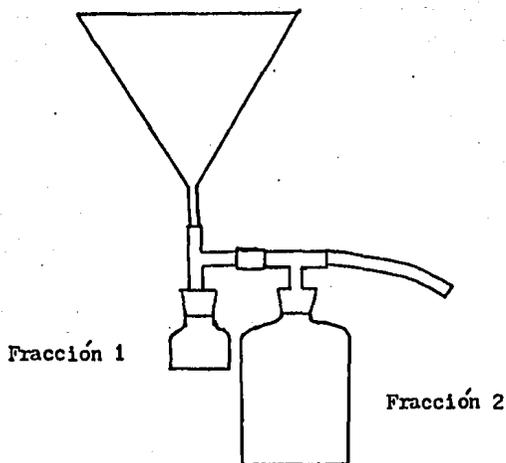
algunas de las estaciones en el Valle de México en donde el porcentaje de muestras con un pH elevado es mucho mayor que en Europa Septentrional.

Con los resultados de Granat, es posible darse cuenta de la gran subestimación de la alcalinidad, mencionada anteriormente, que sucede al calcularla teóricamente.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Colección de las Muestras de Lluvia

La colección de las muestras se hizo en dos fracciones, esto es, se colectaron aproximadamente los primeros 5 mm. de lluvia de un evento en un recipiente y el resto del evento en otro recipiente. En el siguiente diagrama se presenta un esquema del dispositivo colector.

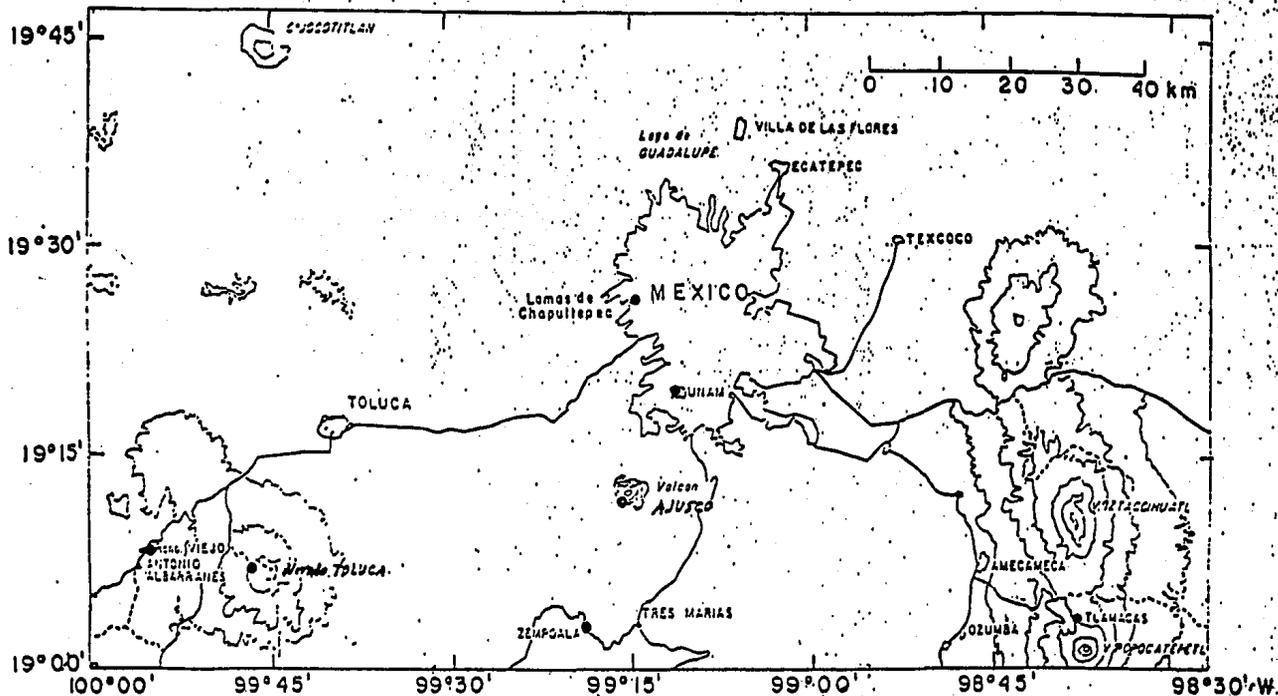


Como puede apreciarse en la figura, una vez llenado el primer recipiente, el agua de lluvia pasa al segundo recipiente. Esta forma de colección tuvo como propósito el de comparar cómo varía con el tiempo la composición química de la lluvia en cada una de las estaciones de muestreo, esto es una aplicación derivada de este procedimiento de colección, o sea el de demostrar la existencia de partículas alcalinas en la atmósfera. Si éstas existen en cantidades considerables, la muestra colectada en la primera botella tendrá una alcalinidad sensiblemente mayor a la de la segunda botella, debido a que las partículas alcalinas son eficientemente eliminadas por los primeros milímetros de lluvia quedando de esta forma contenidas prácticamente en su totalidad en la primera botella. De esta forma, esta manera de coleccionar muestras de lluvia pone en evidencia la interferencia que representan las partículas del suelo.

La colección de la lluvia se hizo en forma diaria, recogiendo-se la muestra en la mañana del día siguiente. Semanalmente se recogían las muestras del Desierto de los Leones, del Popocatepetl y de Amecameca para su traslado al laboratorio. En Rancho Viejo se colectaban únicamente durante los fines de semana. La colección de las muestras de lluvia se realizó en el período comprendido de mayo a octubre de 1987.

4.2 Zonas de Muestreo

La colección de las muestras de lluvia se realizó en las siguientes estaciones: Cd. Universitaria, Desierto de los Leones (en el Ex-Convento), Popocatépetl (estación repetidora de Imevisión), Amecameca y Rancho Viejo (cerca del Nevado de Toluca). La posición geográfica de las cinco estaciones se presenta en la siguiente figura:



Dentro de las limitaciones de abarcar más zonas de muestreo, se escogieron las estaciones de tal manera que quedaran lo más dispersas posible en dirección este-oeste, con el propósito de establecer estaciones viento arriba y viento abajo de la Cd. de México, en función de los vientos alisios. Estos vientos soplan (en latitudes tropicales) a escala sinóptica durante los meses que corresponden a la estación de lluvias o sea de mayo a octubre a grandes rasgos. Su dirección varía desde el sureste hasta el noreste trayendo humedad del Pacífico Oriental, Caribe y Golfo de México.

4.3 Análisis Químicos

Se analizaron los siguientes cationes: hidrógeno (H^+), amonio (NH_4^+), calcio (Ca^{+2}) y magnesio (Mg^{+2}), y los siguientes aniones: nitrato (NO_3^-) y sulfato (SO_4^{-2})

El ión bicarbonato (HCO_3^-) no se analizó experimentalmente, sino que se calculó teóricamente. En el apéndice se describe en detalle los métodos analíticos, así como la determinación experimental de la alcalinidad representada fundamentalmente por bi carbonatos (en el caso del agua de lluvia).

5. RESULTADOS Y DISCUSION

Las tablas 5-1 a la 5-3 presentan el promedio ponderado por volumen (Prom.) y las desviaciones típicas (D.T.) de las concentraciones de los iones en el agua de lluvia de las fracciones 1 y 2 en conjunto y por separado para las cinco estaciones de muestreo. El promedio ponderado por volumen se calcula mediante la siguiente ecuación

$$\bar{x}_p = \frac{\sum_{i=1}^n x_i v_i}{\sum_{i=1}^n v_i} \quad 5-1$$

donde \bar{x}_p = promedio ponderado por volumen de la concentración del ión en cuestión
 x_i = concentración del ión en la lluvia i-ésima
 v_i = volumen o cantidad de lluvia del evento i-ésimo

TABLA 5 - 1

Promedio ponderado total en $\mu\text{eq/l.}$ y desviaciones típicas.
 Fracciones 1 y 2

	Rancho Viejo		Cd.Universitaria		Desierto de los Leones		Amecameca		Popocatepetl	
	Prom.	D.T.	Prom.	D.T.	Prom.	D.T.	Prom.	D.T.	Prom.	D.T.
H	14.24	12.27	33.13	33.91	18.86	23.41	3.17	9.34	7.77	19.09
NH ₄	24.66	28.82	75.89	37.99	60.38	35.76	52.91	35.04	28.62	37.98
Ca	12.98	13.67	72.84	78.10	56.20	69.88	69.7	88.27	40.68	87.50
Mg	3.99	3.84	9.12	12.10	7.59	5.76	6.38	6.62	3.87	12.32
NO ₃	14.15	12.59	43.13	27.68	33.03	37.79	19.17	12.19	8.95	6.56
SO ₄	38.25	24.12	127.01	53.24	97.46	49.64	70.64	52.96	32.42	28.71
HCO ₃	0.84	2.59	6.81	26.36	2.71	13.83	12.36	15.72	5.72	32.16

TABLA 5 - 2

Promedio ponderado y desviaciones típicas ($\mu\text{eq/l}$)
Fracciones 1

	Rancho Viejo		Cd.Universitaria		Desierto de los Leones		Amecameca		Popocatepetl	
	Prom.	D.T.	Prom.	D.T.	Prom.	D.T.	Prom.	D.T.	Prom.	D.T.
H	17.48	13.70	19.46	37.36	19.78	26.79	1.60	2.91	8.8	16.40
NH ₄	35.77	31.53	86.72	40.22	65.16	40.40	66.93	26.97	33.91	43.72
Ca	18.61	14.21	129.7	76.83	86.21	79.33	118.02	103.82	57.28	97.92
Mg	4.11	4.18	13.25	14.20	9.24	6.09	9.56	6.90	3.91	5.64
NO ₃	19.45	13.48	50.85	30.06	45.12	45.15	27.02	13.02	9.71	7.34
SO ₄	46.94	26.52	156.29	47.53	114.63	55.3	88.07	42.40	35.55	28.71
HCO ₃	1.05	3.02	14.83	31.77	5.62	16.77	17.29	18.31	8.02	37.74

TABLA 5 - 3

Promedio ponderado y desviaciones típicas ($\mu\text{eq/l}$)

Fracciones 2

	Rancho Viejo		Cd.Universitaria		Desierto de los Leones		Amecameca		Popocatepetl	
	Prom.	D.T.	Prom.	D.T.	Prom.	D.T.	Prom.	D.T.	Prom.	D.T.
H	10.91	7.05	44.19	24.87	18.23	15.87	4.26	12.16	6.45	21.87
NH ₄	13.20	10.14	66.10	28.41	57.15	24.00	43.03	41.13	22.07	13.63
Ca	7.18	4.04	26.82	29.42	35.74	17.92	35.87	43.62	19.19	56.26
Mg	3.88	2.86	5.76	4.36	6.46	4.36	4.16	5.52	3.82	20.39
NO ₃	8.67	3.55	36.53	19.19	24.84	10.72	13.64	8.78	8.01	4.36
SO ₄	29.29	12.26	102.05	52.96	85.83	29.94	58.35	61.75	28.34	30.02
HCO ₃	0.64	0.40	0.32	0.94	0.72	0.89	8.9	11.52	2.73	3.22

A continuación se presentan los resultados obtenidos para los iones - hidrógeno presentes en la lluvia al nivel de las nubes, calculados a partir de la ecuación 3-5, así como de los iones hidrógeno medidos experimentalmente para la comparación directa de ambos.

TABLA 5 - 4

Hidrógeno calculado y medido en las fracciones 1 y 2 ($\mu\text{eq/l}$)

	Rancho Viejo		Cd.Universitaria		Desierto de los Leones		Amecameca		Popocatepetl	
	Prom.	D.T.	Prom.	D.T.	Prom.	D.T.	Prom.	D.T.	Prom.	D.T.
pH calc.	4.52		3.96		4.10		4.17		4.32	
H calc.*	30.37	21.49	108.27	74.59	79.94	75.86	66.89	82.14	47.53	80.63
pH med.	4.85		4.48		4.72		5.50		5.11	
H med.**	14.24	12.27	33.13	33.94	18.86	23.41	3.17	9.34	7.77	19.09
Fracciones 1										
pH calc.	4.41		3.83		3.96		3.95		4.19	
H calc.	39.14	22.28	147.58	79.83	109.61	88.06	111.89	96.53	64.26	77.97
pH med.	4.76		4.71		4.70		5.79		5.05	
H med.	17.48	13.70	19.46	37.36	19.78	26.79	1.60	2.91	8.80	16.40
Fracciones 2										
pH calc.	4.67		4.12		4.22		4.45		4.57	
H calc.	21.33	11.78	76.45	32.96	59.71	18.27	35.40	44.95	26.74	88.82
pH med.	4.96		4.35		4.74		5.37		5.19	
H med.	10.91	7.05	44.19	24.87	18.23	15.87	4.26	12.16	6.45	21.87

*H calc. = Hidrógeno calculado en la lluvia a nivel de las nubes según la ecuación 3-5.

**H med. = Hidrógeno medido u observado en la lluvia a nivel del suelo.

Comparando las tablas 5-2 y 5-3, se aprecia que en general las primeras fracciones de lluvia presentan un nivel considerablemente mayor de contaminación con respecto a las segundas fracciones. Esto tiene como explicación el hecho de que las nubes de lluvia durante su formación se alimentan de corrientes de aire con alto grado de contaminación, resultando igualmente en una contaminación más elevada de las primeras fracciones de la lluvia próxima a iniciarse, pero al mismo tiempo durante las siguientes fases de la lluvia, la atmósfera, al irse limpiando gracias a la turbulencia creada por las fuertes -- corrientes ascendentes que sostienen a las tormentas, la contaminación de la lluvia va descendiendo rápidamente.

Sin embargo, sobresale el hecho de que para la estación de Cd. Universitaria la acidez en la lluvia aumenta a más del doble durante las segundas fracciones, contraponiéndose esto, en apariencia a la discusión anterior. Posiblemente en este caso lo que sucede, es -- que el contenido de partículas alcalinas en esta área es de tal -- magnitud que, durante la caída de las primeras fracciones de lluvia hay impactación de las mismas por las gotas de lluvia, resultando en una neutralización considerable de los ácidos, pudiendo de es ta manera presentarse lluvias con alto grado de contaminación y con poca acidez y lluvias no tan contaminadas pero con mayor acidez, te ma que se consideró en la introducción de este trabajo. Esta hipótesis puede apoyarse en los resultados experimentales obtenidos en la estación de Rancho Viejo, en donde existe el menor contenido de

calcio (partículas alcalinas). En esta estación al disminuir el nivel de contaminación en las segundas fracciones, también disminuye la acidez, como es de esperarse, lo que sí concuerda con la primera parte de esta discusión.

Así en general, puede decirse que la variación de la acidez observada de la lluvia al nivel del suelo varía de acuerdo a la acción conjunta de la variación en la concentración de sustancias contaminantes en las corrientes de aire que forman parte de la dinámica de una tormenta y de la variación del contenido de partículas alcalinas en la atmósfera, cuya masa principalmente está por debajo del nivel de las bases de las nubes.

Estos resultados son los que motivaron el desarrollo teórico del cálculo de la acidez que tiene la lluvia al nivel de la base de las nubes, lo que equivale probablemente a calcular la acidez que tendría la lluvia al nivel del suelo si no hubiera partículas alcalinas, esto debido a que en las nubes el contenido de partículas tiene que ser muy bajo en comparación con los niveles cercanos al suelo. El desarrollo detallado de dicho cálculo teórico se presenta en la sección 3 de este trabajo.

La acidez así calculada es un parámetro que variaría en forma directamente proporcional con los niveles de contaminación en el agua de lluvia, evitando de esta manera caer en el error de concluir por un

lado de que una lluvia, por el hecho de ser alcalina en una zona altamente contaminada no tenga en sí altos niveles de contaminación y, por otro lado, de que una lluvia más ácida o menos alcalina que se colecta en una zona alejada de centros urbanos e industriales tenga una contaminación mayor que la lluvia del primer caso. El procedimiento aquí sugerido para obtener el pH calculado, podría incluso permitir la evaluación de la concentración de los iones hidrógeno existentes en la lluvia en la base de las nubes sólo a partir de las determinaciones químicas de hidrógeno, calcio, magnesio y alcalinidad de las muestras obtenidas a partir del suelo, esto se aplicaría sobre todo para situaciones en donde por escasez de recursos no se puedan hacer las demás determinaciones químicas, necesarias para conocer si una lluvia tiene altos niveles de contaminación.

Balances iónicos (suma de cationes entre suma de aniones)

	Rancho Viejo	Cd.Universitaria	Desierto de los Leones	Amecameca	Popocatepetl
Fraciones 1	1.11	1.11	1.12	1.44	2.07
Fraciones 2	0.91	1.05	1.09	1.09	1.27
Total	1.01	1.08	1.10	1.23	1.70

El objeto de calcular los balances iónicos es el de verificar la exactitud y confiabilidad de los análisis. Según las normas internacionales que con frecuencia se siguen con el propósito de controlar

la calidad de los datos de la composición química de la precipitación pluvial, el balance iónico debe estar entre 0.9 y 1.1, o sea dentro de un $\pm 10\%$ de tolerancia debido a los errores normalmente inherentes a las determinaciones químicas. Como se aprecia en forma inmediata para Amecameca y el Popocatepetl esto no se cumplió, por consiguiente al haber un déficit de aniones, las estimaciones de las concentraciones de los iones hidrógeno en la lluvia en la base de las nubes, tendrá un error considerable, debido a que en estas zonas al haberse presentado un elevado número de muestras de lluvia alcalina, los problemas de calcular teóricamente la alcalinidad son mayores en estas estaciones que en las demás. Por lo contrario, para Rancho -- Viejo, Cd. Universitaria y Desierto de los Leones, lugares en donde sí se cumplieron las normas sobre el balance iónico, aunque hubo algunas excepciones, la estimación de dichos iones hidrógeno estará -- dentro de un error $\pm 10\%$ solamente debido a errores experimentales.

A continuación se muestra una tabla en donde se describe el número de muestras que se usó en los análisis químicos de los iones en cuestión, y así mismo en los análisis estadísticos.

Número de Muestras

	Rancho Viejo	Cd.Universitaria	Desierto de los Leones	Amecameca	Popocatépetl	
H	18	40	46	24	34	F1
	7	23	25	24	15	F2
	25	63	71	48	49	F1 + F2
NH ₄	16	31	44	24	26	
	6	17	25	22	11	
	22	48	69	46	37	
Ca	18	40	46	24	34	
	7	23	25	24	15	
	25	63	71	48	49	
Mg	18	40	46	24	33	
	7	23	25	24	15	
	25	63	71	48	48	
NO ₃	16	30	44	24	26	
	6	17	25	22	11	
	22	47	69	46	37	
SO ₄	16	30	44	24	28	
	6	18	25	22	11	
	22	48	69	46	39	
HCO ₃	18	40	46	24	34	
	7	23	25	24	15	
	25	63	71	48	49	

F1 = Fracción 1, etc.

Para el hidrógeno calculado se tiene el mismo número de muestras que para el hidrógeno medido excepto en la estación Popocatépetl, en donde F1 = 33 y F1 + F2 = 48.

Ahora se expondrá lo relacionado con los coeficientes de correlación lineal. El cálculo de estos coeficientes es importante en el análisis de datos sobre la química de la precipitación pluvial, debido a que indican cuantitativamente el grado en el que la variación en la concentración de un ión se asocia con el de otro ión. De esta forma un coeficiente de correlación lineal significativo y con signo positivo indica que las concentraciones de dos iones varían conjuntamente, esto es si la concentración de uno varía de una forma determinada a lo largo de cierto número de eventos de lluvia, la concentración del otro ión variará de una forma muy aproximada a la del primer ión. Por otro lado, un coeficiente significativo y con signo negativo indicaría que cada vez que la concentración de un ión aumenta la del otro disminuye y viceversa.

De estos hechos se pueden hacer discusiones sobre cuáles iones en la lluvia tienen una fuente común, y también sobre las reacciones químicas que ocurren entre los ácidos presentes en la gota de lluvia y las partículas alcalinas que chocan con la gota cuando ésta cae. --

En el apéndice C se presentan las tablas con los coeficientes de correlación lineal entre los pares de iones para todas las estaciones.

Como puede apreciarse en las tablas de correlaciones lineales el ión bicarbonato siempre tuvo una correlación negativa con el ión hidrógeno, lo que era de esperarse, pues a mayor alcalinidad (mayor concentración de bicarbonato) menor concentración de hidrógeno.

Por lo general, se observó una correlación significativa entre el ión calcio y el ión magnesio, lo que demuestra un origen común para estos iones (el suelo).

Las demás correlaciones en especial entre el hidrógeno, el amonio, el nitrato y el sulfato fueron muy variables siendo a veces significativas y otras veces no. Esta gran variabilidad se debe al hecho de que si tomamos como ejemplo las correlaciones del hidrógeno con el nitrato y el sulfato, éstas no tienen porqué ser siempre altas o significativas, ya que el pH en la lluvia es el resultado final del equilibrio de: numerosas reacciones químicas entre ácidos y bases, así por ejemplo, es posible tener una gran cantidad de ácido sulfúrico (o sea una elevada concentración del ión sulfato) inicialmente en la lluvia, pero que posteriormente entran al sistema una cantidad aún mayor de bases (como carbonatos de calcio y magnesio, etc.) dando como resultado una neutralización de la acidez, de esta manera, en este caso, se tendría una gran concentración de sulfatos y prácticamente nada de hidrógenos.

Otra situación sería aquella en la que entrara al mismo sistema del caso anterior sólo una pequeña cantidad de bases, lo que daría como resultado la presencia de una cantidad apreciable de acidez en la lluvia, así se tendría una gran concentración de iones sulfato y de iones hidrógeno.

La combinación de estos factores y la proporción relativa de una u otra situación, es lo que determinará en gran medida el grado de correlación entre estos iones.

Nótese que para la segunda fracción en la estación de Rancho Viejo, las correlaciones son muy bajas por lo general, sin embargo, esto se debe al escaso número de muestras, no habiendo así oportunidad de obtener alguna tendencia definida.

De las discusiones anteriores se desprende la importancia de discutir en especial las correlaciones entre el hidrógeno calculado y los nitratos y sulfatos. La razón es que como el hidrógeno calculado es la acidez que tendrían las muestras de lluvia sin la interferencia de las partículas alcalinas del suelo (representadas por el calcio y el magnesio), entonces la correlación entre este ión y los nitratos y sulfatos será más alta que en el caso del hidrógeno medido experimentalmente. En la tabla 5-7 se presentan estas correlaciones.

Tabla 5 - 7

Comparación de las correlaciones entre los sulfatos y nitratos y el hidrógeno observado y calculado

	Rancho Viejo		Cd. Universitaria		Desierto de los Leones		
	NO ₃	SO ₄	NO ₃	SO ₄	NO ₃	SO ₄	
H	0.147	0.511*	0.469*	0.232	0.602*	0.371*	F1 + F2
H calc.	0.587*	0.862*	0.647*	0.831*	0.877*	0.831*	
H	0.055	0.464	0.666*	0.451*	0.651*	0.456*	F1
H calc.	0.528*	0.858*	0.598*	0.835*	0.872*	0.845*	
H	0.686	0.781	0.586*	0.492*	0.425*	-0.046	F2
H calc.	0.504	0.761	0.619*	0.665*	0.709*	0.702*	

Sólo se presentan estas correlaciones para las estaciones mostradas, debido a que sólo en estos lugares hay mayor certidumbre en la validez de los datos del hidrógeno calculado.

Como puede apreciarse, las correlaciones con el hidrógeno calculado mejoran notablemente con respecto a las del hidrógeno observado, pues al quitar la interferencia debido a sustancias básicas (compuestos de calcio y magnesio), una mayor proporción de nitratos y sulfatos se relacionan directamente con los ácidos nítrico y sulfúrico respectivamente. Dicho de otra --

manera, al obtener el hidrógeno calculado se elimina la parte correspondiente de estos iones que está unida químicamente al calcio y al magnesio. Esto es, como nitratos y sulfatos de calcio y magnesio, reemplazando estas uniones con hidrógeno o sea volviendo a la situación existente antes de la neutralización. De esta forma un aumento en la acidez calculada es un reflejo más directo que con respecto al caso del hidrógeno observado, de un aumento correspondiente en la concentración de nitratos y sulfatos y una disminución en la acidez calculada será consecuencia también de una disminución en la concentración de dichos iones. De esta forma al ser la variación de la concentración de nitratos y sulfatos una variable más relevante en el caso del hidrógeno calculado que en el del observado, la correlación será pues más alta en el caso del hidrógeno calculado.

Estos resultados confirman la utilidad de calcular la acidez de la lluvia al nivel de la base de las nubes, debido a que a mayor contaminación en la lluvia mayor acidez, y no como en el caso del hidrógeno (pH) medido en la lluvia a nivel del suelo, en donde la lluvia puede tener un pH alcalino y una elevada concentración de contaminantes, - punto discutido en varias ocasiones en este trabajo.

En el apéndice C se presentan los resultados de las pruebas de Bartlett de igualdad de variancias, de Kruskal-Wallis de igualdad de medias para las cinco estaciones en conjunto y de Duncan de igualdad de medias pero por parejas de estaciones, 10 en este caso. En los apéndices se presentan estos métodos estadísticos.

Hay que señalar que lo más conveniente es el realizar estas pruebas con el mismo número de muestras para todas las estaciones, de manera que se procedió a escoger aleatoriamente las muestras de cuatro estaciones (Ciudad Universitaria, Desierto de los Leones, Amecameca y Popocatépetl) a partir del número de muestras totales de la estación con menor número de las mismas (Rancho Viejo).

Debido a los problemas en la determinación de la alcalinidad mencionados en otra sección, hay incertidumbre en el hidrógeno calculado para las estaciones de Amecameca y Popocatépetl, de aquí que también en el apéndice C se presentan adicionalmente los resultados para el hidrógeno calculado sólo para las otras tres estaciones, en donde el balance iónico quedó dentro del error permisible.

Fuesto que una igualdad en variancias no significa que las poblaciones sean iguales, es entonces, necesario probar igualdad de medias mediante la prueba de Kruskal-Wallis.

Como puede apreciarse en las tablas de estas pruebas (ver apéndice - C), sólo los iones hidrógeno y magnesio para las fracciones 2 presentan el mismo comportamiento o sea que provienen de una misma población para las cinco estaciones en conjunto.

El hidrógeno calculado tomando en cuenta sólo las estaciones de Rancho Viejo, Ciudad Universitaria y Desierto de los Leones, presenta - igualdad de variancias pero no de medias.

Habiéndose presentado lo anterior, es interesante ahora aplicar el - método de Duncan para establecer diferencias de medias pero por pares de estaciones, con el fin de conocer cuáles estaciones son la -- causa de las grandes variaciones observadas en las medias, así como de conocer cuáles estaciones se parecen entre sí y cuáles no. A con tinuación se presenta la discusión de los resultados de esta prueba estadística. En el apéndice C se presentan las tablas con los resul tados.

Para analizar los resultados obtenidos con el método de Duncan conviene hacer una clasificación de las estaciones en tres grupos tomando como base la dirección de los vientos alisios (ver sección 4-2) durante la temporada de lluvias, con el propósito de establecer:

1. Las que están viento arriba de la Ciudad de México (Amecameca y Popocatepetl).

2. Las que están dentro de los límites de la Ciudad de México (Cd. Universitaria).
3. Las que están viento abajo de la Ciudad de México (Desierto de los Leones y Rancho Viejo).

Las claves de todas las tablas del apéndice C en donde se presenta el análisis de Duncan y de las discusiones de las mismas presentadas a continuación son:

C = Ciudad Universitaria

D = Desierto de los Leones

R = Rancho Viejo

A = Amecameca

P = Popocatépetl

y los números al lado de las literales anteriores son las medias de las concentraciones de los diferentes iones en cuestión.

A continuación se presentarán las discusiones de los análisis de Duncan para cada ión.

Ión hidrógeno.- En varias ocasiones en donde se presentó una diferencia significativa fue entre la estación que está dentro del Distrito Federal y una viento abajo (Desierto de los Leones) y las que están viento arriba. Esto viene del hecho de que las estaciones que están viento arriba presentan menor contaminación que la que está en la Cd. de México o la del Desierto de los Leones que esta viento abajo y muy próxima a ésta. El caso del hidrógeno es difícil de evaluar, ya que al presentarse grandes variaciones en cualquiera de las cinco

estaciones, permite que la diferencia entre D y A no sea significativa en las primeras fracciones a pesar de que en el primer caso la concentración de hidrógeno es de 21.12 $\mu\text{eq/l}$ y en el segundo, es de 1.72 $\mu\text{eq/l}$ y es precisamente por esto que para este ión hubo un porcentaje muy elevado de igualdad estadística de medias aun en casos en donde aparentemente no debería de ser así, de aquí que explicar la diferencia o igualdad en cada caso conduciría a conjeturar demasiado. Sin embargo, en algunos casos se sigue cierta lógica, por ejemplo el hecho de que en las fracciones 1 y 2 en conjunto haya diferencias significativas entre D y A y no entre R y A, pues a pesar de que R y D están viento abajo, R por estar más lejos de la Ciudad de México debe de parecerse más a A que a D.

Ión amonio.- En este caso hay un porcentaje mucho menor de igualdad de medias. Aquí hubo consistencia en igualdad de medias entre las parejas C - A, C-D, A-D, y P-R. La igualdad entre C y A a pesar de ser estaciones situadas una dentro de la Ciudad de México y la otra viento arriba puede deberse a que el amonio es producido por muchas fuentes, una de ellas siendo los campos de cultivo, de esta manera, es probable que en A al estar rodeada por dichos campos su concentración de amonio sea comparable a la de C en donde también hay mucho amonio pero por otras causas (emisiones industriales por ejemplo). Nótese que para las fracciones 1 hay diferencia entre A y P, y A y R queriendo esto decir que en R y en P no hay una fuente próxima de amonio. Sin embargo, para las fracciones 2 ya hay igualdad debido

seguramente a un lavado en A de las sales de los fertilizantes. La igualdad entre A y D, y C y D puede explicarse de manera parecida en donde la estación D recibe también mucho amonio por influencia muy directa de la Ciudad de México. La igualdad entre P y R, la cual siempre se presentó, es fácil de explicar, ya que las dos estaciones presentaron los niveles más bajos de amonio, hay que señalar que R aunque está viento abajo de la Ciudad de México, al igual que D, está mucho más lejos lo que permite que la concentración de amonio baje drásticamente en esta estación.

Ión calcio.- Hay consistencia de igualdad de medias entre las parejas C-P, C-D, C-A, A-P, A-D y P-D. Las igualdades entre C y P, C y A, y A y P se originan en el hecho de que tanto en C, A y P hay grandes zonas descubiertas de vegetación. Hay que entender que los campos de cultivos de A aunque tengan plantíos queda aun así mucha tierra al descubierto que se seca fácilmente pudiendo así ser levantada aun por vientos ligeros. En P debido a la gran altura en la que se encuentra esta estación, la vegetación alrededor de esta estación es escasa de tipo alpino, habiendo grandes extensiones de suelo cubierto por arenas y cenizas volcánicas, esto aunado a que el viento a estas alturas es a menudo intenso, es lo que puede explicar el alto contenido de calcio en esta estación a pesar de su distancia de la Ciudad de México. El alto contenido de calcio en C que está dentro de la Ciudad de México es obvio de donde procede.

La igualdad entre C y D, A y D, y P y D se debe a que en D también - hay mucho calcio, lo que a primera instancia no debería de ser, debido a que en esta estación la precipitación pluvial es alta y hay abundante cubierta vegetal lo que impide el levantamiento de polvo por el viento. Sin embargo, este problema se resuelve si se asume que el calcio presente en esta estación en su mayoría no es de origen local, sino que debido a su proximidad a la Ciudad de México (enorme productora de polvos) recibe polvo fino que puede ser transportado de esta última por los vientos a la zona montañosa del Desierto de los Leones.

En la segunda fracción hubo igualdad de medias entre todas las diez parejas de estaciones, lo que se explica por el hecho de que para la segunda fracción el polvo ha sido lavado previamente de la atmósfera por la primera fracción de la lluvia, cosa que sucede en cualquier sitio. Hay que volver a señalar que aunque la diferencia entre, por ejemplo, P y R y, C y R en la segunda fracción sea aparentemente muy grande hay igualdad estadística de medias debido a que el calcio, al igual que el hidrógeno, puede presentar dispersiones muy elevadas. Probablemente sí habría habido diferencia significativa si hubiera habido un número mucho mayor de muestras.

Ión magnesio.- Igual que en el calcio, sigue habiendo igualdad de medias consistente en todos los casos entre C y D, C y A y, A y D. Entre C y P, A y P y, P y D las diferencias son menos consistentes que en el caso del calcio. En las segundas fracciones hubo al igual que para el calcio, igualdad en las diez parejas de estaciones.

Ión nitrato.- En las fracciones 1 y 2 en conjunto y en las fracciones 1 hubo consistencia de igualdad de medias entre las parejas C y D, A y R y, R y P. El nitrato proviene de la oxidación de óxidos de nitrógeno provenientes de la combustión a altas temperaturas (vehículos, refinerías, termoeléctricas, etc.). Esta oxidación convierte a dichos óxidos en ácido nítrico que a su vez se puede recombinar con otros compuestos para formar sales de calcio, de magnesio, de amonio, etc.

La igualdad entre C y D se explica que a D llega directamente la contaminación atmosférica de la Ciudad de México traída por los vientos. La igualdad entre A y R y, R y P se debe a que estas tres estaciones están o viento arriba o lejos de la Ciudad de México. R a pesar de estar viento abajo de la Ciudad de México, está lo suficientemente lejos, permitiendo esto una baja concentración de nitratos al igual que en el caso del amonio (ver discusión de amonio). Nótese que en A el nitrato no es tan alto como el amonio, debido tal vez a que el nitrato se encuentra en menor proporción que el amonio en los fertilizantes:

En las segundas fracciones se conserva la igualdad de medias entre A y R, R y P y, C y D. En cambio, aparece una igualdad entre D y A, tal vez debido a que en D haya un mayor lavado de este ión bajando así a niveles comparables con los de A.

Ión sulfato.- En las fracciones 1 y 2 y en las fracciones 1 hubo consistencia de igualdad de medias entre las parejas D y A y, R y P

la igualdad entre R y P se explica de la misma manera que para el amonio y el nitrato. La igualdad entre D y A debido a que también se presentó entre estas estaciones para el caso del amonio, sugiere que puede ser consecuencia de un fertilizante muy usado (el sulfato de amonio), así el sulfato presente en A puede deberse a este fertilizante. Nótese que al igual que en el amonio hay diferencia entre A y P queriendo esto decir que en P no hay una fuente próxima de sulfatos. Sin embargo, para las fracciones 2 nuevamente hay igualdad debido a un lavado en A de las sales del fertilizante.

A diferencia del amonio en las fracciones 1 y 2 y en las fracciones 1, hay diferencia significativa entre C y A y, C y D, esto se debe a que en la Ciudad de México hay una emisión muy elevada de dióxido de azufre (combustión de combustibles con azufre, como es el caso de los camiones diesel, termoeléctricas, etc.). Sin embargo, para las fracciones 2 ya hay igualdad entre C y D pero diferencia entre D y A. También en las fracciones 2 aparece una igualdad entre A y P y, A y R cosa que sucedió también con el amonio, lo que hace pensar que en este caso también se trata de un lavado de fertilizante en A.

Ión bicarbonato.- Este ión al haber sido calculado teóricamente, y una vez habiendo discutido las desviaciones entre el bicarbonato teórico y el analizado experimentalmente, tema que fue una de las partes más importantes de este trabajo, no se presentará una discusión para este ión.

Ión hidrógeno calculado.- Para el caso de las cinco estaciones en conjunto tampoco se presentará una discusión por las mismas razones que en el caso del bicarbonato.

Sin embargo, sí se presentará una discusión para el caso de las tres estaciones en donde el cálculo teórico del bicarbonato presentó menor error, o sea para R, C y D.

En las fracciones 1 y 2 y en las fracciones 1 hay igualdad sólo entre C y D, lo que se explica fácilmente debido a la proximidad que hay entre estas estaciones. La diferencia entre C y R y, D y R se explica por la distancia a la que se encuentra R.

En las fracciones 2 hay igualdad en la acidez de la lluvia al nivel de la base de las nubes entre D y R, esto se debe muy posiblemente a que en D al transcurrir la lluvia hay un lavado notorio de la acidez por la ventilación que producen las corrientes convectivas típicas de las tormentas, haciendo que la acidez en D en las segundas fracciones sea estadísticamente comparable con la de R. Nótese que en las fracciones 2 aparece una diferencia entre C y D que puede deberse a que en C no suceda un lavado atmosférico de la misma magnitud que en D.

Hay que remarcar que los resultados obtenidos con el método de Duncan para el hidrógeno calculado en las estaciones Ciudad Universitaria,

Rancho Viejo y Desierto de los Leones son más claros y están de acuerdo con las observaciones de los niveles de contaminación en dichas - estaciones, lo que no se aprecia tan claramente en el caso del hidrógeno observado también para las mismas estaciones. Como ejemplo de esto, está el hecho de que en la pareja Ciudad Universitaria y Rancho Viejo hay igualdad del hidrógeno observado, lo que no corresponde a las observaciones visuales de la contaminación atmosférica y esto se debe a que en Ciudad Universitaria por las partículas alcalinas hay una disminución considerable de la acidez que tiene la lluvia en las nubes cuando ésta llega al suelo y de aquí que la acidez de la lluvia al nivel del suelo sea comparable con la observada en Rancho Viejo, a pesar de ser éstas, estaciones muy diferentes entre sí. Pero si se compara en lugar de la acidez al nivel del suelo la que existe al nivel de las nubes (hidrógeno calculado), entonces en ningún caso se presenta igualdad entre Ciudad Universitaria y Rancho Viejo, lo - que está en perfecto acuerdo con las observaciones de las características de cada lugar, de turbiedad atmosférica, etc.

En las discusiones anteriores, como se ha podido notar, en algunas - ocasiones ha habido poca claridad o tendencia definida, sin embargo, se piensa que los métodos estadísticos empleados habrían dado aún mejores resultados si se hubieran aplicado a datos de química de la - precipitación pluvial de cuando menos cinco años en forma consecutiva e ininterrumpida, de esta forma los casos confusos se habrían inclinado posiblemente de un lado o de otro, dando las igualdades y las

diferencias para cada lón y para cada pareja de estaciones de una ma
nera más apegada a las observaciones visuales.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES FINALES

Se ha mostrado que la estimación de la acidez de la lluvia en la base de las nubes es importante por dos razones fundamentales:

1. Para poder comparar más claramente entre diversas estaciones la acidez de la lluvia y dicha acidez y los niveles de contaminación atmosférica. Este objetivo que fue planteado en la introducción fue logrado para las estaciones de Rancho Viejo, Ciudad Universitaria y Desierto de los Leones, según se explicó al final de la sección 5. Además, esta acidez calculada sería más fácilmente interpretada en base a variables meteorológicas observadas en cada lugar y a la meteorología sinóptica.
2. Para hacer una estimación de la verdadera acidez que puede -- existir en las nubes, la que presumiblemente es mayor a la que -- tiene la lluvia al nivel del suelo sobre todo para las estaciones en donde el contenido de partículas alcalinas es alto, como ya -- se explicó en varias ocasiones. Un enfoque así sobre la contaminación de la precipitación pluvial, se piensa que ayudaría a darse cuenta del hecho de que el problema de la acidez de la lluvia es más serio de lo que resulta si sólo se atiende uno al valor -- del pH o de la acidez que tiene ésta al nivel del suelo.

En base a los dos puntos anteriores, se concluye que de las estaciones monitoreadas, la estación con mayor acidez en la lluvia en las -nubes es la de la Ciudad Universitaria, lo que concuerda con lo siguiente:

1. Lo reportado por la SEDUE de niveles de ozono para el suroeste - del Valle de México donde se encuentra la Ciudad Universitaria.
2. Los resultados de los análisis químicos de la precipitación pluvial, los cuales arrojan las máximas concentraciones de nitratos y sulfatos para esta estación.

También se concluye que la estación con menos contaminación es la de Rancho Viejo. En este caso, es probable que la estación del Popocatépetl sea la que en realidad tenga menor acidez en la precipitación pluvial al nivel de las nubes, por estar viento arriba y bastante lejos de la Ciudad de México. Sin embargo, esto no se pudo demostrar por el hecho de haber calculado la alcalinidad teóricamente y no experimentalmente, lo que repercutió en el cálculo de la acidez de la lluvia al nivel de las nubes muy especialmente para las estaciones - de Amecameca y Popocatépetl.

Como recomendaciones fundamentales se tienen las siguientes:

1. Medir siempre la alcalinidad de la lluvia experimentalmente -- (ver apéndice B), para poder aplicar correctamente la ecuación

planteada en este trabajo para calcular la acidez de la lluvia en las nubes.

2. Efectuar las verificaciones experimentales necesarias al modelo químico para calcular la acidez de la lluvia en las nubes, bajo las condiciones y limitaciones presentadas en la sección 3. - Se recalca que esto es de fundamental importancia para:
 - a) Verificar la exactitud del modelo.
 - b) Calibrar el modelo con datos experimentales para hacerle -- las modificaciones necesarias, quedando más apegado a la realidad.
3. Mantener siempre limpios los muestreadores de lluvia y el material de laboratorio (ver detalles en los apéndices A y B). Estas precauciones son la base para la obtención de buenos datos sobre la química de la precipitación pluvial.

APENDICE A

Precauciones especiales durante la colección de muestras de agua de lluvia

La importancia de un manejo adecuado de las muestras se pone de manifiesto al considerar el sudor. Este contiene aproximadamente 1% de cloruro de sodio, mientras que la lluvia contiene cerca de 1000 veces menos. Una gota de sudor agregada a una muestra de lluvia de 200 ml. duplica la concentración de cloruro de sodio. Si el sudor se evapora, las sales se acumulan y pueden formar pequeñas partículas que cubren las manos y los dedos, de esta manera, el operador de la estación, debe por consiguiente, lavarse y secarse las manos cada vez que vaya a trabajar. Además, se deben de tomar las siguientes precauciones:

- a) Nunca tocar el interior del embudo con las manos
- b) Nunca tocar el interior del cuello de las botellas de muestreo con los dedos.
- c) Al vaciar la muestra de lluvia del colector principal a la botella en donde se enviarán las muestras al laboratorio, no usar embudos, sino vaciar directamente con precaución.
- d) Nunca tocar la parte del embudo que queda debajo del tapón de hule.
- e) Antes de la inserción de una botella de colección lavar el embudo con agua destilada.

Si se toman estas precauciones no debe haber contaminación indebida de las muestras.

APENDICE B

Análisis químicos

Precauciones en el laboratorio.- Aparte de los cuidados normales en los análisis químicos, muy numerosos para mencionarlos aquí, para analizar muestras de lluvia es necesario tener los siguientes cuidados:

1. El agua destilada que se adquiere comercialmente puede usarse para enjuagues, pero no es lo suficientemente buena para la dilución de muestras. Para este propósito se debe de usar agua destilada obtenida en el laboratorio bajo cuidados estrictos y un correcto mantenimiento del equipo destilador o en el mejor de los casos, usar agua desionizada si es posible.
2. Usar agua destilada de gran calidad o desionizada y evitar usar sustancias tensoactivas que contengan las mismas sustancias a analizar, es esencial en la limpieza del material de cristalería de laboratorio. Las botellas usadas para guardar los reactivos deben de llenarse con ácido nítrico al 1%, enjuagarse con agua destilada y secarse antes de usarse.

A continuación se presentan sólo aquellos procedimientos de análisis químicos especiales para agua de lluvia. Los no mencionados aquí se encuentran en la bibliografía por ser los más frecuentemente usados.

Análisis de iones nitrato

Equipo requerido: Espectrofotómetro
 Material de filtración
 Material de evaporación (parrillas)
 Matraces volumétricos de 25 ml.
 Pipetas graduadas de 1 ml.
 Pipetas de 25 ml.
 Pipetas graduadas de 5 ml.
 Cápsulas de vidrio

Reactivos químicos: Salicilato de sodio
 Ácido sulfúrico concentrado
 Hidróxido de sodio

Procedimiento.- Añadir una muestra de 25 ml. de agua de lluvia filtrada a una cápsula de vidrio, después añadir 0.5 ml. de una solución al 5% de salicilato de sodio y evaporar a 100°C. Pipetear 0.5 ml. de ácido sulfúrico concentrado al residuo cuidando de que se disuelva todo. Después de 10 minutos vaciar cuantitativamente el contenido de la cápsula a un matraz volumétrico de 25 ml. y añadir 3.5 ml. de una solución 10 molar de hidróxido de sodio. Un color amarillo-naranja debe de desarrollarse. Finalmente aforar los matraces con agua desionizada.

La intensidad del color desarrollado se determina colorimétricamente mediante un espectrofotómetro. Leer a 420 nm. El método es aplicable para concentraciones entre 0.1 y 20 mg/l.

Análisis de iones cloruro

Equipo requerido: Nefelómetro
Material de filtración
Vasos de precipitado de 50 ml.
Pipetas de 20 ml.
Pipetas de 1 ml.

Reactivos químicos: Nitrato de plata
Acido nítrico concentrado
Agua desionizada (no agua destilada)

Procedimiento.- Añadir 20 ml. de agua de lluvia a un vaso de precipitado de 50 ml. Añadir 1 ml. de solución de ácido nítrico (13 ml. de ácido nítrico concentrado diluido a 100 ml.), 1 ml. de reactivo acondicionador* y después añadir 1 ml. de solución al 5%** de nitrato de plata. Agitar suavemente la muestra y medir la turbiedad después de 15 minutos. El intervalo de detección es de 0.3 - 4.0 mg/l.

* 50 ml. de glicerina, 300 ml. de agua destilada y 100 ml. de alcohol.

** Se puede usar 0.5 % de AgNO_3 pues esta concentración es suficiente para el análisis de cloruros en agua de lluvia, obteniéndose además un ahorro debido al alto costo del AgNO_3 .

Análisis de alcalinidad total

Equipo requerido	Microburetas de 2 ml. Agitador magnético Medidor de pH de precisión Matraces volumétricos de 1000 ml. Matraces volumétricos de 100 ml. Matraz Erlenmeyer de 50 ml. Pipetas volumétricas de 25 ml.
Reactivos químicos	Acido cítrico Bifosfato de sodio Hidróxido de sodio Acido clorhídrico 0.1 M en ampolletas Alcohol etílico

Procedimiento.- Colocar 25 ml. de una solución amortiguadora con $\text{pH} = 5.65$ a un matraz Erlenmeyer de 50 ml. Pipetear 25 ml. de la muestra de lluvia en otro matraz. Añadir 3 gotas de indicador rojo de metilo a ambas soluciones, si el pH de la muestra de la lluvia está abajo de 5.65 titularla con una solución de hidróxido de sodio 0.001 M hasta que la muestra tenga el mismo color que la solución amortiguadora. La solución debe de ser agitada continuamente durante la titulación mediante el agitador magnético. Si el pH de la muestra está arriba de 5.65 agregar ácido clorhídrico 0.001 M hasta alcanzar un pH de 4. Después titular la muestra con la solución de hidróxido de sodio 0.001 M según se mencionó anteriormente.

Preparación de la solución amortiguadora.- Disolver en un vaso de precipitado 20.86 gr. de bifosfato de sodio ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en poca agua destilada, después disolver 7.59 gr. de ácido cítrico en otro

vaso de precipitado. Transferir las dos soluciones a un matraz volumétrico de 1000 ml. y aforar. El pH de la solución obtenida es 5.65.

Preparación de la solución indicadora.- Colocar 0.1 gr. de rojo de metilo (cristalino) en un matraz volumétrico de 100 ml., después añadir 75 ml. de alcohol etílico y aforar.

Cálculo de la acidez (o alcalinidad).- En base a los resultados de la titulación, los valores de acidez A y alcalinidad B pueden obtenerse como siguen:

$$A (\mu\text{equiv. l}^{-1}) = \frac{10^6 f_1 M_1 V_1}{V_a} \quad (\text{pH} < 5.65)$$

$$B (\mu\text{equiv. l}^{-1}) = \frac{10^6 (f_1 M_1 V_1 - f_2 M_2 V_2)}{V_a} \quad (\text{pH} > 5.65)$$

Donde M_1 y M_2 son las molaridades de la base y del ácido respectivamente, V_1 y V_2 son los volúmenes de las soluciones, en ml., usadas en las titulaciones, V_a es el volumen de la muestra de lluvia en ml. y el significado de f es un factor de corrección relacionado con la concentración, su valor es cercano a la unidad. Se determina con un procedimiento de titulación en el laboratorio, si la concentración de la solución es exacta $f = 1$.

Análisis de iones amonio

Principio de la determinación.- El ión amonio en la lluvia reacciona con ácido hipocloroso, fenol y con una solución de sulfato manganoso. El indofenol azul formado se determina colorimétricamente.

Sensibilidad e intervalo.- 0.1 a 0.5 $\mu\text{g NH}_4^+/\text{ml}$

Reactivos: Acido hipocloroso.- Añadir 10 ml de un blanqueador comercial a 40 ml. de agua destilada libre de amoníaco. Ajustar el pH de la solución entre 6.5 y 7.0, añadiendo HCl. Preparar semanalmente.

Sulfato manganoso.- Disolver 50 mg. de sulfato manganoso monohidratado $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 100 ml. de agua destilada libre de amoníaco.

Reactivo de fenato.- Disolver 2.5 gr. de hidróxido de sodio NaOH y 10 gr. de fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ en 100 ml. de agua destilada libre de amoníaco. Preparar semanalmente.

Procedimiento.- Añadir una gota (0.05 ml.) de la solución de sulfato manganoso a 10 ml. de muestra en un vaso de precipitado de 50 ml. Mientras se agita vigorosamente, añadir 0.5 ml. de solución de ácido hipocloroso. Inmediatamente agregar de una sola vez 0.6 ml. del -

reactivo de fenato. El desarrollo del color, un complejo azul intenso, se completa en aproximadamente 10 minutos. Medir la absorbancia de la solución a 630 nm.

APENDICE C

Tablas con los resultados de los métodos estadísticos aplicados.

Coefficientes de correlaciones lineales para las Fracciones 1 y 2 en conjunto

Estación Rancho Viejo

	H calc.	NH ₄	Ca	Mg	NO ₃	SO ₄	HCO ₃
H	0.782*	0.139	0.267	0.114	0.147	0.511*	- 0.505*
H calc.		0.593*	0.797*	0.590*	0.587*	0.862*	- 0.185
NH ₄			0.813*	0.488*	0.923*	0.849*	0.224
Ca				0.698*	0.797*	0.840*	0.289
Mg					0.454*	0.639*	0.174
NO ₃						0.816*	0.183
SO ₄							- 0.012

Fraciones 1. Estación Rancho Viejo

	H calc.	NH ₄	Ca	Mg	NO ₃	SO ₄	HCO ₃
H	0.766*	0.045	0.178	0.128	0.055	0.464	- 0.544*
H calc.		0.537*	0.760*	0.679*	0.528*	0.858*	- 0.240
NH ₄			0.799*	0.585*	0.921*	0.853*	0.207
Ca				0.857*	0.761*	0.846*	0.276
Mg					0.599*	0.745*	0.178
NO ₃						0.820*	0.156
SO ₄							- 0.038

Nota: En las tablas de coeficientes de correlaciones lineales el asterisco significa coeficientes de correlación estadísticamente significativos al 95% de nivel de confianza.

Fracciones 1. Estación Popocatepetl

	H calc.	NH ₄	Ca	Mg	NO ₃	SO ₄	HCO ₃
H	0.105	-0.084	-0.220	-0.086	0.203	0.683*	-0.541*
H calc.		0.227	0.943*	0.734*	0.115	0.516*	0.222
NH ₄			0.221	0.555*	0.369	0.283	-0.006
Ca				0.720*	0.048	0.291	0.457*
Mg					0.351	0.310	0.200
NO ₃						0.489*	0.064
SO ₄							-0.151

Fracciones 2. Estación Popocatepetl

	H calc.	NH ₄	Ca	Mg	NO ₃	SO ₄	HCO ₃
H	0.383	-0.552	-0.311	-0.001	0.014	0.300	-0.558*
H calc.		0.177	0.739*	0.794*	0.682*	0.841*	-0.277
NH ₄			0.583*	0.278	0.267	0.110	0.290
Ca				0.739*	0.621*	0.601	0.244
Mg					0.845*	0.910*	-0.064
NO ₃						0.862*	-0.092
SO ₄							-0.134

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Prueba de Bartlett de igualdad de variancias

	F1 + F2 Número diferen te de muestras	F1 + F2 Igual número de muestras	1F Número diferen te de muestras	1F Igual número de muestras	2F Número diferen te de muestras	2F Igual número de muestras
H	21.61	17.83 (25)	27.45	22.80 (18)	4.70	1.84* (7)
H calc.	9.74	10.84 (25)	7.53	8.38 (18)	14.33	6.60 (7)
NH ₄	0.59	2.11* (22)	1.70	2.09* (16)	5.21	2.83 (6)
Ca	16.00	16.20 (25)	12.22	18.18 (18)	11.30	10.35 (7)
Mg	18.48	3.54 (25)	14.57	4.10 (18)	20.35	1.28* (7)
NO ₃	34.21	13.61 (22)	24.58	9.69 (16)	8.01	3.30 (6)
SO ₄	20.46	6.17 (22)	4.64	3.01 (16)	5.65	1.65* (6)
HCO ₃	32.96	37.91 (25)	22.49	29.54 (18)	48.44	21.50 (7)

Sólo para comparar también se hizo el cálculo tomando en cuenta todas las muestras (columnas con diferente número de muestras).

* Igualdad de variancias, siendo 2.37 el valor crítico al 95% de confianza.

Prueba de Bartlett para el hidrógeno calculado para Rancho Viejo,
Ciudad Universitaria y Desierto de los Leones

	F1 + F2 Número diferen te de muestras	F1 + F2 Igual número de muestras	1F Número diferen te de muestras	1F Igual número de muestras	2F Número diferen te de muestras	2F Igual número de muestras
	18.03	7.05 (25)	14.03	5.09 (18)	5.94	1.95* (7)

* Igualdad de variancias, siendo 3.00 el valor crítico al 95% de confianza.

Los números entre paréntesis son el número de muestras.

Prueba de Kruskal-Wallis de igualdad de medias

	F1 + F2	F1	F2
H	----	----	4.24* (?)
NH ₄	42.37 (22)	28.92 (16)	----
Mg	----	----	6.52* (?)
SO ₄	----	----	19.19 (6)

* Igualdad de medias, siendo 9.49 el valor crítico al 95% de confianza.

Prueba de Kruskal-Wallis para el hidrógeno calculado para Rancho Viejo,
Ciudad Universitaria y Desierto de los Leones

	F1 + F2	F1	F2
H calc.	----	----	8.38 (?)

Valor crítico 5.99 al 95% de confianza.

Prueba de Duncan para el ión hidrógeno

F1 + F2		F1		F2		
Diferencias entre medias		Diferencias entre medias		Diferencias entre medias		i
C 28.37 - A	4.40 = 23.97	C 26.99 - A	1.72 = 25.27	C 31.90 - A	11.31 = 20.59	5
C 28.37 - P	9.48 = 18.89	C 26.99 - P	6.57 = 20.42	C 31.90 - R	11.34 = 20.56	4
C 28.37 - R	14.95 = 13.42*	C 26.99 - R	16.35 = 10.64*	C 31.90 - P	16.96 = 14.94*	3
C 28.37 - D	20.08 = 8.29*	C 26.99 - D	21.12 = 5.87*	C 31.90 - D	17.42 = 14.48*	2
D 20.08 - A	4.40 = 15.68	D 21.12 - A	1.72 = 19.40*	D 17.42 - A	11.31 = 6.11*	4
D 20.08 - P	9.48 = 10.60*	D 21.12 - P	6.57 = 14.55*	D 17.42 - R	11.34 = 6.08*	3
D 20.08 - R	14.95 = 5.13*	D 21.12 - R	16.35 = 4.77*	D 17.42 - P	16.96 = 0.46*	2
R 14.95 - A	4.40 = 10.55*	R 16.35 - A	1.72 = 14.63*	P 16.96 - A	11.31 = 5.65*	3
R 14.95 - P	9.48 = 5.47*	R 16.35 - P	6.57 = 9.78*	P 16.96 - R	11.34 = 5.62*	2
P 9.48 - A	4.40 = 5.08*	P 6.57 - A	1.72 = 4.85*	R 11.34 - A	11.31 = 0.03*	2

Valores críticos del estadístico Ri

$R_2 = 13.52$	$R_3 = 14.25$	$R_2 = 17.94$	$R_3 = 18.90$	$R_2 = 17.71$	$R_3 = 18.63$
$R_4 = 14.74$	$R_5 = 15.08$	$R_4 = 19.54$	$R_5 = 19.97$	$R_4 = 19.12$	$R_5 = 19.62$

Prueba de Duncan para el l6n amonio

F1 + F2 Diferencias entre medias	F1 Diferencias entre medias	F2 Diferencias entre medias	1
C 83.17 - R 29.99 = 53.18	C 92.04 - R 35.86 = 56.18	C 59.50 - R 14.35 = 45.15	5
C 83.17 - P 34.79 = 48.38	C 92.04 - P 41.38 = 50.66	C 59.50 - P 17.21 = 42.29	4
C 83.17 - A 59.53 = 23.64*	C 92.04 - A 65.14 = 26.90*	C 59.50 - D 44.12 = 15.38*	3
C 83.17 - D 66.71 = 16.46*	C 92.04 - D 75.26 = 16.58*	C 59.50 - A 44.56 = 14.94*	2
D 66.71 - R 29.99 = 36.72	D 75.26 - R 35.86 = 39.40	A 44.56 - R 44.35 = 30.21	4
D 66.71 - P 34.79 = 31.92	D 75.26 - P 41.38 = 33.88	A 44.56 - P 17.21 = 27.35	3
D 66.71 - A 59.53 = 7.18*	D 75.26 - A 65.15 = 10.11*	A 44.56 - D 44.12 = 0.44*	2
A 59.53 - R 29.99 = 29.54	A 65.15 - R 35.86 = 29.29*	D 44.12 - R 14.35 = 29.77	3
A 59.53 - P 34.79 = 24.74	A 65.15 - P 41.38 = 23.77*	D 44.12 - P 17.21 = 26.91	2
P 34.79 - R 29.99 = 4.80*	P 41.38 - R 35.86 = 5.52*	P 17.21 - R 14.35 = 2.86*	2

Valores cr6ticos del estad6stico R1

$R_2 = 23.05$	$R_3 = 24.29$	$R_2 = 30.18$	$R_3 = 31.78$	$R_2 = 20.32$	$R_3 = 21.37$
$R_4 = 25.13$	$R_5 = 25.71$	$R_4 = 32.85$	$R_5 = 33.50$	$R_4 = 21.92$	$R_5 = 22.41$

Prueba de Duncan para el ión calcio

F1 + F2 Diferencias entre medias	F1 Diferencias entre medias	F2 Diferencias entre medias	1
C 97.70 - R 17.40 = 80.30	C122.83 - R 21.25 = 101.58	P 33.64 - R 7.50 = 26.14*	5
C 97.70 - P 58.02 = 39.68*	C122.83 - P 67.50 = 55.33*	P 33.64 - D 19.78 = 13.86*	4
C 97.70 - D 68.32 = 29.38*	C122.83 - D 87.19 = 35.64*	P 33.64 - A 29.71 = 3.93*	3
C 97.70 - A 94.96 = 2.74*	C122.83 - A120.33 = 2.50*	P 33.64 - C 33.07 = 0.57*	2
A 94.96 - R 17.40 = 77.56	A120.33 - R 21.25 = 99.08	C 33.07 - R 7.50 = 25.57*	4
A 94.96 - P 58.02 = 36.94*	A120.33 - P 67.50 = 52.83*	C 33.07 - D 19.78 = 13.29*	3
A 94.96 - D 68.32 = 26.64*	A120.33 - D 87.19 = 33.14*	C 33.07 - A 29.71 = 3.36*	2
D 68.32 - R 17.40 = 50.92	D 87.19 - R 21.25 = 65.94	A 29.71 - R 7.50 = 22.21*	3
D 68.32 - P 58.02 = 10.30*	D 87.19 - P 67.50 = 19.69*	A 29.71 - D 19.78 = 9.93*	2
P 58.02 - R 17.40 = 40.62	P 67.50 - R 21.25 = 46.25*	D 19.78 - R 7.50 = 12.28*	2

Valores críticos del estadístico R1

$R_2 = 40.61$	$R_3 = 42.81$	$R_2 = 51.13$	$R_3 = 53.86$	$R_2 = 32.77$	$R_3 = 34.47$
$R_4 = 44.27$	$R_5 = 45.30$	$R_4 = 55.68$	$R_5 = 56.89$	$R_4 = 35.38$	$R_5 = 36.29$

Prueba de Duncan para el ión magnesio

F1 + F2		F1		F2		
Diferencias entre medias		Diferencias entre medias		Diferencias entre medias		1
C 10.97 - P	4.50 = 6.47	C 12.24 - P	4.41 = 7.83	C 7.69 - R	3.96 = 3.73*	5
C 10.97 - R	4.86 = 6.11	C 12.24 - R	5.21 = 7.03	C 7.69 - P	4.73 = 2.96*	4
C 10.97 - D	8.17 = 2.80*	C 12.24 - D	9.41 = 2.83*	C 7.69 - A	4.74 = 2.95*	3
C 10.97 - A	8.21 = 2.76*	C 12.24 - A	9.56 = 2.68*	C 7.69 - D	4.98 = 2.71*	2
A 8.21 - P	4.50 = 3.71	A 9.56 - P	4.41 = 5.15*	D 4.98 - R	3.96 = 1.02*	4
A 8.21 - R	4.86 = 3.35*	A 9.56 - R	5.21 = 4.35	D 4.98 - P	4.73 = 0.25*	3
A 8.21 - D	8.17 = 0.04*	A 9.56 - D	9.41 = 0.15*	D 4.98 - A	4.74 = 0.24*	2
D 8.17 - P	4.50 = 3.67	D 9.41 - P	4.41 = 5.00	A 4.74 - R	3.96 = 0.78*	3
D 8.17 - R	4.86 = 3.31*	D 9.41 - R	5.21 = 4.20	A 4.74 - P	4.73 = 0.01*	2
R 4.86 - P	4.50 = 0.36*	R 5.21 - P	4.41 = 0.80*	P 4.73 - R	3.96 = 0.77*	2

Valores críticos del estadístico R1

$R_2 = 3.26$	$R_3 = 3.43$	$R_2 = 4.10$	$R_3 = 4.32$	$R_2 = 4.73$	$R_3 = 4.98$
$R_4 = 3.55$	$R_5 = 3.63$	$R_4 = 4.47$	$R_5 = 4.56$	$R_4 = 5.11$	$R_5 = 5.24$

Prueba de Duncan para el ión nitrato

F1 + F2		F1		F2		1
Diferencias entre medias		Diferencias entre medias		Diferencias entre medias		
C 42.87 - P 8.82 = 34.05	C 47.59 - P 9.43 = 38.16	C 28.62 - P 7.19 = 21.43	5			
C 42.87 - R 17.02 = 25.85	C 47.59 - R 20.06 = 27.53	C 28.62 - R 8.93 = 19.69	4			
C 42.87 - A 23.77 = 19.10	C 47.59 - A 26.38 = 21.21	C 28.62 - A 16.79 = 11.83	3			
C 42.87 - D 36.50 = 6.37*	C 47.59 - D 42.16 = 5.43*	C 28.62 - D 21.43 = 7.19*	2			
D 36.50 - P 8.82 = 27.68	D 42.16 - P 9.43 = 32.73	D 21.43 - P 7.19 = 14.24	4			
D 36.50 - R 17.02 = 19.48	D 42.16 - R 20.06 = 22.10	D 21.43 - R 8.93 = 12.50	3			
D 36.50 - A 23.77 = 12.73	D 42.16 - A 26.38 = 15.78	D 21.43 - A 16.79 = 4.64*	2			
A 23.77 - P 8.82 = 14.95	A 26.38 - P 9.43 = 16.95	A 16.79 - P 7.19 = 9.60	3			
A 23.77 - R 17.02 = 6.75*	A 26.38 - R 20.06 = 6.32*	A 16.79 - R 8.93 = 7.86*	2			
R 17.02 - P 8.82 = 8.20*	R 20.06 - P 9.43 = 10.63*	R 8.93 - P 7.19 = 1.74*	2			

Valores críticos del estadístico R1

$R_2 = 10.79$	$R_3 = 11.38$	$R_2 = 13.96$	$R_3 = 14.55$	$R_2 = 8.47$	$R_3 = 8.90$
$R_4 = 11.77$	$R_5 = 12.04$	$R_4 = 15.20$	$R_5 = 15.49$	$R_4 = 9.13$	$R_5 = 9.34$

Prueba de Duncan para el ión sulfato

F1 + F2 Diferencias entre medias	F1 Diferencias entre medias	F2 Diferencias entre medias	i
C137.22 - P 31.77 = 105.45	C154.88 - P 32.88 = 122.00	C 90.14 - P 28.81 = 61.33	5
C137.22 - R 44.29 = 92.93	C154.88 - R 48.24 = 106.64	C 90.14 - R 33.75 = 56.39	4
C137.22 - A 83.71 = 53.51	C154.88 - A 96.48 = 58.40	C 90.14 - A 49.65 = 40.49	3
C137.22 - D101.75 = 35.47	C154.88 - D113.28 = 41.60	C 90.14 - D 71.01 = 19.13*	2
D101.75 - P 31.77 = 69.98	D113.28 - P 32.88 = 80.40	D 71.01 - P 28.81 = 42.20	4
D101.75 - R 44.29 = 57.46	D113.28 - R 48.24 = 65.04	D 71.01 - R 33.75 = 37.26	3
D101.75 - A 83.71 = 18.04*	D113.28 - A 96.48 = 16.80*	D 71.01 - A 49.65 = 21.36	2
A 83.71 - P 31.77 = 51.94	A 96.48 - P 32.88 = 63.60	A 49.65 - P 28.81 = 20.84*	3
A 83.71 - R 44.29 = 39.42	A 96.48 - R 48.24 = 48.24	A 49.65 - R 33.75 = 15.90*	2
R 44.29 - P 31.77 = 12.52*	R 48.24 - P 32.88 = 15.36*	R 33.75 - P 28.81 = 4.94*	2

Valores críticos del estadístico R_i

R ₂ = 22.03	R ₃ = 23.22	R ₂ = 26.13	R ₃ = 27.52	R ₂ = 20.59	R ₃ = 21.65
R ₄ = 24.01	R ₅ = 24.57	R ₄ = 28.45	R ₅ = 29.00	R ₄ = 22.22	R ₅ = 22.71

Prueba de Duncan para el ión bicarbonato

F1 + F2		F1		F2		1
Diferencias entre medias		Diferencias entre medias		Diferencias entre medias		
C 18.68 - R 1.36 = 17.32	P 64.82 - R 1.65 = 63.17	A 8.47 - D 0.32 = 8.15	5			
C 18.68 - P 5.26 = 13.42	P 64.82 - D 10.98 = 53.84	A 8.47 - C 0.52 = 7.95	4			
C 18.68 - D 7.99 = 10.69*	P 64.82 - A 14.53 = 50.29	A 8.47 - R 0.62 = 7.85	3			
C 18.68 - A 12.83 = 5.85*	P 64.82 - C 25.74 = 39.08	A 8.47 - P 2.12 = 6.35	2			
A 12.83 - R 1.36 = 11.47*	C 25.74 - R 1.65 = 24.09	P 2.12 - D 0.32 = 1.80*	4			
A 12.83 - P 5.26 = 7.57*	C 25.74 - D 10.98 = 14.76*	P 2.12 - C 0.52 = 1.60*	3			
A 12.83 - D 7.99 = 4.84*	C 25.74 - A 14.53 = 11.21*	P 2.12 - R 0.62 = 1.50*	2			
D 7.99 - R 1.36 = 6.63*	A 14.53 - R 1.65 = 12.88*	R 0.62 - D 0.32 = 0.30*	3			
D 7.99 - P 5.26 = 2.73*	A 14.53 - D 10.98 = 3.55*	R 0.62 - C 0.52 = 0.10*	2			
P 5.26 - R 1.36 = 3.90*	D 10.98 - R 1.65 = 9.33*	C 0.52 - D 0.32 = 0.20*	2			

Valores críticos del estadístico R1

$R_2 = 11.48$	$R_3 = 12.11$	$R_2 = 15.52$	$R_3 = 16.35$	$R_2 = 5.70$	$R_3 = 5.99$
$R_4 = 12.52$	$R_5 = 12.81$	$R_4 = 16.90$	$R_5 = 17.27$	$R_4 = 6.15$	$R_5 = 6.31$

Prueba de Duncan para el ión hidrógeno calculado

F1 + F2 Diferencias entre medias	F1 Diferencias entre medias	F2 Diferencias entre medias	1
C118.35 - R 35.84 = 82.51	C136.33 - R 41.16 = 95.17	C 72.13 - R 22.18 = 49.95*	5
C118.35 - P 66.74 = 51.61	C136.33 - P 71.99 = 64.34	C 72.13 - A 37.29 = 34.84*	4
C118.35 - D 88.58 = 29.77*	C136.33 - D106.74 = 29.59*	C 72.13 - D 41.87 = 30.26*	3
C118.35 - A 94.74 = 23.61*	C136.33 - A117.08 = 19.25*	C 72.13 - P 53.22 = 18.91*	2
A 94.74 - R 35.84 = 58.90	A117.08 - R 41.16 = 75.92	P 53.22 - R 22.18 = 31.04*	4
A 94.74 - P 66.74 = 28.00*	A117.08 - P 71.99 = 45.09*	P 53.22 - A 37.29 = 15.93*	3
A 94.74 - D 88.58 = 6.16*	A117.08 - D106.74 = 10.34*	P 53.22 - D 41.87 = 11.35*	2
D 88.58 - R 35.84 = 52.74	D106.74 - R 41.16 = 65.58	D 41.87 - R 22.18 = 19.69*	3
D 88.58 - P 66.74 = 21.84*	D106.74 - P 71.99 = 34.75*	D 41.87 - A 37.29 = 4.58*	2
P 66.74 - R 35.84 = 30.90*	P 71.99 - R 41.16 = 30.83*	A 37.29 - R 22.18 = 15.11*	2

Valores críticos del estadístico R1

$R_2 = 38.81$	$R_3 = 40.91$	$R_2 = 48.69$	$R_3 = 51.29$	$R_2 = 45.40$	$R_3 = 47.76$
$R_4 = 42.31$	$R_5 = 43.29$	$R_4 = 53.02$	$R_5 = 54.18$	$R_4 = 49.01$	$R_5 = 50.27$

A continuación se presenta el análisis de Duncan para el hidrógeno cal-
culado pero sólo para las estaciones Rancho Viejo, Ciudad Universita-
ria y Desierto de los Leones.

F1 + F2 Diferencias entre medias	F1 Diferencias entre medias	F2 Diferencias entre medias	i
C118.35 - R 35.84 = 82.51	C136.33 - R 41.16 = 95.17	C 72.13 - R 22.18 = 49.95	3
C118.35 - D 88.58 = 29.77*	C136.33 - D106.74 = 29.59*	C 72.13 - D 41.87 = 30.26	2
D 88.58 - R 35.84 = 52.74	D106.74 - R 41.16 = 65.58	D 41.87 - R 22.18 = 19.69*	2

Valores críticos del estadístico R1

$$R_2 = 30.85 \quad R_3 = 32.49 \quad R_2 = 37.60 \quad R_3 = 39.59 \quad R_2 = 27.55 \quad R_3 = 28.94$$

APENDICE D

Explicación de los métodos estadísticos empleados

Prueba de Bartlett de igualdad de variancias

Esta prueba requiere de cálculos con logaritmos naturales. La hipótesis a ser probada es que las variancias de K poblaciones son iguales. Las muestras son de tamaño n_1 donde $\sum n_1 = N$. Las variancias de la muestra i -ésima es S_i^2 . Entonces:

$$M = (N - K) \ln S_p^2 - \sum [(n_1 - 1) \ln S_i^2]$$

$$S_p^2 = \frac{\sum (n_1 - 1) S_i^2}{N - K}$$

$$A = \frac{1}{3(K-1)} \left[\sum \left(\frac{1}{n_1 - 1} \right) - \frac{1}{N - K} \right]$$

$$Y_1 = K - 1$$

$$Y_2 = \frac{K + 1}{A^2}$$

$$b = \frac{Y_2}{1 - A + (2/Y_2)}$$

La prueba de Bartlett se basa en el estadístico M, rechazando si es significativamente grande. $F = Y_2 M / [Y_1 (b - M)]$ es una modificación del estadístico de la prueba de Bartlett, la cual tiene una distribución muestral mejor aproximada por la distribución $F(Y_1, Y_2)$. Los valores de Y_2 por lo general, no serán enteros, siendo necesario interpolar en la tabla F.

Suponiendo por ejemplo que se tienen cuatro muestras de tamaño 3, 3, 3, 4 con variancias 6.33, 1.33, 4.33, 4.33 respectivamente. Sustituyendo estos números se obtiene:

$$M = 9 \ln 4.11 - 2 \ln 6.33 - 2 \ln 1.33 - 2 \ln 4.33 - 3 \ln 4.33 = 1.127$$

$$A = \frac{1}{3 \cdot 3} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{9} \right) = 0.1913$$

$$V_1 = 3$$

$$V_2 = \frac{5}{(0.1913)^2} = 136.6$$

$$b = \frac{136.6}{1 - 0.1913 + 2/136.6} = 165.9$$

Para $\alpha = 0.05$

$$F_{0.95}(3, 120) = 2.68$$

$$F_{0.95}(3, \infty) = 2.60$$

El valor observado es:

$$F = \frac{136.6 \cdot 1.127}{3(165.9 - 1.127)} = 0.31$$

Como este valor es muy diferente al valor que resulta de la interpolación entre $F = 2.60$ y $F = 2.68$, la interpolación no es necesaria. La hipótesis de igualdad de variancias es aceptada al 5% de nivel de significancia.

Prueba de Kruskal-Wallis de igualdad de medias

La aplicación de la prueba comprende los siguientes pasos:

1. Las n_1, n_2, \dots, n_k observaciones de los k grupos se combinan en una sola serie de tamaño n y se arreglan en orden de magnitud - desde el más pequeño hasta el más grande. Entonces, las observaciones se reemplazan por rangos desde 1, que es el asignado - a la observación menor hasta n que se asigna a la observación - mayor. Cuando dos o más observaciones tienen el mismo valor, a cada observación se le da la media de los rangos en los cuales empató.
2. Los rangos asignados a las observaciones en cada uno de los k - grupos se suman por separado para dar k sumas de rangos.
3. Se calcula la estadística de prueba:

$$H = \frac{12}{n(n+1)} \sum_{j=1}^k \frac{R_j^2}{n_j} - 3(n+1)$$

Donde k = número de grupos

n_j = número de observaciones en el j -ésimo grupo

n = número de observaciones en todos los grupos combinados

R_j = suma de los rangos en el j -ésimo grupo.

Cuando dos o más observaciones tienen el mismo valor puede hacerse un ajuste al valor de H . Sin embargo, este ajuste es mínimo. Consultar bibliografía para más detalles.

Ejemplo.- Se estudiaron los efectos de dos medicamentos sobre el tiempo de reacción en segundos a un cierto estímulo en tres grupos de animales experimentales, obteniéndose los siguientes resultados:

GRUPO			GRUPO		
			(Valores reemplazados por rangos)		
I	II	III	I	II	III
17	8	2	9	6.5	1
20	7	5	10	5	4
40	9	4	13	8	3
31	8	3	11	6.5	2
35			12		
			$R_1 = 55$	$R_2 = 26$	$R_3 = 10$

Donde el grupo III sirvió de control. Los grupos I y II fueron tratados con los medicamentos A y B respectivamente.

$$H = \frac{12}{13(13+1)} \left(\frac{55^2}{5} + \frac{26^2}{4} + \frac{10^2}{4} \right) - 3(13+1) = 10.68$$

De las tablas para esta prueba (ver bibliografía) se observa que el valor crítico para $\alpha = 0.01$ y para $n_1 = 5$, $n_2 = 4$ y $n_3 = 4$ es de 7.7604, por lo tanto, hay una diferencia significativa entre estos grupos.

Para el caso en que se tengan más de tres grupos y al menos una de -
las n_j es mayor que 5, entonces se consulta la tabla de la χ^2 con
 $k - 1$ grados de libertad

Método de Duncan *

La llamada prueba del rango múltiple de Duncan, es un método muy extendido para realizar pruebas de comparación entre todas las parejas de medias de tratamientos. El procedimiento es muy efectivo para detectar diferencias entre medias cuando existen realmente tales diferencias, y por ello se ha convertido en el método más popular para efectuar comparaciones por parejas.

Para aplicar la prueba del rango múltiple, se ordenan de menor a mayor los k promedios de tratamientos, y se forma un primer grupo contenido a los k . A continuación, se forma un segundo grupo de $k-1$ promedios, eliminando del grupo anterior al promedio de mayor valor. Este procedimiento se continúa hasta llegar al último grupo de dos promedios. Por ejemplo, si los promedios, ya ordenados, obtenidos de muestras para $k=4$ tratamientos son

$$\bar{Y}_1 = 52, \bar{Y}_4 = 60, \bar{Y}_2 = 67, \bar{Y}_3 = 71$$

El primer grupo de k promedios es

$$\bar{Y}_1 = 52$$

$$\bar{Y}_4 = 60$$

$$\bar{Y}_2 = 67$$

$$\bar{Y}_3 = 71$$

GRUPO 1

* Extraído de los apuntes del Ing. Augusto Villarreal Aranda.

Al eliminar el promedio de mayor valor ($\bar{Y}_3 = 71$) el segundo grupo con $k - 1 = 3$ promedios queda como

$$\begin{aligned} \bar{Y}_1 &= 52 \\ \bar{Y}_4 &= 60 && \text{GRUPO 2} \\ \bar{Y}_2 &= 67 \end{aligned}$$

Eliminando el valor $\bar{Y}_2 = 67$ del grupo anterior, el tercer grupo con $k - 2 = 2$ promedios corresponde a

$$\begin{aligned} \bar{Y}_1 &= 52 \\ \bar{Y}_4 &= 60 && \text{GRUPO 3} \end{aligned}$$

Una vez que se han formado todos los grupos de promedios, se procede a calcular las diferencias entre el promedio de mayor valor en cada grupo y cada uno de los promedios restantes incluidos en el mismo. Para el grupo 1, la primera diferencia es $\bar{Y}_3 - \bar{Y}_1 = 71 - 52$, siendo su valor igual con el rango (71-52) de los promedios 52, 60, 67 y 71. Para el mismo grupo, la segunda diferencia es $\bar{Y}_3 - \bar{Y}_4 = 71 - 60$, igual con el rango de los promedios 60, 67 y 71. La tercera y última diferencia es $\bar{Y}_3 - \bar{Y}_2 = 71 - 67$, y este valor equivale al rango para los promedios 67 y 71. Es decir, calcular las diferencias entre los promedios en la forma indicada es, para el primer grupo, equivalente a calcular los rangos para cuatro, tres y dos promedios, respectivamente.

Entonces, las diferencias entre promedios para cada uno de los grupos son:

Grupo 1

$$\bar{Y}_3 - \bar{Y}_1 = 71 - 52 \quad (\text{Rango de 4 promedios: 52, 60, 67 y 71})$$

$$\bar{Y}_3 - \bar{Y}_4 = 71 - 60 \quad (\text{Rango de 3 promedios: 60, 67 y 71})$$

$$\bar{Y}_3 - \bar{Y}_2 = 71 - 67 \quad (\text{Rango de 2 promedios: 67 y 71})$$

Grupo 2

$$\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1 = 67 - 52 \quad (\text{Rango de 3 promedios: 52, 60 y 67})$$

$$\bar{Y}_2 - \bar{Y}_4 = 67 - 60 \quad (\text{Rango de 2 promedios: 60 y 67})$$

Grupo 3

$$\bar{Y}_4 - \bar{Y}_1 = 60 - 52 \quad (\text{Rango de 2 promedios: 52 y 60})$$

Obsérvese que al calcular las seis diferencias anteriores, se plantearon los $k(k-1)/2 = 4(4-1)/2$ contrastes que se requieren para efectuar todas las comparaciones de medias por parejas para los k - tratamientos.

A continuación, se deben obtener los $k-1$ rangos mínimos significativos:

$$R_p = r_{\alpha} (p, f) \sqrt{\frac{MS_w}{n_H}} \quad ; \quad p = 2, 3, \dots, k$$

En donde α es la significancia para el análisis de variancia original, MS_w el valor medio cuadrático del error obtenido en el mismo análisis (ver su cálculo más adelante), f el número de grados de libertad, en este caso, $N - K$, $r_{\alpha}(p, f)$ para $p = 2, 3, \dots, k$, el valor leído en la tabla de rangos significativos de Duncan y

$$n_H = n \quad (\text{diseño balanceado})$$

$$n_H = \frac{k}{\sum_{i=1}^k \frac{1}{n_i}} \quad (\text{diseño desbalanceado})$$

Para realizar la prueba de significancia de alguna diferencia de promedios, que equivalga a un rango de p promedios, se compara dicha diferencia con el valor R_p del rango mínimo significativo correspondiente, y si la diferencia es mayor que R_p se concluye que la pareja de medias en cuestión es significativamente diferente, repitiéndose el proceso hasta que las $k(k-1)/2$ parejas de promedios se hayan probado. Como ejemplo, para los cuatro promedios que se han manejado, las pruebas se efectuarían considerando que

$$\bar{Y}_3 - \bar{Y}_1 \quad \text{se debe comparar con } R_4$$

$$\bar{Y}_3 - \bar{Y}_4 \quad \text{se debe comparar con } R_3$$

$$\bar{Y}_3 - \bar{Y}_2 \quad \text{se debe comparar con } R_2$$

$$\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1 \quad \text{se debe comparar con } R_3$$

$$\bar{Y}_2 - \bar{Y}_4 \quad \text{se debe comparar con } R_2$$

$$\bar{Y}_4 - \bar{Y}_1 \quad \text{se debe comparar con } R_2$$

Ejemplo, se tiene el siguiente conjunto de datos distribuidos de la siguiente manera

	Observaciones			Y_1		
	A	24	19	22	65	
Categorías	B	24	25	21	70	$\rightarrow n = 3$ $\downarrow k = 3$
	C	11	14	17	42	

Los promedios ordenados son

$$\bar{Y}_3 = \frac{42}{3} = 14.00, \bar{Y}_1 = \frac{65}{3} = 21.67, \bar{Y}_2 = \frac{70}{3} = 23.33$$

y los grupos de promedios quedan

$$\bar{Y}_3 = 14$$

$$\bar{Y}_1 = 21.67$$

Grupo 1

$$\bar{Y}_2 = 23.33$$

$$\bar{Y}_3 = 14$$

Grupo 2

$$\bar{Y}_1 = 21.67$$

Entonces, las diferencias entre promedios previstos para cada uno de los grupos son

Grupo 1

$$\bar{Y}_2 - \bar{Y}_3 = 23.33 - 14.00 = 9.33 \quad (\text{Rango para 3 promedios})$$

$$\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1 = 23.33 - 21.67 = 1.66 \quad (\text{Rango para 2 promedios})$$

Grupo 2

$$\bar{Y}_1 - \bar{Y}_3 = 21.67 - 14.00 = 7.67 \quad (\text{Rango para 2 promedios})$$

Puesto que se requieren rangos mínimos significativos para dos y tres promedios, siendo $\alpha = 1\%$ y $MS_W = 6.55$, con $f = 6$ grados de libertad, los valores de $r_{\alpha}(p, f)$ para p igual con 2 y 3 resultan

$$r_{0.01}(2, 6) = 5.24$$

$$r_{0.01}(3, 6) = 5.51$$

Por lo tanto, con $n = 3$,

$$R_2 = r_{0.01}(2, 6) \sqrt{\frac{MS_W}{n}} = 5.24 (1.478) = 7.74$$

$$R_3 = r_{0.01}(3, 6) \sqrt{\frac{MS_W}{n}} = 5.51 (1.478) = 8.14$$

y las comparaciones finales resultan

$$\bar{Y}_2 - \bar{Y}_3 = 9.33 > R_3 = 8.14 \quad (\text{Rechazo})$$

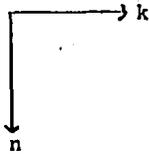
$$\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1 = 1.66 < R_2 = 7.74 \quad (\text{Aceptación})$$

$$\bar{Y}_1 - \bar{Y}_3 = 7.67 < R_2 = 7.74 \quad (\text{Aceptación con duda})$$

Cálculo del valor medio cuadrático del error obtenido (MS_w)

Si se tiene un arreglo de datos de la siguiente manera

CATEGORIAS			
A	B	C	...
X11	X21	X31	
X12	X22	X32	
X13	X23	X33	
X14	X24	X34	
...	
T1+	T2+	T3+	



← Suma de los valores individuales de cada categoría.

$$MS_w = \frac{\sum \sum X_{1j}^2 - \sum \frac{T_1^2}{n_1}}{N - k}$$

donde X_{1j} = valor individual o sea, representa cada observación

n_1 = tamaño de muestra de cada categoría

$N - k$ = grados de libertad

$N = \sum n_1$ (suma de todas las observaciones de todas las categorías)

k = número de categorías

En el ejemplo presentado anteriormente se tiene

$$MS_w = \frac{24^2 + 24^2 + 11^2 + 19^2 + 25^2 + 14^2 + 22^2 + 21^2 + 17^2}{9 - 3}$$

$$= \frac{\left(\frac{65^2}{3} + \frac{70^2}{3} + \frac{42^2}{3}\right)}{9 - 3} = \frac{39.33}{6} = 6.55$$

de esta manera $\sqrt{\frac{MS_w}{n}} = \sqrt{\frac{6.55}{3}} = 1.478$

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- ADAMCHITZ, R.F. (1979). A model for the reversible washout of sulfur dioxide, ammonia and carbon dioxide from a polluted atmosphere and the production of sulfates in raindrops. - Atmospheric Environment. 13, 105-121.
- BAEZ F., A., PADILLA G., H. y GONZALEZ G., O. (1986). Acid rain over Mexico City Valley and surrounding rural areas. Geofísica Internacional. 25-2, 315-326.
- DIXON, J.W. y MASSEY, J.F. Introduction to statistical analysis. Ed. International Student Edition. McGraw Hill Inc. 3ra. - Edición. 156-161, 308-310.
- GALLOWAY, J.N. y LIRENS, C.E. (1978). The collection of precipitation for chemical analysis. Tellus. 30, 71-82.
- GATZ, D.F., SELMAN, R.F., LANGS, R.K. y HOLTZMAN, R.B. (1971). An automatic sequential rain sampler. Journal of Applied Meteorology. 10, 341-344.
- GRANAT, L. (1972). On the relation between pH and the chemical composition in atmospheric precipitation. Tellus. 24, - - 550-560.
- HALES, J.M. y DANA, M.T. (1979). Precipitation scavenging of urban pollutants by convective storm systems. Journal of Applied Meteorology. 18, 294-316.
- HARTE, J. (1983). An investigation of acid precipitation in Qinghai Province, China. Atmospheric Environment. 17, 403-408.
- HEIKES, B.G. y THOMPSON, A.M. (1981). Nitric acid formation mechanisms in-cloud: gas phase photochemical and/or heterogeneous paths; presented at American Geophysical Union Fall Meeting, San Francisco.
- JUNGE, C.E. y WENDY, R.T. (1958). The concentration of chloride, sodium, potassium, calcium and sulfate in rain water over the United States. Journal of Meteorology. 15, 417-425.

- LAZRUS, A.I., HAAGENSON, P.L., KOK, G.L., HUEBERT, B.J., KREITZBERG, C. W., LIRENS, C.E., MCINNES, V.A., WILSON, W.E. y WINCHES-TER, J.W. (1983). Acidity in air and water in a case of warm frontal precipitation. Atmospheric Environment 17, 581-591.
- LEVINE, S.Z. y SCHWARTZ, S.E. (1982). In-cloud and below-cloud scavenging of nitric acid vapor. Atmospheric Environment. 16, 1725-1734.
- PADILLA G., H. (1985). Determinación del pH de la precipitación pluvial en el Valle de México y zonas circundantes. Principales mecanismos de formación de la lluvia ácida. - Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias Químicas, - U.N.A.M. México, D.F. 51-53.
- FENKETT, S.A., JONES, B.M.R., BRICE, K.A. y EGGLETON, E.J. (1979). - The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidizing sulfur dioxide in cloud and rainwater. Atmospheric Environment. 13, 123-137.
- PETRENCHUK, O.F. y DROZDOVA, V.M. (1966). On the chemical composition of cloud water. Tellus. 28, 280-286.
- PETRENCHUK, G.F. y SELEZNEVA, E.S. (1970). Chemical composition of precipitation in regions of the Soviet Union. Journal of Geophysical Research. 75, 3629-3634.
- PRATT, G.C., COSCIO, M.R. y KRUPA, S.V. (1984). Regional rainfall chemistry in Minnesota and West Central Wisconsin. Atmospheric Environment. 18, 173-182.
- RADKE, L.F., HOBBS, P.V. y ELTGROTH, M.W. (1980). Scavenging of aerosol particles by precipitation. Journal of Applied Meteorology. 19, 715-722.
- RAYNOR, G.S. y McNeil, J.F. (1979). An automatic sequential precipitation sampler. Atmospheric Environment. 13, 149-155.
- SEQUEIRA, R. (1981). Acid rain: some preliminary results from global data analysis. Geophysical Research Letters. 8, 147-150.
- SEQUEIRA, R. (1982). Chemistry of precipitation at high altitudes: inter-relation of acid-base components. Atmospheric Environment. 16, 329-335.
- STENSLAND, G.J. y SEMONIN, R.G. (1982). Another interpretation of the pH trend in the United States. Bulletin American Meteorological Society. 63, 1277-1284.
- SVERDRUP, H.G., JOHNSON, M.W. y FLEMING, R.H. (1946). The oceans. - New York Prentice Hall. Ch. VI.

- YARAKA, S., DARZI, E. y WINCHESTER, J.W. (1980). Short term effect of rainfall on elemental composition and size distribution of aerosols in North Florida. Atmospheric Environment. 14, 1421-1426.
- TURNER, M. y BRUNSDON, G.P. (1978). Solid state event recorder for rainfall measurement. Hydrological Sciences-Bulletin-des Sciences Hydrologiques. 23, 143-149.
- WAYNE W., DANIEL. (1985). Biostatística. Base para el análisis de las ciencias de la salud. Ed. Limusa. 377-381.

TECNICAS DE ANALISIS QUIMICOS

- MÉSZÁROS, E. Background air pollution monitoring. Institute for Atmospheric Physics of the Meteorological Service of - - Hungary. Prepared for the W. M. O. and the United Nations Environment Programme Training Course. Budapest, 1978. 60, 62-64.
- International operations. Handbook for measurement of background atmospheric pollution. Prepared in co-operation with - the United Nations Environment Programme W. M.O. 491. Secretariat of World Meteorological Organisation. Geneva, Switzerland, 1978. Ch. 3.