



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EVALUACIÓN DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO

EN LA MANCHA - VERACRUZ, MÉXICO

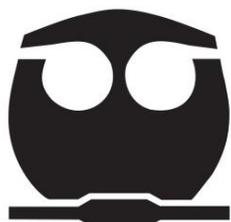
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

CECILIA DEL CARMEN VARGAS CUEVAS



CIUDAD DE MÉXICO

AÑO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: M. en I. María Rafaela Gutiérrez Lara.

Vocal: Dr. José Agustín García Reynoso.

Secretario: Dr. Rodolfo Sosa Echeverría

1er. Suplente: Dra. Evangelina Camacho Frías

2do. Suplente: M. en C. Alejandra Mendoza Campos

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la
Atmósfera- Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DE TESIS

Dr. Rodolfo Sosa Echeverría

Firma

SUPERVISOR TÉCNICO

M. en I. Ana Luisa Alarcón Jiménez

Firma

SUSTENTANTE

Cecilia del Carmen Vargas Cuevas

Firma

Agradecimientos

En memoria del Dr. Humberto Bravo Álvarez (†), Jefe de la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México (SCA-CCA-UNAM), agradezco infinitamente haberme dado la oportunidad de colaborar en su equipo de trabajo, así como por asesorarme y dirigirme durante la elaboración de este trabajo, gracias por la confianza y total apoyo durante la elaboración de este proyecto.

Al Dr. Rodolfo Sosa Echeverría de la SCA-CCA-UNAM, por el apoyo y confianza que me otorgó a lo largo de la elaboración de este trabajo. Agradezco el tiempo que me brindó en la asesoría de esta tesis, así como por la revisión, sugerencias y observaciones para hacer de este un mejor proyecto.

Al Biol. Pablo Sánchez Álvarez de la SCA-CCA-UNAM, por la revisión y sugerencias para este trabajo, así como el apoyo durante la elaboración del mismo.

A la M. en I. Ana Luisa Alarcón Jiménez, responsable del laboratorio de la SCA-CCA-UNAM, infinitas gracias por ser supervisor técnico de este trabajo, por dirigirme, por el apoyo incondicional, por compartir conmigo tus conocimientos, por las sugerencias y observaciones para hacer de este un mejor proyecto, por el tiempo que me regalaste para la revisión del mismo, por la información proporcionada para elaborarlo, así como por el análisis fisicoquímico de las muestras de depósito húmedo por cromatografía iónica. ¡Infinitas gracias!

A la Q. María del Carmen Torres Barrera de la SCA-CCA-UNAM, por el tiempo brindado en la revisión de esta tesis, por el apoyo brindado a lo largo de este proyecto, por el análisis fisicoquímico de las muestras de depósito húmedo por cromatografía iónica, por las observaciones y sugerencias para hacer de este, un mejor proyecto.

Al Dr. Elías Granados Hernández de la SCA-CCA-UNAM, por el apoyo que me brindaron a lo largo de la elaboración de este proyecto, por el tiempo brindado en la revisión de esta tesis, así como por las observaciones y sugerencias para enriquecer el mismo.

Al Dr. Jorge Alejandro López Portillo Guzmán del Departamento de Ecología Funcional del Instituto de Ecología (INECOL), por su apoyo para la instalación y operación del equipo de muestreo de depósito atmosférico en la estación La Mancha en el estado de Veracruz.

Al Sr. Enrique López Barradas, responsable de la estación La Mancha en el estado de Veracruz, del Instituto de Ecología, agradezco el apoyo brindado en el muestreo y cuidado del equipo de depósito atmosférico.

Al Programa de Apoyo para Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM. Por el apoyo proporcionado en el proyecto denominado *“Aplicación del diagnóstico de la caracterización de la deposición ácida en la zona costera del Golfo de México, para la evaluación de sus efectos y estrategias de control”* (IN109711) y *“Evaluación de la deposición atmosférica húmeda y seca en la zona metropolitana de la Ciudad de México y en la costa del Golfo de México para la prevención del deterioro ambiental significativo”* (IN116215). Así mismo, por el apoyo al actual proyecto aprobado, *“Establecimiento de la Red Nacional de Depósito Atmosférico”* (IN112318).

A la M. en I. Mónica Antúnez Argüelles y al Dr. Gilberto Fuentes García, por el apoyo incondicional otorgado durante la elaboración de este proyecto, por el tiempo dedicado para la revisión de este documento, así como por las observaciones y sugerencias realizadas para hacer de este un mejor trabajo.

A la Q.F.B. Rocío Bautista Benítez, agradezco el apoyo incondicional durante la elaboración de esta tesis, así como por la capacitación y ayuda proporcionada en la parte de cromatografía iónica.

Dedicatorias

Infinitas gracias a Dios por darme la oportunidad de vivir, cumplir, lograr y disfrutar uno de mis grandes sueños y metas.

A mis padres por darme la vida.

A mi mamá Rosalina, infinitas gracias por ser mi mamá, por ser mi amiga, compañera de grandes batallas. Gracias por siempre impulsarme, por no dejarme caer y por estar siempre ahí para levantarme y alentarme a seguir adelante. Gracias por siempre creer en mí, por el apoyo infinito e incondicional que me has dado durante todos estos años de vida, y especialmente para lograr y cumplir esta meta, nuestra meta, ¡lo logramos!. Gracias por enseñarme a ser perseverante y fuerte. Este gran logro sin duda alguna es totalmente dedicado a ti... Te amo mucho.

A mi papá Jorge, gracias por ser mi Papá, y porque en todos estos años me has apoyado de una manera incondicional, gracias por todos los momentos buenos, malos y por siempre creer en mí. Te quiero mucho.

A mi hermano Jorge, gracias por tu apoyo infinito, por entender los días buenos, malos y por siempre apoyarme. Por creer en mí y porque sé que siempre me apoyarás y estarás ahí. Sabes que te quiero mucho y que nunca te voy a dejar, estaremos siempre en las buenas y en las malas como hasta ahora. Este gran logro, es para ti.

A Waldo, gracias por tu amor infinito, cariño, comprensión, por siempre estuviste ahí, siempre recibirme con muchos besos y con ese amor incondicional que solo tú me supiste dar, por entender mis ausencias, porque estuviste en las buenas y en las malas y porque sé que siempre me amarás tanto como yo a ti.

A Jonathan, amor gracias por apoyarme en este proceso final de mi carrera. Gracias por creer en mí, por apoyarme siempre de una manera incondicional, por estar en los momentos buenos y hacerlos únicos, por alentarme a seguir adelante en los días malos, por esos días de lágrimas derramadas ayudarme a entender que todo vale la pena y tiene sentido, por amarme tanto como yo a usted, por caminar junto a mí. Lo amo mucho.

A mi abuela Ernestina, gracias por ser más que una abuela, por ser mi mamá, gracias por tu apoyo y por todos los años vividos. Me hubiera gustado que estuvieras conmigo, pero sé que donde quiera que te encuentres, estarías muy orgullosa de mí. Te quiero mucho.

A mis compañeros y amigos de la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, que aligeraron e hicieron más amena mi estancia y el trabajo de esta tesis: Ana Luisa Alarcón, Rocío Bautista, Mónica Antúnez, Ricardo Nazario, Jairo Vázquez, Candi Domínguez, Leydi Tamí, Anakaren Puentes, Diana Castellanos, Gilberto Fuentes, Veronica Nequíz, Gabriela Salgado, Katina Ortega, Roberto Yáñez, Eduardo Zamora, Ana González, Mariana Moreno, Veronica Diego.

A mis amigos y compañeros de la Facultad de Química, gracias por todos los momentos vividos durante este proceso, por hacer divertida mi estancia y por las grandes amistades con las que cuento: Diana Terrazas, Emilio Serrano, Lida Solorzano, Abigail Peralta, Xochitl Rivera, Raúl Coló, Patricia Carmona, Guillermo Juárez, Ricardo Gutiérrez, Martha Nuñez, Rafael Márquez.

A Ramón, gracias por tantos años de amistad, por siempre creer en mí y siempre apoyarme a lo largo de este viaje.

Gracias a todas y cada una de las personas que conocí durante mi carrera profesional, por creer en mí y por su apoyo incondicional, pero sobre todo a las que no lo hicieron, me enseñaron a ser perseverante, fuerte y tener el coraje para cumplir esta gran meta.

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	4
ÍNDICE DE TABLAS.....	7
ABREVIATURAS	8
Resumen.....	10
Capítulo 1. Introducción	12
META.....	14
OBJETIVOS.....	14
Capítulo 2. Antecedentes.....	15
2.1 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.....	15
2.1.2 FUENTES DE CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.	16
2.2 DEPÓSITO ATMOSFÉRICO.....	18
2.2.1 FORMACIÓN DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO.....	18
2.2.2 PRECURSORES DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO.....	20
2.2.3 PROCESO DE REMOCIÓN ATMOSFÉRICA.....	22
2.2.4 DEPÓSITO HÚMEDO.....	22
2.2.5 DEPÓSITO SECO.	26
2.2.6 EFECTOS DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO ÁCIDO.	27
Capítulo 3. Zona de Estudio	29
3.1 DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO.....	29
3.1.1 EL MORRO DE LA MANCHA.	29
3.1.2 CENTRO DE INVESTIGACIONES COSTERAS LA MANCHA, (CICOLMA).	30
Capítulo 4. Metodología	34
4.1 PROTOCOLO DE MUESTREO DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO.	34
4.1.1 PROGRAMA DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD Y CONTROL DE CALIDAD (QA/QC).....	34
4.1.2 PREPARACIÓN DE MATERIAL EN EL LABORATORIO DE LA SCA-CCA-UNAM.....	37
4.1.3 MUESTREO DE DEPÓSITO ATMOSFÉRICO.....	37
4.1.4 OBTENCIÓN DE MUESTRAS Y PRESERVACIÓN.	40
4.1.5 CADENA DE CUSTODIA.....	41
4.2 ANÁLISIS DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO.....	42
4.2.1 DEPÓSITO HÚMEDO.....	42
4.2.2 DEPÓSITO SECO.	43
4.2.3 FILTRACIÓN DE MUESTRAS DE DEPÓSITO HÚMEDO.	44
4.2.4 RECUPERACIÓN DEL DEPÓSITO SECO CONTENIDO EN LA CUBETA.....	45
4.2.5 DIGESTIÓN DEL DEPÓSITO SECO.	48

4.2.6 ANÁLISIS QUÍMICO.	50
4.2.7 VALIDACIÓN DE DATOS.	56
4.2.8 CÁLCULO DE VALORES PONDERADOS.	57
4.2.9 CÁLCULO DE DEPÓSITO HÚMEDO.	57
4.2.10 CÁLCULO DE DEPÓSITO SECO.	58
Capítulo 5. Resultados y Discusión	59
5.1 NÚMERO DE MUESTRAS COLECTADAS.	59
5.2 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE DEPÓSITO HÚMEDO.	60
5.2.1 VARIACIÓN DE PRECIPITACIÓN ANUAL.	60
5.2.2 VARIACIÓN DE PRECIPITACIÓN MENSUAL Y ESTACIONAL.	61
5.3 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE DEPÓSITO SECO, Mg/km ²	62
5.3.1 VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE DEPÓSITO SECO ANUAL.	62
5.3.2 VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE DEPÓSITO SECO MENSUAL Y ESTACIONAL.	64
5.4 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO, kg/ha.	65
5.4.1 VARIACIÓN ANUAL.	65
5.4.2 VARIACIÓN MENSUAL Y ESTACIONAL.	66
5.5 DETERMINACIÓN DE pH.	67
5.5.1 VARIACIÓN DE pH ANUAL.	67
5.5.2 VARIACIÓN DE pH MENSUAL Y ESTACIONAL.	69
5.6 DETERMINACIÓN DE CONDUCTIVIDAD.	71
5.6.1 VARIACIÓN DE CONDUCTIVIDAD ANUAL.	71
5.6.2 VARIACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD MENSUAL Y ESTACIONAL.	72
5.7 DETERMINACIÓN DE CATIONES.	75
5.7.1 VARIACIÓN ANUAL DE CATIONES.	75
5.7.2 VARIACIÓN MENSUAL Y ESTACIONAL DE CATIONES.	77
5.7.3 SODIO, (Na ⁺).	80
5.7.4 AMONIO, (NH ₄ ⁺).	82
5.7.5 POTASIO, (K ⁺).	83
5.7.6 MAGNESIO, (Mg ²⁺).	85
5.7.7 CALCIO, (Ca ²⁺).	87
5.8 DETERMINACIÓN DE ANIONES.	90
5.8.1 VARIACIÓN ANUAL DE ANIONES.	90
5.8.2 VARIACIÓN MENSUAL Y ESTACIONAL.	93
5.8.3 CLORURO, (Cl ⁻).	96
5.8.4 NITRATO, (NO ₃ ⁻).	98
5.8.5 SULFATO, (SO ₄ ²⁻).	100
5.9 ANÁLISIS DEL FACTOR DE CORRELACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS IONES DE LAS MUESTRAS DE DEPÓSITO ATMOSFÉRICO.	104
5.10 FACTOR DE NEUTRALIZACIÓN.	107

Capítulo 6. Conclusiones y Recomendaciones	109
6.1 CONCLUSIONES	109
6.2 RECOMENDACIONES	110
Capítulo 7. Bibliografía	112
Anexo I. Cadena de custodia.....	119
I.I. Cadena de custodia para muestras de depósito atmosférico.....	119
I.II Cadena de custodia. Reporte de muestras	120
Anexo II. Curva de calibración para cuantificación de iones inorgánicos.	122
II.I CATIONES	122
II. II ANIONES.....	125
Anexo III. Cromatogramas de muestras analizadas para cationes y aniones.	131
III.I CATIONES	131
III.II ANIONES.....	132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Formación del depósito atmosférico.	19
Figura 3.1 Ubicación del CICOLMA en La Mancha, Veracruz, México.	29
Figura 3.2 Localización del colector automático de depósito atmosférico en el CICOLMA.	30
Figura 3.3 Estación meteorológica automática y colector automático de depósito atmosférico, de la SCA-CCA-UNAM, en el CICOLMA.	31
Figura 3.4 Entorno vegetal y animal en La Mancha – Veracruz, México.	33
Figura 4.1 Protocolo de muestreo de depósito atmosférico.	36
Figura 4.2 Operación del colector automático para el depósito atmosférico.	39
Figura 4.3 Estación meteorológica automática y colector automático marca Aerochem Metrics Inc. Mod.301 para depósito atmosférico en CICOLMA, La Mancha - Veracruz.	39
Figura 4.4. Etiqueta de registro para muestras de depósito húmedo.	40
Figura 4.5. Etiqueta de registro para muestras de depósito seco.	41
Figura 4.6 Diagrama de análisis del depósito húmedo.	42
Figura 4.7 Diagrama de análisis del depósito seco.	43
Figura 4.8 Filtración de muestra de depósito húmedo.	44
Figura 4.9 Potenciómetro utilizado para la medición de pH.	50
Figura 4.10 Conductímetro utilizado para la medición de conductividad.	51
Figura 5.1 Precipitación total anual de los años 2003 al 2015.	61
Figura 5.2 Precipitación promedio mensual de los años 2003 al 2015.	62
Figura 5.3 Cantidad total de depósito seco anual para los años 2003 al 2015.	64
Figura 5.4 Cantidad promedio de depósito seco mensual para los años 2003 al 2015.	65
Figura 5.5 Cantidad total del depósito atmosférico anual (kg/ha), para los años 2003 al 2015.	66
Figura 5.6 Cantidad total del depósito atmosférico mensual (kg/ha), para los años 2003 al 2015.	67
Figura 5.7 pH promedio anual de los años 2003 al 2015.	68
Figura 5.8 pH promedio mensual de los años 2003 al 2015.	70

Figura 5.9 pH promedio anual del depósito atmosférico para el PES y PELL, de los años 2003 al 2015.	71
Figura 5.10 Conductividad promedio anual para los años 2003 al 2015.	72
Figura 5.11 Conductividad promedio mensual para los años 2003 al 2015.	73
Figura 5.12 Conductividad promedio anual para cada periodo estacional de los años 2003 al 2015.	74
Figura 5.13 Concentración total de cationes en el depósito húmedo, para los años 2003 al 2015.	76
Figura 5.14 Concentración total de cationes en el depósito seco, para los años 2003 al 2015.	77
Figura 5.15 Concentración promedio ponderado de cationes del depósito húmedo, para los años 2003 al 2015.	78
Figura 5.16 Concentración promedio de cationes del depósito seco, para los años 2003 al 2013.	79
Figura 5.17 Variación de la cantidad total anual de Na ⁺ (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	80
Figura 5.18 Variación de la cantidad total mensual de Na ⁺ (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	81
Figura 5.19 Variación de la cantidad total de NH ₄ ⁺ (kg/ha), contenido en el depósito húmedo para los años 2003 al 2015.	82
Figura 5.20 Cantidad total mensual de NH ₄ ⁺ (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	83
Figura 5.21 Cantidad total anual de K ⁺ (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	84
Figura 5.22 Cantidad total mensual de K ⁺ (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	85
Figura 5.23 Cantidad total anual de Mg ²⁺ (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	86
Figura 5.24 Cantidad total mensual de Mg ²⁺ (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	87
Figura 5.25 Cantidad total anual de Ca ²⁺ (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	88
Figura 5.26 Cantidad total mensual de Ca ²⁺ (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	89

Figura 5.27 Distribución porcentual de cationes del depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	90
Figura 5.28 Concentración total de aniones en el depósito húmedo, para los años 2003 al 2015.	91
Figura 5.29 Concentración total de aniones en el depósito seco, para los años 2003 al 2015.	92
Figura 5.30 Concentración anual del depósito seco, para F^- , Br^- y PO_4^{3-} para los años 2013 al 2015.	93
Figura 5.31 Concentración promedio de aniones en el depósito húmedo, para los años 2003 al 2015.	94
Figura 5.32 Concentración promedio de aniones (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y HCO_3^-) en el depósito seco, para los años 2003 al 2015.	95
Figura 5.33 Concentración promedio de aniones (F^- , Br^- y PO_4^{3-}) en el depósito seco, para los años 2003 al 2015.	96
Figura 5.34 Cantidad total anual de Cl^- (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	97
Figura 5.35 Cantidad total mensual de Cl^- (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	98
Figura 5.36 Cantidad total anual de NO_3^- (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	99
Figura 5.37 Cantidad total mensual de NO_3^- (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	100
Figura 5.38 Cantidad total anual de SO_4^{2-} (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	101
Figura 5.39 Cantidad total mensual de SO_4^{2-} (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	102
Figura 5.40 Distribución porcentual de aniones del depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	103
Figura 5.41 Factor de neutralización del depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	108

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Fuentes naturales y sus contaminantes.	17
Tabla 2.2 Estudios realizados por la SCA-CCA-UNAM para el depósito húmedo en la zona de la Costa Del Golfo de México.	25
Tabla 4.1 Condiciones cromatográficas experimentales en la determinación de aniones y cationes.	53
Tabla 4.2 Límites de detección y cuantificación de aniones.	55
Tabla 4.3 Límites de detección y cuantificación de cationes.	56
Tabla 5.1 Número de muestras del depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.	59
Tabla 5.2 Porcentaje de muestras de depósito húmedo con pH < 5.6 para los años 2003 al 2015.	69
Tabla 5.3 Factor de correlación de Spearman para el depósito húmedo, para los años 2003 al 2015.	105
Tabla 5.4 Factor de correlación de Spearman para el depósito seco, para los años 2003 al 2015.	106

ABREVIATURAS

Br ⁻	Bromuro
Ca ²⁺	Calcio
CCA	Centro de Ciencias de la Atmósfera
CaCO ₃	Carbonato de calcio
CaSO ₄	Sulfato de calcio
CH ₄	Metano
CI	Cromatografía iónica
CICOLMA	Centro de Investigaciones Costeras La Mancha
Cl ⁻	Cloruro
cm	Centímetro
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
EDTA	Tetraetilendiamina
F ⁻	Fluoruro
FE	Fase Estacionaria
FM	Fase Móvil
H ⁺	Hidronio
HCl	Ácido clorhídrico
HCO ₃ ⁻	Bicarbonato
H ₂ CO ₃	Ácido carbónico
HDPE	High Density Polyethylene
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
INECOL	Instituto de Ecología, A.C.
INECC	Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático
INEM	Inventario Nacional de Emisiones
K ⁺	Potasio
KCl	Cloruro de potasio
K ₂ SO ₄	Sulfato de potasio
km	Kilómetro
L	Litro
LM	La Mancha
mL	Mililitro
Mg	Mega gramo
Mg ²⁺	Magnesio
MgSO ₄	Sulfato de magnesio
µm	Micrómetro
Mpa	Megapascal
µS	Microsiemens
msnm	Metros sobre el nivel del mar
Na ⁺	Sodio
NaCl	Cloruro de sodio
NH ₄ ⁺	Amonio

NH ₄ NO ₃	Nitrato de amonio
NIST	National Institute of Standards and Technology
NO _x	Óxidos de nitrógeno
NO ₃ ⁻	Nitrato
O ₃	Ozono
PES	Periodo Estacional de Secas
PELL	Periodo Estacional de Lluvias
Pf	Peso final
pH	Potencial de Hidrógeno
Pi	Peso inicial
PM 2.5	Particulate Matter, con diámetro menor a 2.5 µm
PM 10	Particulate Matter, con diámetro menor a 10 µm
PO ₄ ³⁻	Fosfato
QA	Quality Assurance
QC	Quality Control
RAMSAR	Convención sobre los humedales, (Ramsar, Irán – 1971)
SCA	Sección de Contaminación Ambiental
SO _x	Óxidos de azufre
SO ₂	Dióxido de azufre
SO ₄ ²⁻	Sulfato
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
US-EPA	United States - Environmental Protection Agency
US-NADP	United States - National Atmospheric Deposition Program
WMO	World Meteorological Organization

Resumen

Desde el año 2002, la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM (SCA-CCA-UNAM), ha evaluado el depósito húmedo en varios sitios de la Costa del Golfo de México (Zona Arqueológica de El Tajín, Fortaleza de San Juan de Ulúa, Universidad Veracruzana – Campus Mocambo y en el Centro de Investigaciones Costeras La Mancha), encontrándose la presencia del fenómeno de lluvia ácida, así como su efecto en: materiales de construcción de monumentos históricos en zonas arqueológicas y ecosistemas acuáticos.

De las estaciones localizadas en la Costa del Golfo de México, destaca la estación que se localiza en el Morro de La Mancha, ubicada en el Centro de Investigaciones Costeras La Mancha (CICOLMA) del Instituto de Ecología, A.C. (INECOL) en el Estado de Veracruz, la cual se ha mantenido en operación desde el año 2002 a la fecha.

Dichos estudios se habían limitado a la caracterización del depósito húmedo, sin considerar que el depósito seco también es un indicador importante en la calidad del aire, del cual en nuestro país se carece de información referente al análisis de la fracción de partículas sedimentables, es por ello que la meta de este trabajo fue evaluar la composición química y su interrelación del depósito atmosférico (húmedo y seco), durante un periodo de 13 años (2003-2015), permitiendo identificar un efecto sinérgico entre ambos depósitos.

La metodología de muestreo y análisis que se utilizó, corresponde a la señalada por la Agencia de Protección Ambiental (US-EPA) y el Programa Nacional de Depósito Atmosférico (US-NADP), ambos de los Estados Unidos. Dicha metodología consistió en el uso de un colector automático de marca Aerochem Metrics, Inc., Modelo 301 que permite muestrear el depósito húmedo y el depósito seco por separado.

Para caracterizar el depósito húmedo y seco, se realizaron las determinaciones analíticas de pH, conductividad eléctrica, alcalinidad (HCO_3^-) y especiación iónica: sodio (Na^+), amonio (NH_4^+), potasio (K^+), magnesio (Mg^{2+}), calcio (Ca^{2+}), fluoruro (F^-), bromuro (Br^-), cloruro (Cl^-), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}), esta última especiación se determinó por la técnica de cromatografía de intercambio iónico (CI).

La evaluación de los resultados obtenidos del depósito atmosférico, se realizó mostrando la variación anual y estacional de los parámetros como: cantidad de depósito húmedo, cantidad de depósito seco, pH, conductividad y concentración de iones. Los datos se clasificaron en dos periodos; “Periodo Estacional de Secas, PES” presentándose en los meses de noviembre a mayo y “Periodo Estacional de Lluvias, PELL” en los meses de junio a octubre, esto con la finalidad comparar ambos periodos y observar su variación.

En lo que se refiere a los resultados, se determinó que, durante el periodo de estudio para el depósito húmedo, la precipitación promedio anual fue de 1,137.96 mm pluviómetro, destacando el año 2005 con 1,660.69 mm pluviómetro; para la fracción de partículas sedimentables, se depositó un promedio de 16.09 $\text{Mg}/\text{km}^2/\text{año}$, destacando los años 2013 con 21.64 $\text{Mg}/\text{km}^2/\text{año}$ y 2005 21.49 $\text{Mg}/\text{km}^2/\text{año}$ respectivamente.

Los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados al depósito atmosférico muestran que, para el depósito húmedo el 71.06 % de los eventos presentaron valores de pH < 5.6, por lo que existe la presencia de lluvia ácida en la región de estudio, cuyo valor más bajo, se presentó en el año 2007 con 4.78 unidades. Para la fracción sedimentable del depósito seco, los valores de pH fueron alcalinos, con un promedio de 7.34 unidades. Con la intención de observar un factor de neutralización, se relacionó la acidez proveniente del depósito atmosférico húmedo con el depósito atmosférico seco, siendo este último capaz de neutralizar la acidez proveniente del depósito húmedo, únicamente en cuatro años (2003, 2011, 2013, 2015), de los 13 años de estudio.

La abundancia relativa de los cationes en el depósito húmedo fue: Na^+ (12.45 kg/ha/año) > Ca^{2+} (3.10 kg/ha/año) > K^+ (2.29 kg/ha/año) > Mg^{2+} (1.79 kg/ha/año) > NH_4^+ (1.74 kg/ha/año), mientras que, para la fracción sedimentable del depósito seco fue: Na^+ (22.18 kg/ha/año) > Ca^{2+} (5.47 kg/ha/año) > K^+ (3.31 kg/ha/año) > Mg^{2+} (1.93 kg/ha/año). Por otro lado, la abundancia de los aniones para el depósito húmedo fue: Cl^- (22.24 kg/ha/año) > SO_4^{2-} (12.31 kg/ha/año) > NO_3^- (5.83 kg/ha/año); mientras que para el depósito seco se obtuvo: Cl^- (39.19 kg/ha/año) > SO_4^{2-} 11.31 (kg/ha/año) > NO_3^- (3.05 kg/ha/año), así mismo en dicho depósito se encontró en mínima proporción la presencia de iones, como: HCO_3^- (1.79 kg/ha/año), PO_4^{3-} (0.55 kg/ha/año), Br^- (0.04 kg/ha/año), F^- (0.03 kg/ha/año).

La correlación de Spearman indicó las siguientes asociaciones iónicas para el depósito húmedo: NaCl, NH_4NO_3 , MgSO_4 , KCl y CaSO_4 , mientras que para el depósito seco: NaCl, MgSO_4 , K_2SO_4 , y CaSO_4 . De acuerdo a la información bibliográfica consultada, sus posibles orígenes, son: marino, agrícola, quema de combustibles y mineral.

En este trabajo se concluye que durante el periodo de estudio que abarcó del 2003 al 2015 se tuvo depósito atmosférico húmedo ácido "lluvia ácida", en donde las partículas sedimentables del depósito seco no están siendo lo suficientemente capaces de neutralizar la acidez del depósito húmedo.

Finalmente, a través de este estudio se proponen medidas de prevención, minimización y control de precursores de lluvia ácida, las cuales de aplicarse podrían mitigar el problema que se presenta en el sitio de muestreo, y con ello reducir el impacto, específicamente en el manglar de la laguna de La Mancha.

Capítulo 1. Introducción

En las últimas décadas, la contaminación atmosférica es un problema a nivel mundial, esto debido al aumento de la actividad antropogénica. Por lo que, en nuestro país, una de las preocupaciones, ha sido determinar los efectos provocados por la misma; encontrándose daño en la salud de la población, ecosistemas, materiales constituyentes de monumentos arqueológicos, suelos, entre otros.

Tal es el caso del depósito atmosférico, el cual se define como el mecanismo por el cual los gases y partículas provenientes de fuentes naturales o fuentes antropogénicas, se depositan en una superficie. En zonas donde el clima es seco o carece de algún evento de precipitación meteorológica, los gases y partículas son depositados por la fuerza de gravedad al suelo y cuerpos de agua, esto se le conoce como depósito seco; y si se deposita por acción de algún tipo de precipitación meteorológica (lluvia, niebla, nieve o granizo) se denomina depósito húmedo.

La importancia de evaluar el depósito húmedo consiste en que puede detectarse la presencia de lluvia ácida. Cuando el depósito húmedo tiene un $\text{pH} < 5.60$ (EPA, 2014), se ha denominado lluvia ácida o depósito ácido, el cual se origina por la reacción de sus precursores atmosféricos: óxidos de nitrógeno (NO_x) y dióxido de azufre (SO_2), con la humedad de la atmósfera, participando en estas reacciones, los radicales libres formados por la influencia de la temperatura y la radiación solar, dando lugar a la formación de ácidos fuertes: ácido nítrico (HNO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) respectivamente, los cuales hacen descender el pH de la lluvia natural a valores menores de 5.60 unidades.

Actualmente el depósito húmedo ha sido ampliamente investigado y documentado, ya que representa un problema potencial, afectando de manera directa a ecosistemas, materiales de construcción de zonas arqueológicas, etc.

En cambio, la investigación sobre la fracción sedimentable del depósito seco es escasa y limitada, siendo que tiene efectos importantes sobre los ecosistemas terrestres y marinos, ya que puede neutralizar o incrementar la acidez del depósito húmedo, además de ser un riesgo potencial para la salud, pues las partículas se introducen al sistema respiratorio o circulatorio, según sea su tamaño.

En los últimos años, las preocupaciones internacionales sobre la calidad del aire se han ido incrementado, específicamente en el área de caracterización de partículas atmosféricas sedimentables, que son partículas que se depositan por fuerza de gravedad. El diámetro de estas partículas va de los 10 μm hasta los 500 μm .

Por lo tanto, el depósito de partículas sedimentables tiene un significado importante como indicador de la calidad del medio ambiente. Las cuales tienen una composición mineral y química compleja, porque se derivan de diferentes fuentes y procesos. El depósito de partículas sedimentables tiene efectos generalizados e importantes sobre los ecosistemas terrestres y marinos. Por lo tanto, los estudios sobre fuentes de emisión y composición, son necesarios para la evaluación del riesgo a la calidad de la atmósfera, la ecología y la salud humana (Zhao et al., 2010).

De acuerdo al Inventario Nacional de Emisiones (INEM, 2006), el Estado de Veracruz, ocupa el quinto lugar en emisiones de SO_2 (167,448.54 ton/año) y el primer lugar en emisiones de NO_x (403,276.65 ton/año) a nivel nacional, por ello se ha elegido a esta entidad federativa para realizar el presente estudio. Además, dichas emisiones son producto de la actividad industrial del Estado de Veracruz, entre las que destacan la industria petrolera, ganadera, agrícola, centrales termoeléctricas, ingenios azucareros, que emiten diariamente contaminantes a la atmósfera.

Es por ello, que el propósito de este proyecto fue evaluar el depósito atmosférico, en las instalaciones del Centro de Investigaciones Costeras La Mancha (CICOLMA), el cual está a cargo del Instituto de Ecología A.C. ambos ubicados en el Estado de Veracruz. El CICOLMA fue elegido como sitio de estudio para el desarrollo del proyecto, ya que cuenta con la infraestructura adecuada, además de datos representativos y válidos del periodo de estudio.

META

Evaluar el depósito atmosférico (húmedo y seco) durante un periodo de 13 años (2003-2015), en la región de La Mancha – Veracruz, México.

OBJETIVOS

1. Caracterizar el depósito atmosférico en la zona de estudio, a través de la cuantificación de los principales iones inorgánicos (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Br^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), así como la medición de pH, conductividad y alcalinidad.
2. Aplicar el aseguramiento de control de calidad de los datos obtenidos del depósito atmosférico.
3. Evaluar la variación temporal (anual y estacional), de la concentración de los iones solubles presentes en las muestras de depósito atmosférico.
4. Evaluar la variación temporal (anual y estacional), del depósito húmedo y depósito seco, (kg/ha).
5. Calcular el factor de neutralización del depósito seco, para determinar la existencia de especies suficientes para neutralizar la acidez del depósito húmedo.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.

La contaminación atmosférica puede definirse como “la presencia de materia o energía en cualquiera de sus estados físicos y formas, que, en concentraciones suficientemente altas en el aire, dañan a los humanos, animales, vegetación o materiales”, (SEMARNAT, 2006).

Desde sus orígenes, el ser humano ha emitido contaminantes a la atmósfera, pero se incrementó de manera drástica a partir de la Revolución Industrial iniciada en Reino Unido a finales del siglo XVII, en donde el trabajo manual fue remplazado por la introducción de nuevas tecnologías, que empleaban vapor y que hacían posible tener altos niveles de producción; además de estos beneficios, también se incrementó el uso de combustibles, tal como el carbón mineral y el petróleo, indispensables para el funcionamiento de la nueva maquinaria y que al consumirse emitían grandes cantidades de contaminantes a la atmósfera (SEMARNAT, 2006).

Desde entonces el problema de la contaminación atmosférica se ha convertido en una constante preocupación en muchas ciudades industriales de todo el mundo, lo que ha causado problemas de salud a la población. Esto ha obligado a tomar conciencia de la importancia de una atmósfera limpia para el bienestar de la población y del medio ambiente (SEMARNAT, 2006).

2.1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS.

De acuerdo a diversas fuentes, los contaminantes atmosféricos pueden clasificarse por su origen, por su estado físico y por su composición química.

Por su origen, se clasifican en:

- **Contaminantes primarios:** son sustancias emitidas de forma directa a la atmósfera, como resultado de un proceso natural o antropogénico, y generalmente están presentes en la misma forma como fueron emitidos, (Bravo, 1987), ejemplo de ello son los contaminantes criterio considerados

por el Inventario Nacional de Emisiones de México (INEM) de 1999, son: monóxido de carbono (CO), óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), y partículas suspendidas (PM_{2.5}/ PM₁₀).

- **Contaminantes secundarios:** son originados a partir de los contaminantes primarios mediante transformaciones físicas y químicas que tienen lugar en la atmósfera, por ejemplo, el ozono (O₃), oxidantes fotoquímicos, sulfatos (SO₄²⁻), nitratos (NO₃⁻) y otros.

Por su estado físico, estos se pueden encontrar como gases y partículas. Los gases una vez emitidos no tienden a depositarse, sino que permanecen en la atmósfera. Las partículas pueden ser aerosoles (líquidas o sólidas), incluyen polvo, humo, cenizas. Varía su comportamiento según su tamaño, las partículas de mayor diámetro tienden a depositarse por efecto de la gravedad por lo que es fácil encontrarlas cerca de la fuente de emisión, las de tamaño mediano se alejan más y se depositan a cierta distancia de la fuente, mientras que las partículas más pequeñas tienen un comportamiento casi igual al de un gas, es decir, que se mantienen suspendidas y pueden ser transportadas a distancias mayores en comparación con los tamaños antes mencionados, (Solís y López, 2003).

Por su composición química, abarcan dos grupos, los contaminantes orgánicos y contaminantes inorgánicos; los contaminantes orgánicos de manera muy general se dice que son aquellos que contienen carbono e hidrógeno y que además pueden contener otros elementos ejemplo de estos están los hidrocarburos clorados y los alcoholes; los inorgánicos incluyen los compuestos simples del carbono como lo son el CO, el CO₂, metales contenidos en partículas, SO_x, NO_x etc., (Solís y López, 2003).

2.1.2 FUENTES DE CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.

Los contaminantes presentes en la atmósfera proceden de dos tipos de fuentes de emisión principales:

- a. **Fuentes naturales:** son procesos propios de la naturaleza, tales como: erupciones volcánicas, incendios forestales, erosión de suelos, océanos,

vegetación en descomposición, partículas de carácter biológico (polen, bacterias, virus), etc.

Las fuentes naturales de contaminación del aire son muy diversas e importantes y se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Fuentes naturales y sus contaminantes.

Fuentes Naturales	Contaminante Emitido
Erupciones volcánicas	Partículas, SO ₂ , H ₂ S, CH ₄
Incendios forestales	Cenizas, CO, CO ₂ , NO _x
Erosión de suelos y rocas	Partículas
Océanos	Aerosoles
Vegetación en descomposición	Hidrocarburos
Tormentas de arena	Partículas

b. Fuentes antropogénicas: son debidas a la actividad humana, originándose emisiones por combustión de combustibles fósiles, procesos industriales, tratamiento y eliminación de residuos, etc., (Valenciana, 2015)

Este tipo de fuentes se pueden clasificar como:

- **Fuentes móviles.** - pertenece a las emisiones por operación de los vehículos automotores que circulan por carreteras, calles pavimentadas, incluidos automóviles particulares, motocicletas, taxis, microbuses y camiones de carga pesada, que utilizan diésel o gas, (INEM, 2006).
- **Fuentes puntuales o fijas.** – cualquier instalación ubicada en un solo sitio con el propósito de ejecutar operaciones o procesos industriales, comerciales, de servicios o actividades que generen o puedan generar emisiones contaminantes a la atmósfera, (PROFEPA , 2014).
- **Fuentes de área.** – son todos aquellos establecimientos comerciales, industriales, habitacionales o lugares donde se desarrollan actividades, que de manera individual emiten cantidades relativamente pequeñas de

contaminantes y que por su tamaño no llegan a considerarse como fuentes puntuales, pero que en conjunto sus emisiones representan un aporte considerable de contaminantes a la atmósfera, (INEM, 2006).

2.2 DEPÓSITO ATMOSFÉRICO.

2.2.1 FORMACIÓN DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO.

El depósito atmosférico es el proceso mediante el cual los gases y partículas presentes en la atmósfera se depositan en una superficie. Estos gases y partículas pueden provenir de fuentes naturales y de fuentes antropogénicas, (NADP, 1999).

Dichas partículas, también conocidas como partículas suspendidas, aeropartículas, material particulado (PM) —del inglés *particulate matter*— y aerosoles, que son algunos de los términos utilizados para nombrar una mezcla de compuestos microscópicos o muy pequeños en estado sólido o líquido suspendidos en la atmósfera (INECC, 2017) con un diámetro que oscila entre 0.0002 y 500 µm. Por ejemplo:

- **Polvos.** Son partículas sólidas, de forma irregular que proceden de diferentes procesos de disgregación de materiales sólidos (trituration o pulverización), (Orozco et al., 2003). Se mantienen en suspensión temporal en el aire.
- **Humo.** Son partículas sólidas finas arrastradas por los gases, que resultan de la combustión incompleta de materiales, como carbón, madera y tabaco.
- **Bruma.** Son pequeñas gotas de líquido, originadas por condensación de vapores o por dispersión de agua.
- **Ceniza fina.** Son partículas finas, que provienen de la combustión de combustibles fósiles ricos en ceniza. Entre sus componentes predominantes se encuentran sustancias inorgánicas de metales, óxidos de silicio, aluminio, fierro, calcio, así como carbono elemental (hollín, negro de humo), (Manahan, 2007).
- **Niebla.** Son gotas pequeñas que se forman por condensación de un vapor,

dispersión de un líquido o como producto de reacciones químicas.

- **Aerosoles.** Son una dispersión en el aire de partículas microscópicas líquidas o sólidas.

Todas las partículas y gases presentes en la atmósfera, acaban depositándose en la corteza terrestre, y puede ser de dos tipos, húmedo o seco. Si estos son depositados al suelo y aguas superficiales por acción del viento o por fuerza de gravedad se denomina depósito seco; y si se deposita por acción de algún tipo de precipitación meteorológica (lluvia, niebla, nieve o granizo) se denomina depósito húmedo, (EPA, 2014). Figura 2.1

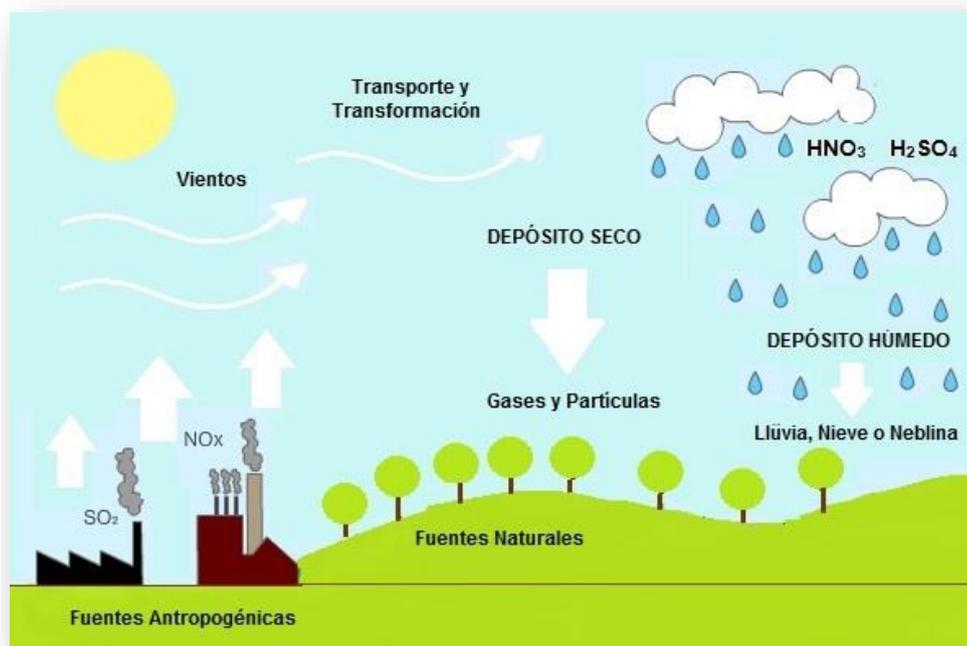


Figura 2.1 Formación del depósito atmosférico.

El depósito atmosférico es ahora reconocido en muchos ámbitos como una causa importante de los problemas de calidad del agua, la acidificación de los ríos y lagos, la contaminación tóxica de los peces, aves y mamíferos que se alimentan de ellos, (EPA, 2014).

2.2.2 PRECURSORES DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO.

Actualmente no sólo en nuestro país sino en todo el mundo se emiten grandes cantidades de contaminantes provenientes del uso de combustibles fósiles y otras actividades industriales. Dentro de los contaminantes emitidos están los SO_x y NO_x , ambos precursores para la formación del depósito atmosférico ácido.

- *Óxidos de Azufre, (SO_x).*

Con el nombre de óxido de azufre se engloba al dióxido de azufre (SO_2) y el trióxido de azufre (SO_3). Estos gases tienen una gran afinidad con el agua y se disuelven fácilmente. En soluciones acuosas, el SO_2 forma ácidos e interactúa con otros gases, partículas en el aire y suelen formar sulfatos y otros productos que pueden ser peligrosos para el hombre y el medio ambiente, (EPA, 2014).

Las especies de azufre que se emiten naturalmente a la atmósfera se deben a actividades biológicas, erupciones volcánicas, erosión de suelos y deposición de aerosoles de áreas marinas y litorales, (Manahan, 2007).

El gas que se emite en mayor cantidad a la atmósfera es el SO_2 , y es un gas a temperatura ambiente, incoloro y de olor fuerte. Dichas emisiones son a causa del empleo de combustibles fósiles (petróleo, carbón, combustóleo, gasolina, diésel, etc.) que contienen cantidades importantes de azufre. También se genera durante los procesos de refinación del petróleo, la producción de ácido sulfúrico y la fundición de minerales, particularmente de zinc, cobre y plomo,

El SO_2 participa en la generación de lluvia ácida y en la formación de partículas, razón por la cual se dedican innumerables esfuerzos para reducir este contaminante.

Los efectos a la salud producto de las emisiones de SO_2 , debido a que es un gas irritante y tóxico, son: en el sistema respiratorio, afectando sobre todo las mucosidades y pulmones provocando ataques de tos, estornudos, opresión en el pecho y falta de aire. Es causante de enfermedades respiratorias como broncoconstricción, bronquitis y traqueítis, también puede causar broncoespasmos en personas sensibles como los asmáticos, agravamiento de enfermedades

respiratorias y cardiovasculares existentes, incluso la muerte. Si bien los efectos señalados dependen en gran medida de la sensibilidad de cada individuo, los grupos de población vulnerables al SO_2 son los niños y adultos mayores, principalmente personas que padecen asma y enfermedades pulmonares.

El SO_2 puede ocasionar problemas sobre los ecosistemas, durante periodos cortos y elevadas concentraciones, pueden originar en las plantas, áreas muertas en las hojas (Orozco et al., 2003), deterioro en los materiales de construcción, como la caliza, mármol y dolomita, formando productos solubles al agua, afectando apariencia, integridad estructural de viviendas, esculturas y monumentos arqueológicos (Manahan, 2007).

- *Óxidos de Nitrógeno, (NO_x).*

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) agrupan al monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2), se presentan como contaminantes importantes del aire.

El NO, es un gas incoloro y tóxico, fácilmente oxidable a NO_2 . Por otro lado, NO_2 es un gas pardo – rojizo, tóxico, irritante (Orozco et al., 2003).

Las fuentes naturales de emisión de NO_x más importantes son: relámpagos, y procesos biológicos como son las bacterias que se encuentran en el suelo al descomponer la materia orgánica (Manahan, 2007). Además de estos fenómenos, el amoníaco puede oxidarse fotoquímicamente dando lugar a los NO_x .

Las fuentes antropogénicas de dicho contaminante son, la quema de combustibles fósiles, ya sea para la generación de energía eléctrica o bien para motores de combustión interna, la agricultura, la gestión de aguas residuales, y los procesos industriales, (EPA, 2014).

Los NO_x son contaminantes peligrosos para la salud, siendo el NO_2 más tóxico, en donde estudios epidemiológicos han revelado que los síntomas de bronquitis en niños asmáticos aumentan en relación con la exposición prolongada al NO_2 así como la disminución del desarrollo de la función pulmonar (OMS, 2017).

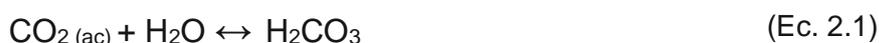
2.2.3 PROCESO DE REMOCIÓN ATMOSFÉRICA.

Una vez formados los precursores del depósito atmosférico, son finalmente removidos de la atmósfera por uno de los siguientes mecanismos:

- a. Depósito húmedo. Transferencia de los contaminantes mediante su absorción en gotas de agua, seguida de su remoción por precipitación.
- b. Depósito seco. Transferencia de contaminantes a la superficie de la tierra, agua o vegetación, esto ocurre cuando no hay precipitación, este término también incluye la absorción de partículas y gases del agua en el suelo y la superficie. (Alarcón, 2012)

2.2.4 DEPÓSITO HÚMEDO.

El fenómeno de depósito húmedo ácido o lluvia ácida fue descubierto por Agnus Smith en Gran Bretaña a mediados del año 1880. Este fenómeno se refiere a la precipitación que es significativamente más ácida que la lluvia “natural”, la cual es algo ácida debido a la presencia del CO₂ atmosférico, el cual forma ácido carbónico (H₂CO₃), (Ec. 2.1).



El agua de lluvia puede considerarse como una disolución de H₂CO₃, el cual tiene el siguiente equilibrio:



Al sumar las ecuaciones químicas (2.1) y (2.2), se tiene:



Esta ecuación nos indica, que una lluvia “limpia”, por naturaleza tendrá cierto grado de acidez. El valor de pH 5.6, resulta al resolver las ecuaciones en términos de concentración y de las constantes de equilibrio de las reacciones involucradas. (Bravo et al., 2005).

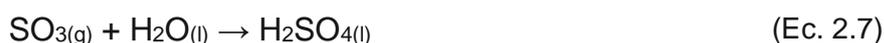
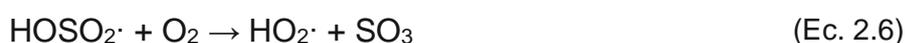
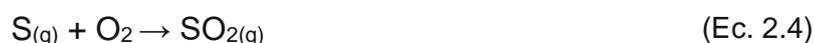
Cuando el pH de la lluvia es menor a 5.6, significa que el contenido de iones hidronio $[H^+]$ incrementa, en muchos casos como consecuencia de reacciones de formación de otros ácidos diferentes a H_2CO_3 . En estas condiciones se habla de una lluvia con características ácidas de origen antropogénico (Bravo et al., 2005). Si los valores de pH de la lluvia son superiores a 5.6, se puede considerar la incorporación de depósito seco y la disolución de partículas con características alcalinas, tales como carbonatos (Alarcón, 2012).

La US-NADP y la US-EPA, definen el término de lluvia ácida, como aquella precipitación que presenta un $pH < 5.6$.

- *2.2.4.1 Mecanismo de Formación de la Lluvia Ácida.*

Los gases precursores de la lluvia ácida SO_2 y NO_x , después de ser emitidos a la atmósfera, reaccionan por oxidación con la humedad de la atmósfera, dando lugar a la formación de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3).

Formación de H_2SO_4 : El azufre gaseoso, producto de la combustión, se oxida a dióxido de azufre (SO_2), aunado a este producto, se puede sumar la emisión de SO_2 de las industrias, que nuevamente en fase gaseosa es oxidado por un radical libre hidroxilo y por el oxígeno, formando el trióxido de azufre (SO_3), que en presencia de agua o humedad producen H_2SO_4 . (Antúnez, 2013)



Formación de HNO_3 : El NO_x a altas temperaturas y en presencia de oxígeno, condiciones similares a las de los motores industriales o vehiculares, se oxida a óxido nítrico (NO) que a su vez es oxidado en la atmósfera a (NO) a dióxido de nitrógeno (NO_2), el cual, en presencia de agua de la atmósfera, reacciona y da origen al HNO_3 . (Antúnez, 2013)



Tales reacciones pueden tomar horas o incluso días en llevarse a cabo y sean depositados en la superficie del suelo, la deposición ácida ocurre en zonas lejanas de su fuente de emisión. (García, 2016)

- *2.2.4.2 Procesos de Formación de la Lluvia Ácida.*

La interacción de los precursores con la humedad de la atmósfera, puede darse por arrastre “rain out” y lavado “wash out”.

- **Arrastre “Rain Out”.**

Este proceso se da al interior de las nubes, las cuales son alimentadas por las corrientes ascendentes que se saturan de vapor de agua y condensan. Dentro de las corrientes ascendentes también se forman compuestos ácidos que actúan como núcleos de condensación durante la formación de las nubes, (Hutchinson, 1980).

Una vez que se han formado las nubes, los precursores pueden viajar varios kilómetros desde su lugar de formación y a través de mecanismos de coalescencia e impactación, precipitar como depósito húmedo (lluvia, granizo, niebla, etc.) lejos de donde fueron emitidos, (Lee et al., 2000).

- **Lavado “Wash Out”.**

Es el mecanismo mediante el cual los compuestos ácidos se incorporan por absorción a las gotas de lluvia, durante su caída desde las nubes hasta el suelo, (Hutchinson, 1980).

Conforme se va evaporando el agua de lluvia, el aire de la atmósfera alcanza una humedad del 100%, se genera un proceso de condensación, se forman gotas y precipitan. Si por debajo de las nubes hay presencia de SO_x y NO_x , estos compuestos se incorporan por absorción a las gotas de lluvia, durante su caída desde las nubes hasta el suelo, mecanismo por el cual la lluvia lava la atmósfera que contenía a estos contaminantes.

- *2.2.4.3 Estudios de Depósito Húmedo en la SCA-CCA-UNAM.*

En la SCA-CCA-UNAM, quien fuera dirigida por el Dr. Humberto Bravo Álvarez†, además de ser pionero en el estudio del depósito atmosférico, dirigió y asesoró

diversos estudios de depósito atmosférico. En la Tabla 2.2 se muestran específicamente los estudios realizados en varios sitios de la Costa del Golfo de México.

Tabla 2.2 Estudios realizados por la SCA-CCA-UNAM para el depósito húmedo en la zona de la Costa del Golfo de México

Año	Estudios realizados por la SCA-CCA-UNAM
1990	Parungo, F.N. Clarence, S. Hoyt, H. Bravo A. <i>“The Investigation of Air Quality and Acid Rain over the Gulf of Mexico”</i> . Atmospheric Environment. 24A (1): 109-123.
1999	Soto A. R. <i>“Efecto de la lluvia acida sobre el material constituyente de los monumentos mayas mexicanos”</i> . Tesis de Doctorado en Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería, UNAM., 118 páginas.
2003	Bravo A.H., Soto A.R., Sosa E.R., Sánchez A.P., Alarcón J.A.L., Ruíz J. <i>“Degradación del material pétreo de la zona arqueológica del Tajín, Veracruz, México, por el efecto de la lluvia ácida”</i> . Journal of the Mexican Chemical Society, octubre-diciembre, Vol. 47, Número 004. Sociedad Química de México. Págs. 328-330.
2004	Bravo A.H., Soto A.R., Sosa E.R., Sánchez A.P., Alarcón J.A.L., Ruíz B.J. <i>“Effects of Wet Acidic Deposition on Stony Material at The Tajín Archaeological Site in Veracruz, Mexico”</i> . 97th Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association. Indianapolis, Indiana. June.
2005	Bravo A.H., Sosa E.R., Sánchez A.P., Soto R., Alarcón J.A.L., <i>“Precipitación Ácida en la Costa del Golfo de México”</i> . Pp 535-552. En: Botello. A.V., Rendón J-Osten Von., Gol-Bouchot G. y. <i>Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias</i> . 2da Edición. Universidad Autónoma de Campeche.
	Bravo A.H., Sosa E.R., Sánchez A.P., Alarcón J.A.L., Soto A.R., José Hernández T. <i>“Importance of characterization of building material of heritage pre-hispanic and early spanish monuments and the effects of acid deposition.”</i> 98th Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association. Minneapolis, Minnesota. June.
2006	Bravo A.H., Soto A.R., Sosa E.R., Sánchez A.P., Alarcón J.A.L., Kahl J., Ruíz J. <i>“Effect of acid rain on building material of the El Tajín archaeological zone in Veracruz, Mexico”</i> . Environmental Pollution, 144(2), Págs. 655-660.
	Bravo A.H., Sosa E.R., Kahl J., Sánchez A.P., Alarcón J.A.L., Soto A.R. <i>“Acid Deposition Events during the Autumn of 2003 in a Research Cruise over the Gulf</i>

	<i>of Mexico</i> ". 99th Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association. New Orleans, Louisiana. June
2007	Herrera T.CH. " <i>Evaluación de la deposición húmeda en la Costa del Golfo de México para el periodo 2003-2005</i> ", Tesis de Licenciatura en Química, Facultad de Química, UNAM., 126 páginas.
2009	Marín H.A. " <i>Evaluación, prevención y control de precursores de lluvia ácida en el estado de Veracruz</i> ", Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería, UNAM., 190 páginas.
2012	Río R.R. " <i>Determinación de la capacidad de neutralización en la laguna La Mancha, Veracruz</i> ", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM., 127 páginas.
2013	Cavazos E.G " <i>Lluvia ácida y biodeterioro en la fortaleza de San Juan de Ulúa Veracruz, Veracruz, México, monumento del patrimonio cultura</i> ", Tesis de Maestría en Ciencias Biológicas, Ciencias Biológicas, UNAM., 130 páginas.
	Sosa E.R., H. Bravo A.H., Alarcón J.A.L., Torres B.M.C., Sánchez A.P., Jaimes P.M. " <i>Nine years of wet deposition evaluation in the Coast of the Gulf of Mexico</i> ". 106th Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association. Chicago, Illinois, USA. June.
2014	Sosa E.R., Bravo A.H., Alarcón J.A. L, Torres M.C., Sánchez A.P., Herrera T.CH., " <i>Evaluación de la deposición atmosférica ácida en la costa del Golfo de México</i> ", En: A.V. Botello, J. Rendón Von Osten, J.A. Benítez y G. Gold-Bouchot (eds.). Golfo de México Contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias. UAC, UNAM-ICMYL, CINVESTAV-Unidad Mérida. Págs. 675-692.
	Puentes G.A " <i>Estimación de emisiones de precursores de lluvia ácida en el Estado de Veracruz</i> ", Tesis de Licenciatura en Química Farmacéutico Biológica, Facultad de Química, UNAM. 93 páginas.
2016	Zamora V.E. " <i>Estimación y medición del depósito atmosférico húmedo en la zona de el Tajín, Veracruz, como producto de la operación de una fuente estacionaria</i> ", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. 96 páginas.

2.2.5 DEPÓSITO SECO.

El depósito seco de gases y partículas es la fracción que se deposita durante el clima seco a través de procesos como la sedimentación, impactación y adsorción.

Se adhiere al suelo, edificios, casas, automóviles, y vegetación, originando importantes efectos sobre los mismos.

Sobre las plantas, las partículas al depositarse recubren las hojas y taponean los estomas¹, lo que interfiere en la función clorofílica e impide un desarrollo normal de la planta, deteniendo su crecimiento (Orozco et al., 2003). Sobre los animales y seres humanos, los efectos nocivos que ocasionan las partículas, se derivan de su actuación en el sistema respiratorio, específicamente partículas con diámetro de 10 μm , o menos ($\leq\text{PM}_{10}$), que pueden penetrar y alojarse en el interior profundo de los pulmones. La exposición crónica a las partículas agrava el riesgo de desarrollar cardiopatías y neuropatías, así como cáncer de pulmón (OMS, 2017). Las partículas causan también un efecto óptico importante; partículas en la atmósfera con tamaño de 0.38 μm a 0.70 μm , pueden dispersar la luz y con ello reducir la visibilidad, los gases que afectan la visibilidad en el aire son SO_2 , NO_2 , (García, 2016). Finalmente, los gases y partículas secas depositadas, se pueden “lavar” de estas superficies por las tormentas de lluvia, lo que lleva a un aumento de escorrentía², esto hace que la mezcla resultante sea más ácida (EPA, 2014).

2.2.6 EFECTOS DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO ÁCIDO.

Aguas de superficie (arroyos, lagos y pantanos): La lluvia ácida fluye en arroyos, lagos y pantanos después de caer sobre los bosques, campos, edificios y carreteras, cae directamente sobre los cuerpos de agua. La mayoría de los lagos y arroyos tienen un pH entre 6 y 8, aunque algunos lagos son naturalmente ácidos. La lluvia ácida afecta principalmente a los órganos sensibles de agua, que se encuentran en las cuencas cuyos suelos tienen una capacidad limitada para neutralizar los compuestos ácidos. Dichos cambios de pH pueden afectar a la biodiversidad, disminuyendo la cantidad de peces, plantas y otros organismos que viven en un ecosistema acuático, (EPA, 2014).

¹Estoma: Abertura microscópica en la epidermis de las partes verdes de los vegetales superiores que permite el intercambio de gases y líquidos con el exterior, <http://dle.rae.es/srv/search?m=30&w=estoma>

²Escorrentía: Precipitación, nieve derretida o agua de irrigación, en exceso de la cantidad que puede infiltrar la superficie del suelo y ser almacenada en depresiones pequeñas en la superficie. Es un transportador importante de contaminantes de fuente difusa hacia ríos, arroyos y lagos, www.epa.gov.

Bosques y Suelos: En los ecosistemas terrestres, los daños provocados por la lluvia ácida afectan principalmente a los árboles y plantas, sin embargo, usualmente la lluvia ácida no acaba con la vegetación, si no que actúa de manera gradual, haciendo más lento su crecimiento y favoreciendo el ataque de plagas y enfermedades (GDF, 1999). Se sabe que la lluvia ácida disuelve los nutrientes y minerales del suelo (Ca, Mg, K) y luego los arrastra consigo antes de que los árboles y otras plantas puedan usarlos para su desarrollo, así como, reduce la capacidad de los suelos para neutralizar futuros impactos del depósito ácido. Los ácidos también pueden transferir metales como el aluminio (Al), plomo (Pb), zinc (Zn), cobre (Cu) y cromo (Cr), hacia la capa superior del suelo; estos metales son tóxicos y dañan la vegetación y a los organismos que de ella se alimentan, (EPA, 2014).

Salud: No se ha demostrado aún que la lluvia ocasione efectos nocivos directos en los seres humanos; para que esto suceda, tendrían que presentarse valores de pH en el agua de lluvia muchísimo más bajos de los que actualmente se registran. Los riesgos potenciales en la salud se identifican por las causas debido a los contaminantes precursores de la lluvia ácida, es decir los NO_x y SO_x, ya que dichos estudios realizados en diferentes países han demostrado que las exposiciones continuas a dichos contaminantes pueden provocar y agravar enfermedades respiratorias y del corazón. Sin embargo, la lluvia ácida puede tener efectos indirectos sobre la salud, ya que las aguas acidificadas pueden disolver metales y sustancias tóxicas de los suelos, rocas, conductos y tubería y posteriormente transportados hacia los sistemas de agua potable, (EPA, 2014).

Materiales: Afecta de forma directa al patrimonio cultural, ya que daña edificios, monumentos históricos, estatuas y otras estructuras de importancia cultural cuyas pérdidas serían invaluableles. El daño se presenta en los materiales que recubren o forman dichas estructuras, las cuales están compuestas principalmente de piedra caliza (carbonato de calcio, CaCO₃), material muy susceptible a la degradación por ácido, (Bravo et al., 2006). Así mismo, contribuye al deterioro de las pinturas, de los revestimientos de los automóviles y la corrosión de los metales como el bronce.

Capítulo 3. Zona de Estudio

La SCA-CCA-UNAM cuenta con una estación de muestreo para la colección de depósito húmedo y seco, ubicada en El Morro de la Mancha, Veracruz. Dicho sitio está basado en los criterios establecidos por la US-NADP, que satisfacen las normas para ser considerado como un sitio de muestreo de tipo regional (EPA, 1994)

3.1 DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO.

3.1.1 EL MORRO DE LA MANCHA.

El Morro de la Mancha se ubica en el Centro de Investigaciones Costeras La Mancha (CICOLMA) del Instituto de Ecología, A.C., localizado en el litoral del Golfo de México en el Estado de Veracruz, *está situado a los 19° 35' 25.03" latitud Norte y 96° 22' 49.88" longitud Oeste, a 2 msnm*. Se localiza en el municipio de Actopan y cuenta con una superficie de 70 ha. (Figura 3.1). La zona cuenta con un clima de tipo Aw1 (w) (i' gw", de acuerdo a la clasificación climática de Köppen modificada por (García, 2004); cálido todo el año, subhúmedo con temperatura máxima de 24°C.



Figura 3.1 Ubicación del CICOLMA en La Mancha, Veracruz, México.

3.1.2 CENTRO DE INVESTIGACIONES COSTERAS LA MANCHA, (CICOLMA).

El CICOLMA, forma parte del Sitio Ramsar³ No. 1336 La Mancha el Llano decretado el 28 de enero del 2005, en donde promueve la investigación multidisciplinaria en zonas costeras, tanto básicas como aplicada, con un especial énfasis sobre la relación entre ecosistemas terrestres y costeros, (INECOL, 2013).

Desde el año 2002, la SCA-CCA-UNAM, cuenta con una estación meteorológica de superficie automática, así como de un colector automático Aerochem Metrics, Inc., Modelo 301, para muestreo de depósito atmosférico (húmedo y seco), y se encuentra ubicado en el espacio central del CICOLMA, (Figura 3.2 y 3.3).



Figura 3.2 Localización del colector automático de depósito atmosférico en el CICOLMA.

³Ramsar: es el más antiguo de los modernos acuerdos intergubernamentales sobre el medio ambiente. El tratado se negoció en el decenio de 1960 entre países y organizaciones no gubernamentales preocupados por la creciente pérdida y degradación de los hábitats de humedales para las aves acuáticas migratorias. Se adoptó en la ciudad iraní de Ramsar en 1971 y entró en vigor en 1975. www.ramsar.org



Figura 3.3 Estación meteorológica automática y colector automático de depósito atmosférico, de la SCA-CCA-UNAM, en el CICOLMA.

En el CICOLMA y sus alrededores se presentan tres ambientes contrastantes: mar, laguna costera y comunidades. Dicha zona se caracteriza por un conjunto extraordinario de comunidades vegetales que incluyen selva baja caducifolia, selva mediana subcaducifolia, selva baja perennifolia inundable, tifales, popales, playas, sistemas de dunas móviles y estabilizados, manglares, lagunas, estuarios, así como rocas y pozas de intermarea. El área es rica en biodiversidad, habiéndose registrado hasta el momento gran cantidad de especies de flora y fauna silvestre. Entre las que se tienen: 838 especies de plantas, 52 especies de mamíferos, 350 especies de aves, 35 especies de reptiles y 12 especies de anfibios, (INECOL, 2005).

En esta región se presentan distintos tipos de humedales, pero la más próxima a las instalaciones del CICOLMA es la laguna de La Mancha, y es una laguna costera de forma irregular, con un estrechamiento en la parte central y con boca efímera. Esta laguna mide cerca de 3 km de longitud norte-sur y la extensión del espejo de agua es de 135.4 hectáreas que están bordeados por alrededor de 335 hectáreas

de manglar. En esta zona se encuentran cuatro especies de manglar y ocupa un área aproximada de 350 hectáreas y es donde se han visto árboles de hasta 15 m de altura (Figura 3.4).

Se localiza en la ruta de aves migratorias de aves rapaces más importante a nivel mundial, que provienen de Alaska, Canadá y Estados Unidos de Norteamérica pudiéndose observar hasta 5 millones de aves rapaces por época de migración (Figura 3.4). La Mancha es hábitat de muchas especies amenazadas y en peligro de extinción como el halcón peregrino, tucán, perico, cocodrilo, tortuga marina y de agua dulce, iguana verde, tigrillo, ocelote, oso hormiguero, orquídea, cycada, manglar, etc. (INECOL, 2005).

En los alrededores de La Mancha se realizan algunas actividades como:

- **Agricultura:** los productos más importantes que se cosechan son, caña de azúcar, mango y maíz de grano (Figura 3.4). Cuenta con una superficie total de 17,457.8 hectáreas sembradas (SEFIPLAN, 2017).
- **Ganadería:** las crianzas de ganados son: el bovino, porcino, ovino, caprino, ave, guajolotes. Cuenta con una superficie dedicada a la ganadería de 65,146.8 hectáreas (SEFIPLAN, 2017).
- **Pesca:** los productos más importantes en este grupo, incluyen: sierra, tiburón, robalo, mojarra, tilapia, huachinango, cherna, anchoa, jurel, cojinuda, mantarraya, pámpano y de manera ocasional también capturan caracol negro. (Moreno-Casasola, 2006).

Vista aérea de la laguna de La Mancha y sus alrededores



Fuente: www.flickr.com/photos/holopres/5299673037/



Garza blanca sobre los árboles de la laguna de La Mancha

Fuente: www.flickr.com/33otos/pleautaud/sets/72157600241980309

Sembradíos de caña de azúcar en las cercanías del sitio de estudio



Figura 3.4 Entorno vegetal y animal en La Mancha – Veracruz, México.

Capítulo 4. Metodología

4.1 PROTOCOLO DE MUESTREO DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO.

4.1.1 PROGRAMA DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD Y CONTROL DE CALIDAD (QA/QC).

El Aseguramiento de Calidad y Control de Calidad (QA/QC, por sus siglas en inglés), constituye una parte esencial de todo sistema de medición. Ambos incluyen la secuencia global de actividades que aseguran que una medición cumpla las normas de calidad definidas con un nivel establecido de confiabilidad. Para ello se desarrollan reglamentos y protocolos de procedimientos relativos al muestreo de calidad para la línea de investigación sobre depósito húmedo y seco que se desarrolla en la región de La Mancha – Veracruz por la SCA-CCA-UNAM.

Previo a la ejecución del programa, se diseñó un plan de monitoreo y muestreo en donde se consideró el programa de Aseguramiento de Calidad (QA) y Control de Calidad (QC), lo que permitió obtener datos confiables.

Las actividades de aseguramiento de calidad incluyen las fases previas a las mediciones dentro del muestreo: la determinación de objetivos y de la calidad de los datos, la designación del sistema, la selección del sitio, evaluación del equipamiento y capacitación de operadores.

Las funciones de control de calidad comprenden las actividades realizadas para obtener la exactitud y precisión en la medición: operación y mantenimiento, calibraciones, así como, capacitación de los operadores.

Dentro del plan de Aseguramiento de Calidad se establecen los siguientes objetivos: definir los objetivos del muestreo, definir la calidad de los datos, diseño del muestreo (contempla el diseño de una red de muestreo), seleccionar el sitio de muestreo, evaluar y seleccionar el equipamiento de medición y desarrollar un programa de capacitación. Dentro de los objetivos de Control de Calidad están: preparar protocolos y cadena de custodia para la operación de los sitios y el mantenimiento de los equipos, cronograma de visitas al sitio, protocolos de

inspección, verificación y validación de datos; también para evaluar la calidad, se debe realizar un cronograma para auditorías en la red y reportes.

Las técnicas de muestreo y la medición de parámetros fisicoquímicos, se realizan de acuerdo al Programa Nacional de Depósito Atmosférico (US-NADP) de los Estados Unidos de América.

Dentro de las actividades de nuestro programa de Aseguramiento y Control de Calidad; en cada etapa de colección de muestras hasta la entrega de las mismas en el laboratorio, se lleva a cabo a través de una cadena de custodia donde los responsables registran la obtención de muestras, su transporte y entrega de estos al laboratorio, para la realización de su análisis.

La Figura 4.1 se muestra el protocolo de muestreo y análisis para el depósito atmosférico, que se lleva a cabo entre el laboratorio SCA-CCA-UNAM y el sitio de muestreo CICOLMA.

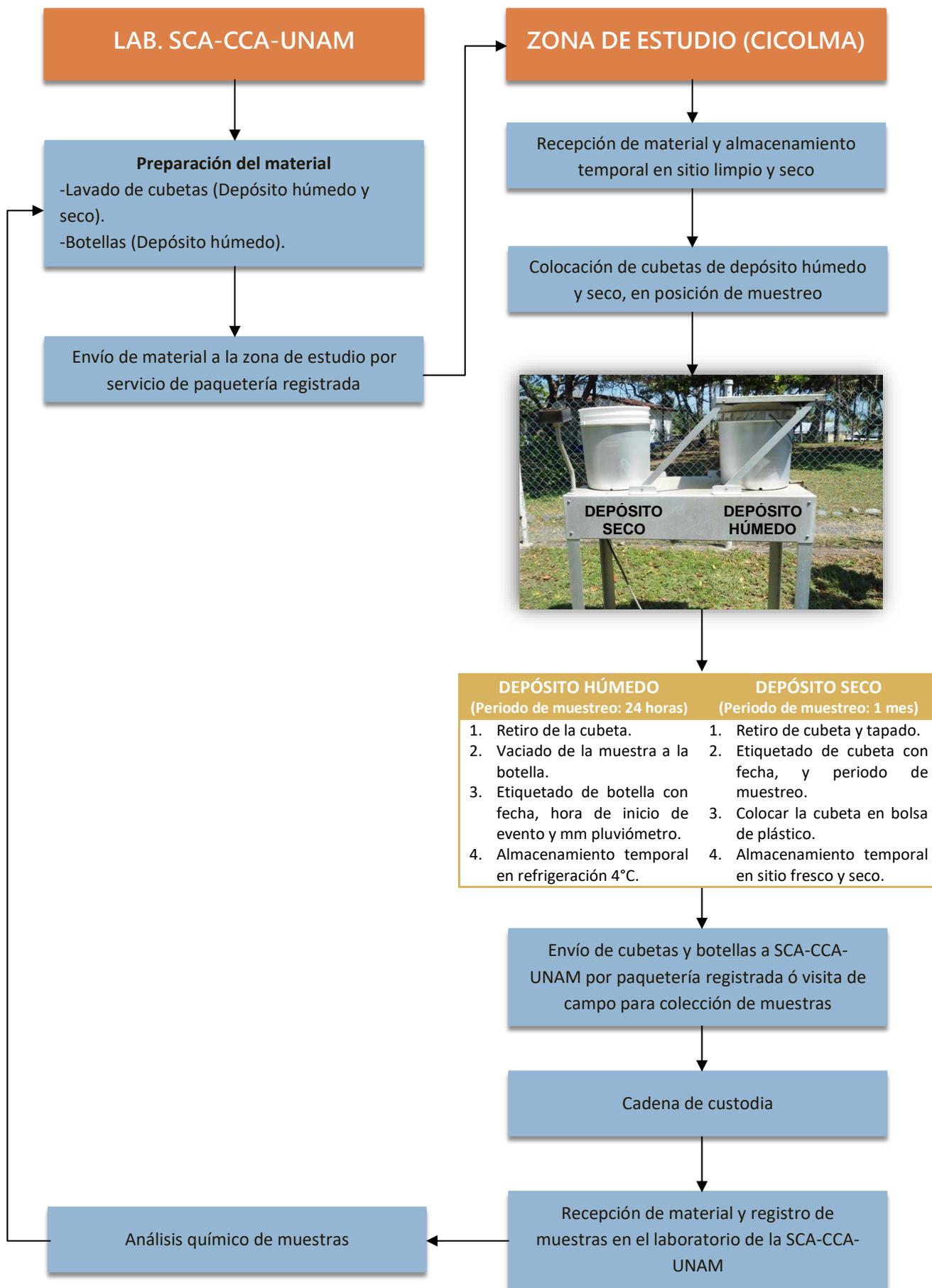


Figura 4.1 Protocolo de muestreo de depósito atmosférico.

4.1.2 PREPARACIÓN DE MATERIAL EN EL LABORATORIO DE LA SCA-CCA-UNAM.

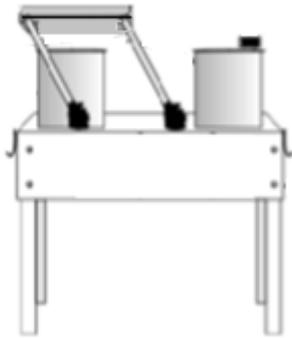
Los recipientes de colección (cubetas) utilizados, están fabricados de polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés), material inerte a la composición química de la muestra, el cual, no permite que sus constituyentes queden retenidos en las paredes de dicho recipiente durante el tiempo de almacenamiento, esto ayuda a mantener la composición química de la muestra. Como procedimiento para el aseguramiento y control de calidad de la limpieza del material, las botellas con capacidad de 500 mL de volumen como las cubetas con capacidad de 12 L son perfectamente lavadas y enjuagadas, usando guantes de látex y agua desionizada en abundancia, el exceso de agua se elimina por sacudimiento, posteriormente la cubeta se tapa herméticamente. A las botellas se agregan 200 mL de agua desionizada, midiendo su conductividad antes del traslado y antes de ser vaciada para envasar la muestra. Para asegurar que el material esté limpio, se verifica que la conductividad medida del agua desionizada de dichos envases sea menor de $1.50 \mu\text{s}/\text{cm}$. Posteriormente las botellas y las cubetas son empacadas en bolsas plásticas transparentes para evitar su contaminación por polvo, hasta su entrega al personal del CICOLMA. Finalmente son almacenadas en un sitio limpio y seco, hasta que sean colocadas nuevamente en posición de muestreo.

4.1.3 MUESTREO DE DEPÓSITO ATMOSFÉRICO.

El colector automático del depósito atmosférico utilizado es de la marca Aerochem Metrics, Inc., Modelo 301, recomendado por la US-NADP, que consiste en un dispositivo de dos cubetas, en las cuales se colecta el depósito húmedo y seco. (Figura. 4.2).

Depósito Húmedo

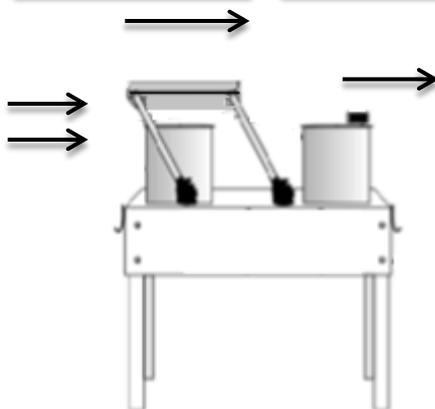
Depósito Seco



1. Este sistema consiste en un dispositivo de dos cubetas, en las que se colecta el depósito húmedo y el depósito seco. De forma separada para evitar el mezclado de las partículas de polvos con la lluvia.

Depósito Húmedo

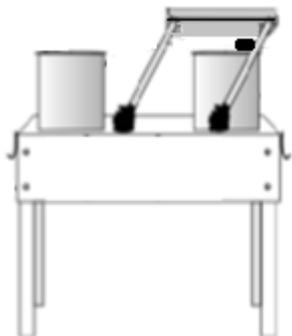
Depósito Seco



2. El activador de este dispositivo es un sensor que al detectar la ocurrencia de lluvia envía una señal al motor del mecanismo y esto permite desplazar la tapa.

Depósito Húmedo

Depósito Seco



3. Dejando descubierta la cubeta de colección de depósito húmedo o "lluvia" quedando en posición de colección; mientras que la cubeta de colección de depósito seco o "partículas", permanece cerrada.



4. Al finalizar el evento de lluvia, el sensor envía una señal a este mecanismo para así desplazar la tapa y cubrir la cubeta de depósito húmedo, de tal forma que la cubeta de depósito seco quede nuevamente en posición de muestreo de partículas.

Figura 4.2 Operación del colector automático para el depósito atmosférico.

Con este sistema de muestreo permite separar los dos tipos de muestra (depósito húmedo y depósito seco), ya que si se mezclan no es posible distinguir que proceso atmosférico incorporó las diferentes especies químicas, ya sea la lluvia o bien las partículas atmosféricas. La Figura 4.3 muestra los componentes de la estación de muestreo de la SCA-CCA-UNAM, situada en dicha zona de estudio.



Figura 4.3 Estación meteorológica automática y colector automático marca Aerochem Metrics Inc. Mod.301 para depósito atmosférico en el CICOLMA, La Mancha – Veracruz.

4.1.4 OBTENCIÓN DE MUESTRAS Y PRESERVACIÓN.

En el sitio de estudio, las cubetas estarán listas para ser usadas por la persona responsable a cargo de coleccionar tanto el depósito húmedo, como el depósito seco. El programa de muestreo se adoptó de la experiencia y de las recomendaciones indicadas de la US-NADP y la US-EPA, el cual contempla el muestreo de depósito húmedo por un periodo de 24 horas y el muestreo del depósito seco por un periodo de un mes.

Después de la colección del depósito atmosférico:

- **Depósito húmedo:** Se retira la cubeta, se trasvasa parte de la muestra en una probeta de 250 mL, se miden valores de pH, conductividad eléctrica, así como el volumen de lluvia de cada muestra, por medio de un pluviómetro (mediciones de campo). El resto de la muestra se envasa en botellas de 500 mL. Finalmente, la botella se etiqueta con los datos de campo, tal y como se muestra en la Figura 4.4.



El formulario de identificación de la muestra de depósito húmedo está dividido en secciones. En la parte superior izquierda hay un logotipo circular con el texto 'CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA' y 'UNAM' rodeando una imagen de un paisaje con montañas y un sol. A la derecha del logotipo, el texto indica 'CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA' y 'Sección Contaminación Ambiental'. Debajo de esto, el título principal es 'DEPÓSITO HÚMEDO' y el subtítulo es 'Identificación de la Muestra'. El formulario contiene los siguientes campos de texto:

Sitio de muestreo: _____

Período de muestreo: _____

Inicio de evento: _____ Temperatura: _____

pH: _____ pluviómetro: _____ mm

Figura 4.4. Etiqueta de registro para muestras de depósito húmedo.

Posteriormente las muestras se almacenan en refrigeración a 4°C hasta su envío al laboratorio de la SCA-CCA-UNAM. Una vez almacenada la muestra, el operador lava la cubeta, usando guantes de nitrilo y agua desionizada en abundancia, posteriormente el exceso de agua se elimina por sacudimiento y la cubeta nuevamente se coloca en posición de muestreo en el colector.

- **Depósito seco:** Se retira la cubeta, se tapa herméticamente para evitar que sea contaminada, posteriormente, se etiqueta (Figura. 4.5), se coloca en una bolsa de plástico y se almacena para su posterior envío al laboratorio.

CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA
Sección Contaminación Ambiental

DEPÓSITO SECO
Identificación de la Muestra

Sitio de muestreo: _____

Período de muestreo: _____

No. Cubeta: _____

Responsable: _____

Es importante señalar que se realizan visitas semestrales al sitio de muestreo por el personal de la SCA-CCA-UNAM, con la finalidad de dar mantenimiento a los equipos, atender distintos problemas que pudieran presentarse, entrega de material para muestreo, descargar la información meteorológica, así como para recoger muestras que no hayan sido enviadas por paquetería.

Una vez en el laboratorio, las muestras son recibidas a través de una cadena de custodia, en donde se especifican los datos de las muestras recolectadas, dicho reporte es recibido por el responsable del laboratorio de la SCA-CCA-UNAM.

4.1.5 CADENA DE CUSTODIA.

El establecimiento de una cadena de custodia para las muestras, nos permite realizar reportes por escrito, en los cuales se indica: fecha del evento, sitio de muestreo, responsable del muestreo, número de muestras entregadas, observaciones de algún evento extraordinario, nombre y firma del responsable del muestreo, adicional a esto, en el caso del depósito húmedo se entrega un reporte por escrito en los cuales se indica: fecha del evento, volumen de lluvia, hora de inicio y final de muestreo, temperatura de la muestra, valores de pH y conductividad medidos al momento de la colección, enumeración de cada muestra, así como observaciones del clima y/o de algún evento extraordinario, nombre y firma del responsable del muestreo. (Anexo I. Cadena de custodia). Con la finalidad de tener un registro secuencial de todos los muestreos, también se lleva una bitácora de

muestreo para dicho sitio. El reporte es entregado por triplicado y firmado de recibido por el operador del muestreo en campo, responsable de transporte (en caso de no ser enviado por paquetería) y encargado de laboratorio SCA-CCA-UNAM.

4.2 ANÁLISIS DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO

4.2.1 DEPÓSITO HÚMEDO.

El análisis se realizó en el laboratorio de la SCA-CCA-UNAM, y consistió en determinar para cada muestra los siguientes parámetros (Figura 4.6):

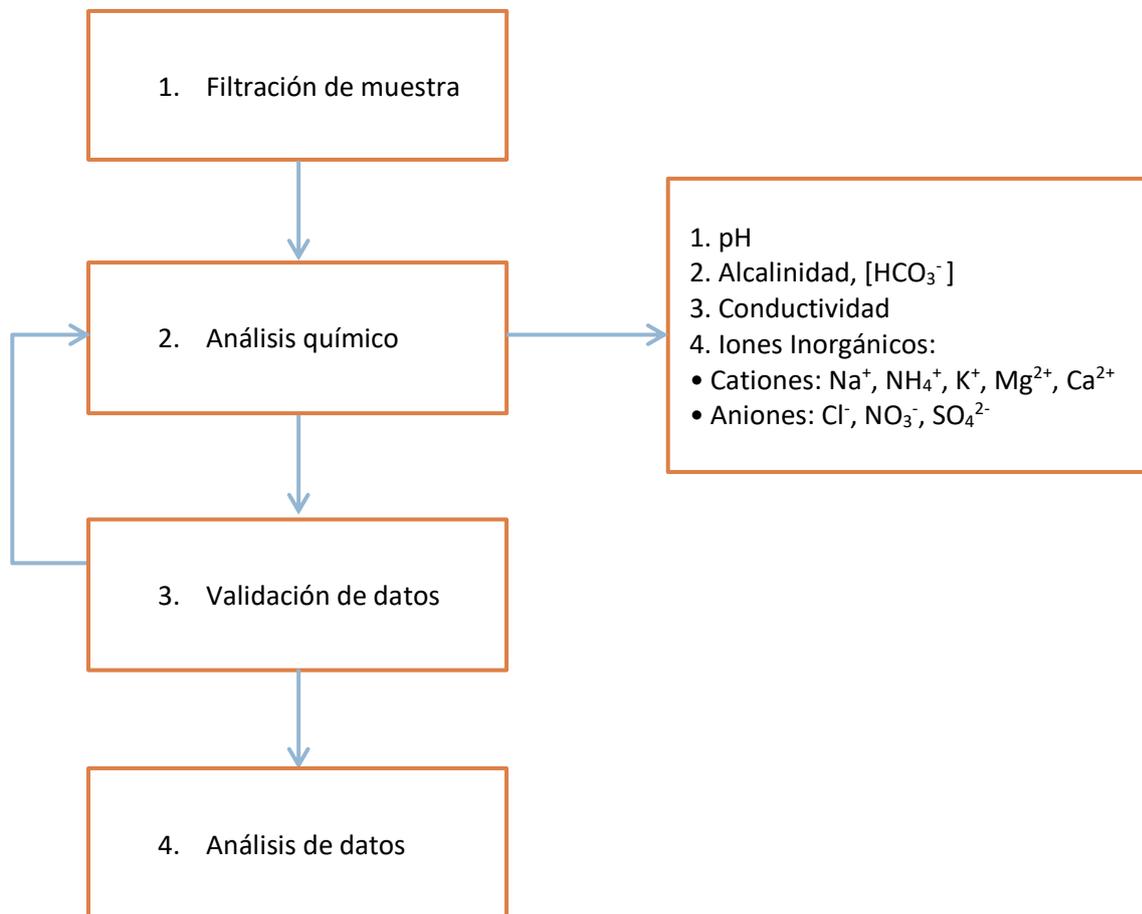


Figura 4.6 Diagrama de análisis del depósito húmedo.

4.2.2 DEPÓSITO SECO.

El análisis se realizó en el laboratorio de la SCA-CCA-UNAM, y consistió en determinar para cada muestra los siguientes parámetros (Figura 4.7):

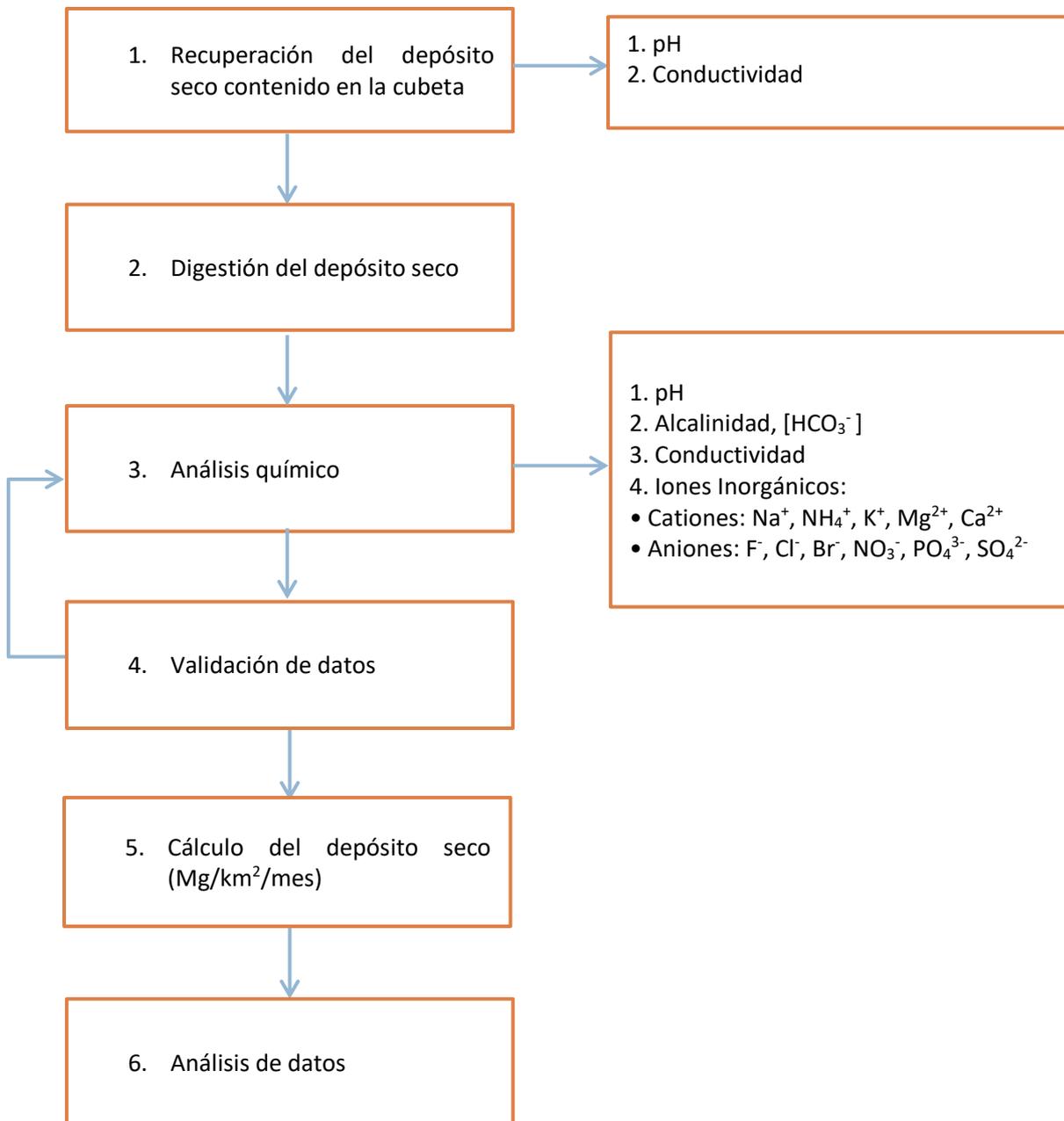


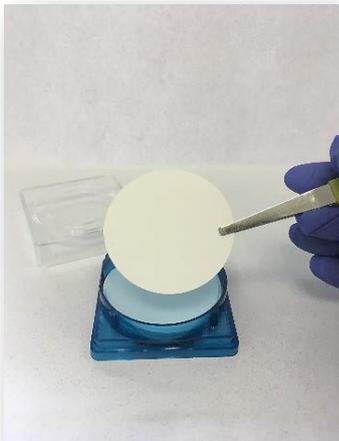
Figura 4.7 Diagrama de análisis del depósito seco.

4.2.3 FILTRACIÓN DE MUESTRAS DE DEPÓSITO HÚMEDO.

Se ha demostrado que, debido a la composición química de la muestra, puede haber cambios entre el tiempo de colección y el análisis químico, tales como:

- a. Adsorción y absorción de ciertos constituyentes químicos en la superficie de la botella.
- b. Cambios en el equilibrio químico entre las fracciones soluble e insoluble de la muestra.
- c. Pérdida de agua por evaporación de la muestra.
- d. Pérdida de ciertos constituyentes disueltos por volatilización.
- e. Oxidación de especies iónicas colectadas inicialmente en su estado reducido.
- f. Inmovilización microbiana y consumo de elementos esenciales para su crecimiento.

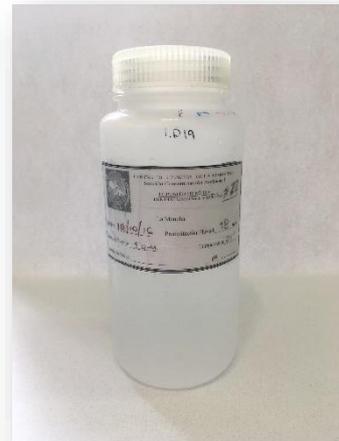
Por lo cual, el tiempo de filtración de la muestra no debe exceder de 9 días a partir de su recepción y el almacenamiento debe mantenerse a 4°C antes del análisis fisicoquímico, el cual se sugiere no exceder a más de 30 días, (Krupa, 2002). Figura 4.8



Emplear un filtro Millipore con tamaño de poro igual a 0.22 μm



Recuperar la fase acuosa por medio de una filtración al vacío con un matraz kitasato.



Trasvasar las muestras a botellas de polietileno (HDPE) marca Nalgene.

Figura 4.8 Filtración de muestra de depósito húmedo.

4.2.4 RECUPERACIÓN DEL DEPÓSITO SECO CONTENIDO EN LA CUBETA.

El procedimiento que se describe a continuación, se basó en la norma (ASTM D-1739-98, 2010).

1. Limpiar la superficie de la cubeta, utilizando guantes de látex y un paño húmedo con agua desionizada, esto para retirar las partículas adheridas y evitar contaminar la muestra.



2. Con ayuda de unas pinzas, retirar los sólidos grandes (ramas, hojas, insectos, etc). Con la finalidad de una mejor manipulación de la muestra.



3. Con 250 mL de agua desionizada, lavar las paredes de la cubeta. Es importante que durante el lavado (Paso No. 3, 4 y 5) no debe excederse de dicho volumen.



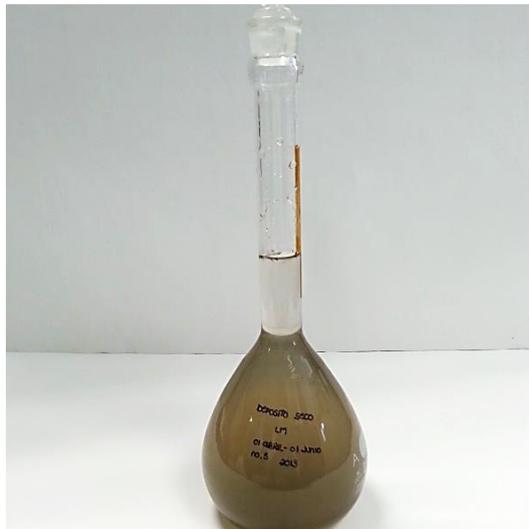
4. Frotar las paredes de la cubeta con una varilla metálica con punta de látex, de modo que se recolecte perfectamente la muestra. Enjuagar con agua desionizada.



5. Trasvasar el lavado a un matraz de 250 mL.



6. Por último, aforar con agua desionizada.



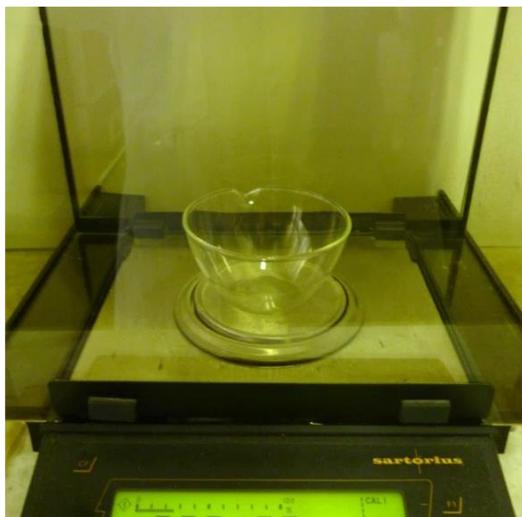
7. Una vez que se tiene la disolución, se mide el pH a 25°C. A este valor se le llamará medición de laboratorio.



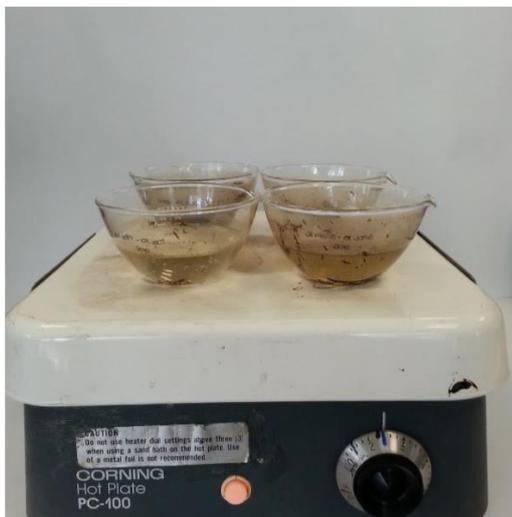
8. Medir la conductividad, de igual manera que el paso anterior, dicho valor se le llamará medición de laboratorio.



9. Colocar un crisol de cuarzo en la estufa a 110 °C durante dos horas. Posteriormente colocarlo en un desecador por 4 horas, esto con la finalidad de ponerlo a peso constante. Finalmente pesar en una balanza analítica y registrar como peso inicial (Pi).



10. En el crisol de cuarzo, poner a sequedad la muestra en solución, aproximadamente a 80°C para prevenir pérdidas de Cl⁻.

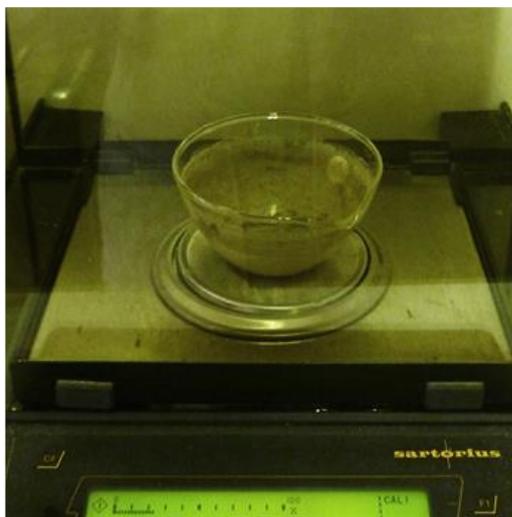


11. Una vez evaporada la muestra, utilizando unas pinzas, colocar el crisol en un desecador por 4 horas, esto con la finalidad de ponerlo a peso constante.



12. Utilizando pinzas, pesar el crisol con la muestra en una balanza analítica y registrar el peso final (Pf). Y por diferencia de pesos se determina la cantidad de depósito seco (DS) colectado:

$$(DS = Pf - Pi)$$



4.2.5 DIGESTIÓN DEL DEPÓSITO SECO.

Los iones que interesa analizar son aquellos que son solubles en agua, para ello se realiza una digestión. Esta técnica tiene un 90% de recuperación.

1. En el crisol de cuarzo del paso 12 anterior, agregar 60 mL de agua desionizada.



2. Calentar por 1 hora a $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, sin exceder los 80°C para evitar pérdidas de iones inorgánicos. Mantener constante el volumen de agua.



3. Emplear un filtro Millipore con tamaño de poro igual a $0.22\ \mu\text{m}$. Esto con la finalidad de evitar que partículas mayores a $0.22\ \mu\text{m}$ pasen y se introduzcan en los equipos de cromatografía



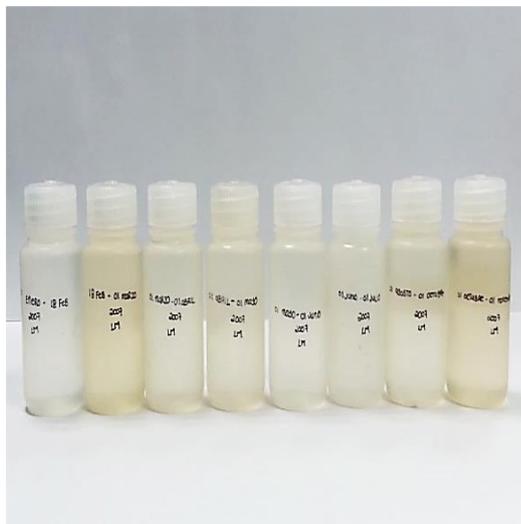
4. Recuperar la fase acuosa por medio de una filtración al vacío con un matraz kitasato.



5. Vertir el filtrado en un matraz de 100 mL y aforar con agua desionizada, para estandarizar los cálculos.



6. Trasvasar las muestras a botellas de polietileno (HDPE) marca Nalgene, previamente lavadas con jabón neutro y agua desionizada. Para verificar que estén "limpias", las botellas son llenadas con agua desionizada y se mide su conductividad. Un valor aceptable es menor a 1.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.



7. Medir la conductividad



8. Si la conductividad es mayor a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, realizar las diluciones necesarias para cuantificar los iones por la técnica de cromatografía de intercambio iónico.



4.2.6 ANÁLISIS QUÍMICO.

El análisis químico consistió en determinar para cada muestra de depósito húmedo y depósito seco los siguientes parámetros: pH, alcalinidad expresada como concentración de ion bicarbonato [HCO_3^-], conductividad, concentración de cationes: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , concentración de aniones: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} (depósito húmedo), y F^- , Br^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} (depósito seco).

I. Determinación de pH.

Para la determinación del pH se utilizó un potenciómetro marca “Corning pH meter” modelo Orion 420 (Figura. 4.9). Antes de la medición, el equipo se calibra con tres disoluciones buffer certificadas y trazables a NIST (National Institute Standard and Technology, por sus siglas en inglés) de pH = 4, pH = 7 y pH = 10, a una temperatura de 25°C.



Figura 4.9 Potenciómetro utilizado para la medición de pH.

II. Medición de Alcalinidad.

La medición de alcalinidad se llevó a cabo cuando el pH de las muestras fue mayor a 5.60 unidades, esto quiere decir que la especie HCO_3^- está en disolución. Se cuantifica empleando el método gráfico de Gran, ya que nos permite determinar el

punto final de la valoración (Harris, 2001). La ecuación del gráfico de Gran corresponde a:

$$V_b \cdot = 10^{-pH} = \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} K_a (V_e - V_b)$$

Para ello se tituló 10 mL de la muestra adicionando alícuotas de 100 μ L de HCl [3.98×10^{-3} M], hasta un $pH \leq 4$. Se registraron los valores de volumen de HCl agregados y pH luego de cada adición (incluyendo el pH inicial). Se deben tener al menos 5 mediciones, las cuales se introdujeron a la función de Gran. La curva se interpoló para hallar el volumen de equivalencia y con ello se obtuvo estequiométricamente la concentración de HCO_3^- .

III. Determinación de Conductividad.

La conductividad se determinó con un conductímetro marca HORIBA D-24 (Figura. 4.10), a una temperatura de 25°C. Este equipo tiene un intervalo de medición de 0.01 μ S/cm a 199.9 μ S/cm. La calibración previa a la medición se realiza con una solución certificada y trazable a NIST (National Institute of Standards and Technology, por sus siglas en inglés), de cloruro de potasio (KCl), la cual tiene un valor de conductividad de 700 μ S/cm a una temperatura de 25°C.



Figura 4.10 Conductímetro utilizado para la medición de conductividad.

IV. Determinación de Concentraciones de Aniones y Cationes por la Técnica de Cromatografía por Intercambio Iónico.

La técnica analítica instrumental para la identificación y cuantificación de los iones de nuestro interés, se basó en el Método 300.1 Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography (EPA, 1997) en el cuál utiliza como método de separación la Cromatografía de líquidos por intercambio iónico.

La muestra previamente filtrada a través de una membrana de 0.22 μm , se introdujo al sistema cromatográfico por un inyector cuyo "loop" tiene una capacidad específica, dicha muestra es llevada por presión mediante una corriente de la Fase Móvil (FM) hacia el interior de la columna o Fase Estacionaria (FE), ahí los analitos de la muestra se distribuyen entre la FM y la FE, y su separación se lleva a cabo por diferencia de carga y tamaño; los que presentan mayor afinidad por la FE requieren de mayor tiempo para eluir. La respuesta se mide a través de un detector de conductividad, cuyo principio se basa en la medición de la diferencia de conductividad de la FM y la FE más la muestra; esta diferencia se amplifica y se envía como señal a un registrador, donde la señal eléctrica es registrada como un pico en el recorrido del dispositivo.

a) Condiciones Cromatográficas Experimentales.

Para la cuantificación de los iones en las muestras, se utilizaron dos Cromatógrafos de Líquidos con detector de conductividad. A continuación, se describen las características de algunos componentes básicos de ambos cromatógrafos empleados para la cuantificación de aniones y de cationes:

- a) Para la medición de la concentración de aniones se utilizó un cromatógrafo de líquidos marca Metrohm modelo 883 Basic IC Plus, detector digital de conductividad de alta sensibilidad, supresión iónica, bomba de alta presión (Flujo: 0.001-2.0 mL/min, presión máxima 12 Mpa).
- b) Para la medición de concentración de cationes, se utilizó un cromatógrafo de líquidos marca Waters con bomba isocrática, modelo 515 HPLC pump, de doble pistón con un intervalo de presión de 0-6000 psig; detector de

conductividad Waters 432; integrador de datos Waters 746, (Flujo máximo: 2.0 mL/min, presión máxima 12.5 Mpa)

Las condiciones cromatográficas del laboratorio para la determinación de las concentraciones de aniones y cationes, se muestran en la Tabla 4.1, siendo las mismas cuando se realizaron las curvas de calibración.

Tabla 4.1 Condiciones cromatográficas experimentales en la determinación de aniones y cationes.

	ANIONES	CATIONES
Fase móvil	1.7 mM HCO ₃ ⁻ / 1.8 mM NaCO ₃ 100 mM H ₂ SO ₄	0.7 mM EDTA 1.7 mM HNO ₃
Columna	*Metrosep A SUPP 4 *Marca Metrohm *250/4.0 mm *Tamaño de partícula 9 µm *Relleno de la columna: alcohol polivinílico con grupos de amonio cuaternario. *Rango de pH de 3 a 12	*Metrosep C 4 100/4.0 *Marca Metrohm *100/4.0 mm *Tamaño de partícula 5µm *Relleno de la columna de silica gel con grupos carboxilo. *Rango de pH de 2 a 7
Flujo de la columna	0.8 mL/min	0.8 mL/min
Conductividad del eluyente	13 a 15 µS	985 µS

Se utilizaron reactivos de alta pureza y trazables a NIST para la preparación de estándares de calibración. El agua utilizada para todo el análisis, fue desionizada y filtrada a través de una membrana Millipore de 0.22 µm para eliminar cualquier posible impureza.

Los recipientes y el material utilizado para la preparación de las disoluciones fueron de HDPE, para evitar contaminación, fueron previamente lavados y cuya conductividad del agua contenida fue menor a 1.5 µS/cm.

b) Aniones.

- **PREPARACIÓN DEL ELUYENTE DE ANIONES.**

La fase móvil para el análisis se preparó de la siguiente manera:

Se pesaron por separado 0.1428 g de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) y 0.1928 g de carbonato de sodio (NaCO_3), posteriormente ambos compuestos se disolvieron en 500 mL de agua desionizada caliente, esto con la finalidad de obtener una disolución de los compuestos más rápida, finalmente dicha disolución se aforó a un 1 L con agua desionizada. Se filtra a través de una membrana de 0.22 μm .

- **CURVA DE CALIBRACIÓN DE ANIONES.**

Se realizó a partir de soluciones estándares certificados (High Purity) y trazables a NIST de 1000 ppm de cada uno de los aniones (F^- , Br^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Tomar 1.0 mL de cada solución estándar y aforar a 100.0 mL, obteniéndose una concentración de 10 ppm, de la cual se preparó una serie de soluciones estándar con concentraciones conocidas. Para realizar la curva de calibración de aniones se utilizaron las concentraciones de 0.02 ppm, 0.05 ppm, 1.0 ppm, 2.0 ppm, 3.0 ppm, y 4.0 ppm, de cada uno de los aniones a determinar.

- **CROMATOGRAMAS Y CURVA DE CALIBRACIÓN DE ANIONES.**

Inyectar las soluciones estándar para hacer la curva de calibración con un tiempo de elución de 15 min. En los cromatogramas obtenidos (Anexo II. Curvas de calibración para la cuantificación de iones inorgánicos), se indica los tiempos de retención para cada uno de los aniones, así como el área o altura de los picos, valor que es directamente proporcional a la concentración del anión en el estándar.

- **ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS PARA DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN DE ANIONES.**

Antes de analizar, se filtraron las muestras con una membrana de 0.22 μm , es indispensable realizarlo para eliminar los sólidos en suspensión que pudieran dañar el equipo. Inyectar 100 μL . El cromatograma obtenido indica el tiempo de retención,

el área y la altura de los picos para cada anión, con lo cual se calcula por interpolación la concentración de cada anión, a partir de la ecuación de regresión lineal de la curva de calibración. Dicha ecuación debe tener un coeficiente de correlación de al menos 0.999. (Anexo II. Cromatogramas de muestras analizadas para cationes y aniones).

Los límites de detección y de cuantificación para cada uno de los aniones determinados se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Límites de detección y cuantificación de aniones.

Ion	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
Límite de detección (ppm)	0.011	0.081	0.066	0.081	0.109	0.238
Límite de cuantificación (ppm)	0.098	0.11	0.141	0.17	0.18	0.88

c) Cationes.

- **PREPARACIÓN DEL ELUYENTE DE CATIONES.**

La fase móvil para el análisis de cationes se preparó de la siguiente manera:

Disolver 0.292 g de sal disódica de tetraetilendiamina (EDTA) con agua desionizada y aforar a 1 L. En otro matraz, adicionar 189 µL de HNO₃ Ultrex y aforar a 100 mL con agua desionizada. Ambas soluciones se filtran por separado a través de una membrana de 0.22 µm. Finalmente, tomar una alícuota de 100 mL de solución de EDTA y 10 mL de solución de HNO₃, mezclarlas y aforar a 1L.

- **CURVA DE CALIBRACIÓN DE CATIONES.**

Se realizó a partir de soluciones estándares (High Purity) certificadas y trazables a NIST de 1000 ppm de cada uno de los cationes (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺). Tomar 1.0 mL de cada solución estándar y aforar a 100.0 mL, obteniéndose una concentración de 10 ppm, de la cual se prepararon una serie de soluciones estándar con concentraciones conocidas. Para realizar la curva de calibración de cationes se utilizaron las concentraciones de 0.2 ppm, 0,5 ppm, 1.0 ppm, 2,0 ppm, 3.0 ppm, y 4.0 ppm, de cada uno de los cationes a determinar.

- **CROMATOGRAMAS Y CURVA DE CALIBRACIÓN DE CATIONES.**

Inyectar las soluciones estándar para hacer la curva de calibración con un tiempo de elución de 12 min. En los cromatogramas obtenidos (Anexo II. Curvas de calibración para la cuantificación de iones inorgánicos), se indica los tiempos de retención para cada uno de los cationes, así como el área o altura de los picos, valor que es directamente proporcional a la concentración del catión en el estándar.

- **ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS PARA DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN DE CATIONES.**

Antes de analizar, se filtraron las muestras con una membrana de 0.22 μm , es indispensable realizarlo para eliminar los sólidos en suspensión que pudieran dañar el equipo. Inyectar 100 μL . El cromatograma obtenido indica el tiempo de retención, el área y altura de los picos para cada catión, con lo cual se calcula la concentración de cada catión por interpolación, a partir de la ecuación de regresión lineal de la curva de calibración. Dicha ecuación debe tener un coeficiente de correlación de al menos 0.999. (Anexo II. Cromatogramas de muestras analizadas para cationes y aniones).

Los límites de detección y de cuantificación para cada uno de los cationes a determinar se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Límites de detección y cuantificación de cationes.

Ion	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Límite de detección (ppm)	0.03	0.03	0.06	0.06	0.03
Límite de cuantificación (ppm)	0.09	0.11	0.19	0.20	0.10

4.2.7 VALIDACIÓN DE DATOS.

Los resultados de concentración de cationes para depósito húmedo y seco: (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) y aniones para depósito húmedo (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻), depósito seco (F⁻, Br⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ y HCO₃⁻), se sometieron a un balance iónico, el cual debe presentar un valor de 1 ± 0.05 con el fin de asegurar la cuantificación

mayoritaria de los iones. Es importante mencionar que dichos resultados se revisan y cuando exista rechazo de los mismos, si se encuentran anomalías, se reanalizan las muestras, con ello se verifica y controla la calidad de los datos.

4.2.8 CÁLCULO DE VALORES PONDERADOS.

Para evaluar los datos de pH para el depósito húmedo, se trabajó con el valor ponderado anual, el cual considera cada evento con su respectivo volumen de lluvia y se relaciona con el volumen total correspondiente, esto mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Valor ponderado} = \sum_i^n \frac{V_i}{V_t} * Y$$

Donde:

V_i = Volumen de lluvia por evento.

V_t = Volumen total (mes, año, periodo).

Y = Parámetro a ponderar.

4.2.9 CÁLCULO DE DEPÓSITO HÚMEDO.

- *Cantidad de depósito húmedo, kg/ha.*

Para realizar el cálculo de la cantidad de depósito húmedo, se requirió conocer dos variables, la cuantificación de cada especie, expresada en ppm (mg/L), así como la cantidad de precipitación, expresada en mm pluviómetro (L/m²). Para obtener las unidades señaladas, se realizó la siguiente conversión:

$$\frac{mg}{L} \times \frac{L}{m^2} \times \frac{10^4 m^2}{1 ha} \times \frac{1 g}{10^3 mg} \times \frac{1 kg}{10^3 g} = \frac{kg}{ha}$$

4.2.10 CÁLCULO DE DEPÓSITO SECO.

- *Cantidad de depósito seco, Mg/km²/mes.*

Con anterioridad se mencionó como se recuperó la cantidad de partículas colectadas para cada muestra (Véase inciso 4.2.4). A través de la siguiente ecuación, podemos calcular el depósito seco en Mg/km²/mes, (Bravo et al., 1960).

$$X = \frac{M}{A} \times 10$$

Dónde:

X = Cantidad de depósito seco, (Mg/km²/mes).

M = Masa de partículas colectadas por mes, (mg).

A = Área de la superficie de la cubeta, (cm²).

10 = Factor de conversión.

El factor de 10, es el resultado de las siguientes conversiones para obtener las unidades señaladas:

$$\frac{mg}{cm^2} \times \frac{1g}{10^3mg} \times \frac{1Mg}{10^6g} \times \frac{10^4cm^2}{1m^2} \times \frac{10^6m^2}{1km^2} = \frac{Mg}{km^2}$$

- *Cantidad de depósito seco, kg/ha.*

Para realizar el cálculo de la cantidad de depósito seco y obtener las unidades señaladas, se realizó la siguiente conversión:

$$\frac{Mg}{km^2} \times \frac{10^3kg}{1Mg} \times \frac{1km^2}{10^2ha} = \frac{kg}{ha}$$

Capítulo 5. Resultados y Discusión

En el presente estudio, la temporada “seca” o lluvia escasa se presenta en los meses de noviembre a mayo, para fines de estudio de este trabajo se denominó como **“Periodo Estacional de Secas, (PES)”**. Por otro lado, la temporada de lluvia o lluvia “abundante” en dicha región de estudio, corresponde a los meses de junio a octubre y se denominó como **“Periodo Estacional de Lluvias, (PELL)”** (WMO, 2017).

5.1 NÚMERO DE MUESTRAS COLECTADAS

Durante el periodo estudiado, para depósito húmedo se analizaron un total de 860 muestras en donde 720 muestras fueron analizadas por la M.en I. Ana Alarcón y Q. Ma. del Carmen Torres y 140 muestras fueron analizadas por una servidora durante el periodo de desarrollo de este trabajo; para depósito seco se analizaron 129 muestras, analizadas en su totalidad por una servidora. En la Tabla 5.1 se observa el número de muestras del depósito atmosférico colectadas por año.

Tabla 5.1 Número de muestras del depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

Sitio	Año	Muestras Depósito Húmedo	Muestras Depósito Seco
CICOLMA, La Mancha – Veracruz, México	2003	72	8
	2004	57	11
	2005	74	11
	2006	55	10
	2007	64	9
	2008	83	7
	2009	71	5
	2010	75	12
	2011	38	11
	2012	67	12
	2013	75	12
	2014	65	10
	2015	64	11

Es importante destacar que, para el caso del depósito seco, en los años 2008 y 2009 se tuvo un faltante de muestras considerable, así como para el depósito

húmedo en el año 2011, esto se debió a un problema de logística con el personal responsable a cargo de la colección, y/o por contaminación “in situ” de la muestra del depósito atmosférico. Este inconveniente fue resuelto y se trabaja en conjunto con el personal a cargo del muestreo del depósito atmosférico. Es por ello, que unos de los objetivos de este trabajo es asegurar la calidad del muestreo y su análisis químico.

En el periodo estacional de secas, para el depósito húmedo se contó con 220 datos y para el depósito seco se contó con 72 datos; para el periodo estacional de lluvias, el depósito húmedo tuvo 640 datos y el depósito seco con un total de 57 datos, que fueron utilizados para el análisis estadístico para cada periodo estacional.

5.2 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE DEPÓSITO HÚMEDO.

5.2.1 VARIACIÓN DE PRECIPITACIÓN ANUAL.

En la Figura 5.1 se presentan los valores de precipitación total anual del depósito húmedo muestreados en el CICOLMA en La Mancha-Veracruz, México, durante el periodo de 2003 al 2015, en donde se puede observar que el año que muestra una mayor cantidad de precipitación, es el año 2005 con 1660.69 mm registrados con el pluviómetro, en dicho año el mes que presentó la mayor cantidad de precipitación fue el mes de agosto con 574 mm de lluvia, registrados en el pluviómetro, esto podría deberse a que en este mes, se presentó la tormenta tropical “José”, en donde tocó tierra en las inmediaciones de Vega de Alatorre, Veracruz a 80 km al Nor-Noroeste del puerto de Veracruz, Ver., dando como resultado lluvias fuertes a intensas a lo largo de su recorrido (SMN, 2005a); en este mismo año, en octubre, fue el segundo mes con mayor precipitación, con 330.50 mm registrados con el pluviómetro, esto podría deberse a que en este mes, el Huracán “Stan” impactó tierra entre Punta Roca Partida y Monte Pío, Veracruz, a 20 km al Noreste de San Andrés Tuxtla, Veracruz y fue el sexto ciclón del Atlántico que tocó tierra en este año (SMN, 2005b); en cambio el año con menor precipitación, fue el 2004 con 785 mm registrados en el pluviómetro, en donde se registró poca entrada de humedad, lo que se vio reflejado en los meses en los que hay un incremento en eventos de lluvia, se presentó una disminución en dichos eventos, por lo que en el mes de

septiembre donde se registraron 28 mm de lluvia en el pluviómetro, seguido por el mes de agosto con 90.50 mm. En el año 2014 fue el segundo año con poca precipitación en comparación con el resto de los años, con 924.50 mm, esto debido a que en los meses de enero a abril se registró poca entrada de humedad, posicionando al estado de Veracruz como una región anormalmente seca (SMN, 2014).

Finalmente es importante señalar que en promedio se registró una precipitación anual de 1137.96 mm.

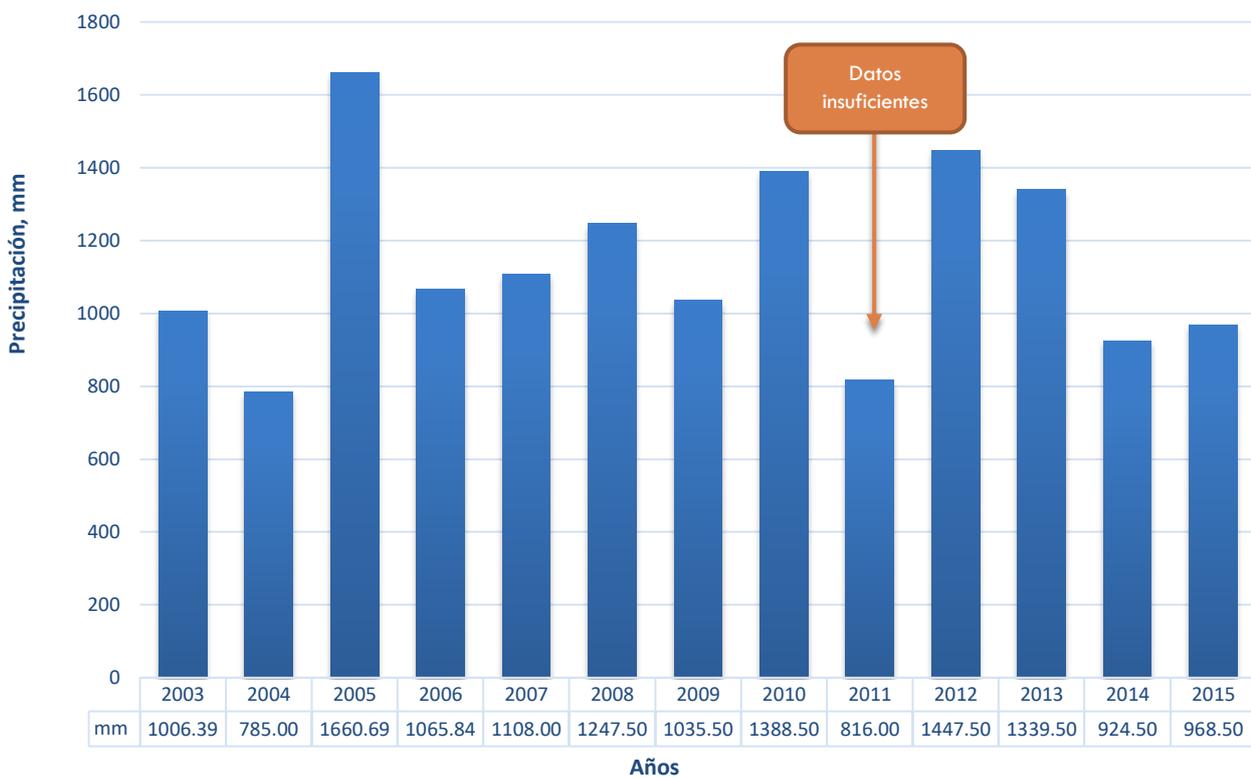


Figura 5.1 Precipitación total anual de los años 2003 al 2015.

5.2.2 VARIACIÓN DE PRECIPITACIÓN MENSUAL Y ESTACIONAL.

En la Figura 5.2 se observa los valores promedio de precipitación mensual para los 13 años de estudio. En el mes de agosto es donde se registró la mayor precipitación promedio en dicha zona de estudio, con 253.77 mm, mientras que en el mes de marzo se presentó la menor precipitación promedio que el resto de los meses, con 7.60 mm. Es importante destacar la importante diferencia entre ambos periodos

estacionales, y la disminución importante en los eventos de lluvia en el PES. Lo anterior concuerda con la literatura, la cual reporta dos periodos estacionales: temporada de lluvias de junio a octubre, en el cual cae alrededor del 78% de precipitación total anual y la temporada de secas, de noviembre a mayo, (Salazar, 1990).

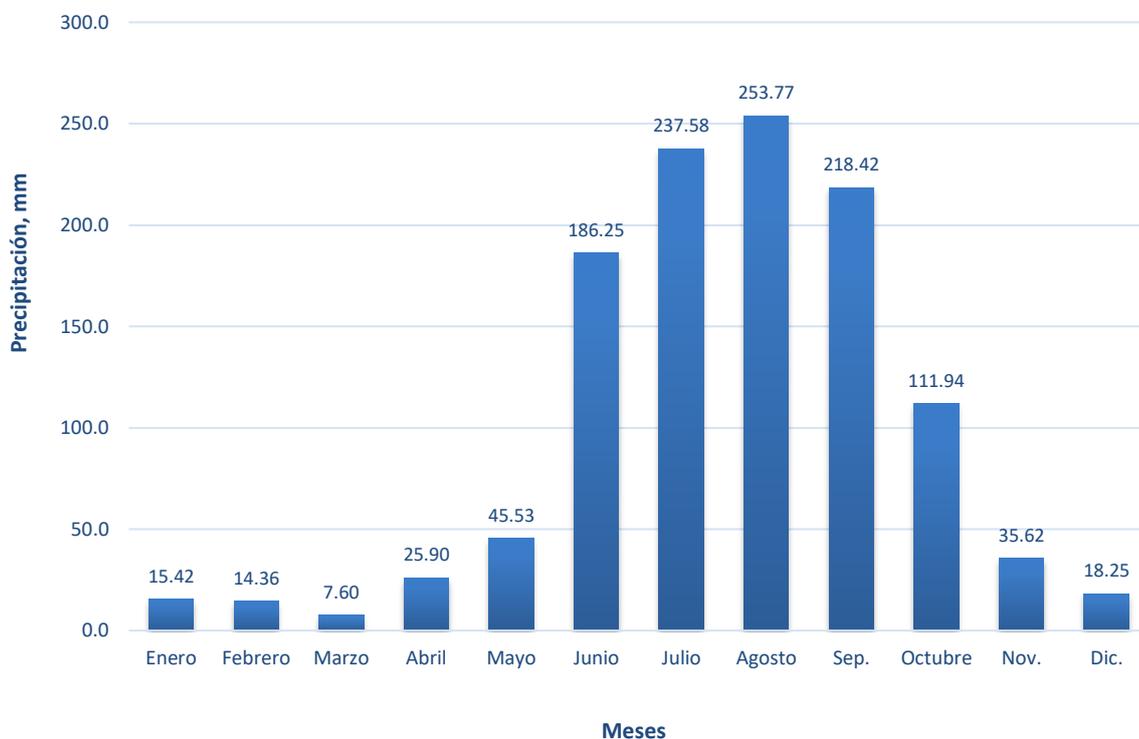


Figura 5.2 Precipitación promedio mensual de los años 2003 al 2015.

5.3 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE DEPÓSITO SECO, Mg/km².

5.3.1 VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE DEPÓSITO SECO ANUAL.

En la Figura 5.3 se presenta la cantidad de depósito seco anual colectada en el periodo de estudio, se puede observar que el año que presentó mayor depósito, fue 2013 con 21.64 Mg/km², donde el mes de febrero registró la mayor cantidad de depósito seco durante este año, esto pudo deberse a que en la Costa del Golfo de México se registró poca entrada de humedad, siendo este mes, el segundo más seco desde 1941 (SMN, 2013).

El segundo año con mayor cantidad de depósito seco fue el año 2005, con 21.49 Mg/km², donde el mes de abril registró la mayor cantidad de depósito seco, con

4.87 Mg/km², seguido por el mes de marzo, con 4.51 Mg/km², esto pudo deberse a que en ambos meses se presentaron eventos invernales en nuestro país, en donde en el mes de marzo se registraron 8 eventos frontales y en el mes de abril se presentó la mayor intensidad de vientos, con 97.9 km/h, lo que pudo contribuir a la cantidad de depósito seco en la región de estudio (Acevedo y Díaz-Perón, 2005).

En el año 2011 se registraron 20.13 Mg/km², esto se debió a que en este año se registró una de las más grandes sequías en comparación con los registros históricos de la República Mexicana, que prevalecieron a lo largo del año. Además, que la mayoría de los sistemas tropicales de la temporada no ingresaron al territorio nacional, lo que contribuyó a la escasa humedad en la zona continental mexicana. El 2011 se caracterizó por ser el decimotercer año con menos lluvia desde 1941 (SMN, 2011).

Por otro lado, el año que presentó la menor cantidad de depósito seco es el año 2015 con 14.12 Mg/km², seguido por el año 2006 con 14.19 Mg/km², esto pudo deberse a que, en ambos años, la mayor actividad meteorológica se llevó a cabo en el océano Pacífico.

Con respecto a los años 2008 y 2009, como se mencionó en el inciso 5.1, sólo se tuvieron 7 muestras para el 2008 y 5 muestras para el 2009, por lo que se tiene una cantidad de depósito seco aproximado, es decir, para el año 2008 presentó 8.13 Mg/km², en tanto para el año 2009 presentó 6.76 Mg/km².

Finalmente es importante señalar que en promedio el depósito de partículas sedimentables al año, fue de 16.09 Mg/km².

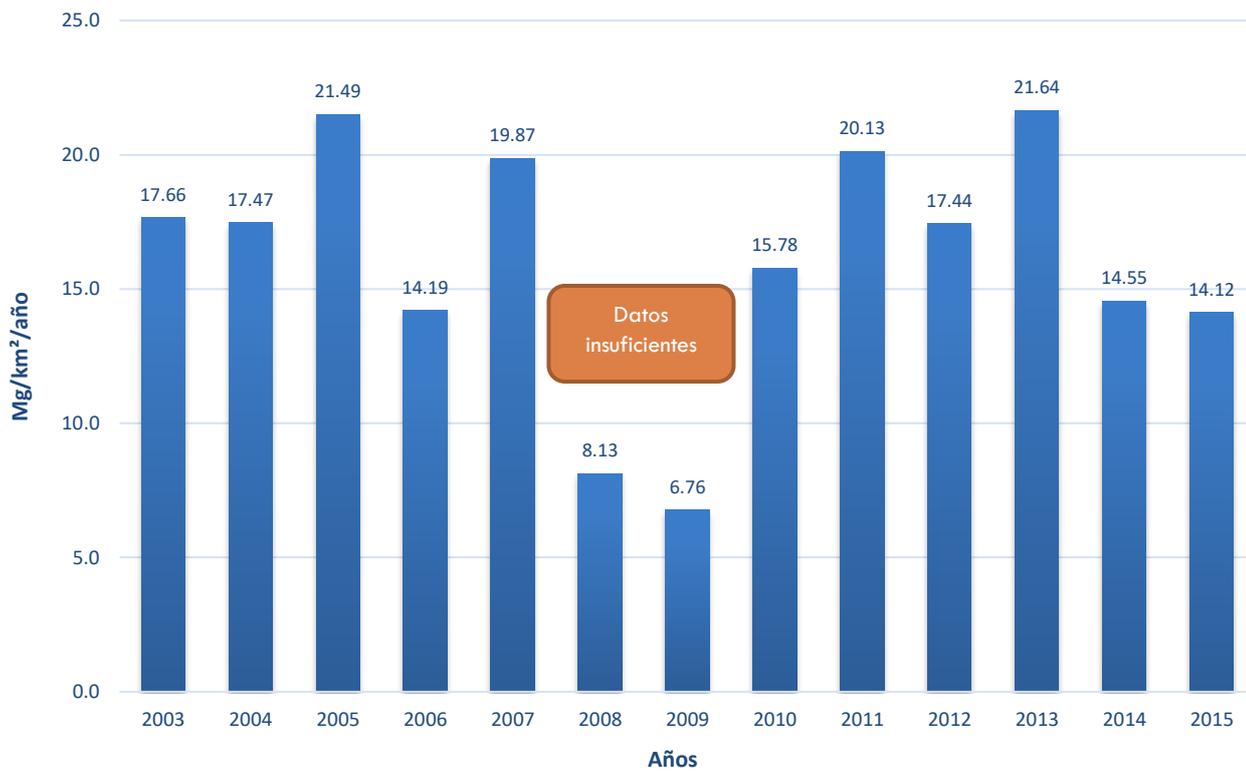


Figura 5.3 Cantidad total de depósito seco anual para los años 2003 al 2015.

5.3.2 VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE DEPÓSITO SECO MENSUAL Y ESTACIONAL.

En la Figura 5.4 se presenta la cantidad promedio de depósito seco mensual para el periodo de estudio, en donde se observa que el mes que presentó una mayor cantidad de depósito seco fue el mes de febrero, con 2.57 Mg/km², seguido por el mes de marzo con 2.43 Mg/km², ambos pertenecen al PES. Por otro lado, en el mes que se presentó una cantidad menor de depósito seco fue septiembre, con 1.05 Mg/km², seguido por el mes de julio, con 1.12 Mg/km², ambos pertenecientes al PELL.

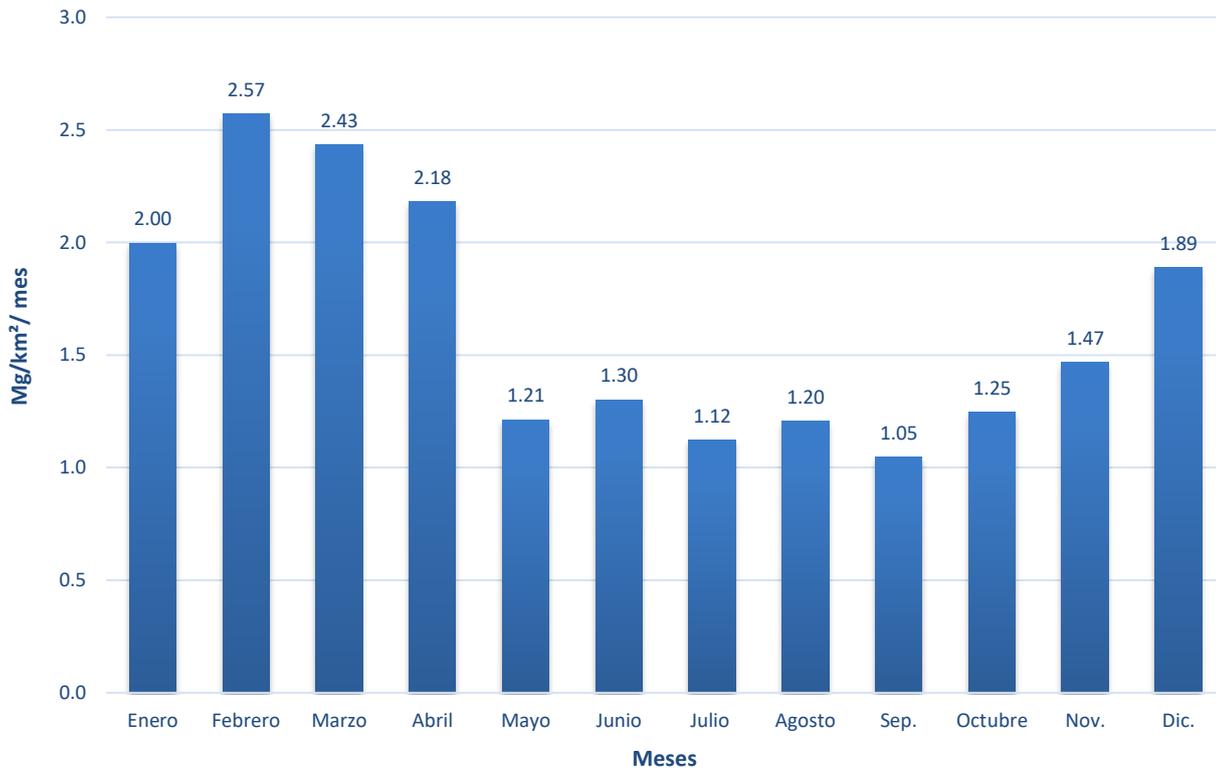


Figura 5.4 Cantidad promedio de depósito seco mensual para los años 2003 al 2015.

5.4 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO, kg/ha.

5.4.1 VARIACIÓN ANUAL.

En la Figura 5.5 se puede observar la cantidad total de depósito húmedo y depósito seco para los 13 años de estudio, en donde se muestra que, para el depósito húmedo, en el año 2005 se depositó la mayor cantidad con 85.60 kg/ha, es importante mencionar que este año se registró precipitación de 1,339.50 mm, siendo el mayor que el resto, esto pudo deberse a eventos meteorológicos importantes, registrados en este año; por el contrario, en el año 2004 se depositó la menor cantidad que el resto, con 42.18 kg/ha, esto debido a la poca entrada de humedad en nuestro país.

Para el depósito seco, se observa que la mayor cantidad depositada de partículas sedimentables, se registró en el año 2013, con 216.44 kg/ha, esto debido a la poca

entrada de humedad en el territorio mexicano, por otro lado, el año con menor cantidad depositada, es el año de 2015, con 141.18 kg/ha.



Figura 5.5 Cantidad total del depósito atmosférico anual (kg/ha), para los años 2003 al 2015.

5.4.2 VARIACIÓN MENSUAL Y ESTACIONAL.

En la Figura 5.6 se muestra la cantidad total de depósito atmosférico mensual, en donde se puede observar que en el mes de agosto es donde se presenta una mayor cantidad de depósito húmedo, con 169.06 kg/ha, seguido por el mes de julio con 147.97 kg/ha, ambos meses pertenecen al PELL, así mismo, como se mencionó en gráficas anteriores, en promedio presentan una mayor cantidad de lluvia que el resto de los meses, en tanto, el mes que presenta una menor cantidad, es el mes de enero, con 9.30 kg/ha, seguido por el mes de febrero con 11.84 kg/ha, ambos meses pertenecientes al PES. En el caso del depósito seco, el mes de febrero posee la mayor cantidad de partículas sedimentables, con 256.96 kg/ha, seguido por el mes de marzo, con 243.38 kg/ha, ambos meses pertenecen al PES, en

cambio, el mes de septiembre se deposita la menor cantidad de partículas sedimentables, con 104.82 kg/ha, seguido por el mes de julio 109.20 kg/ha, ambos meses se ubican en el PELL; en esta gráfica, se puede observar de una manera clara la variación de ambos depósitos en cada uno de los meses, así como lo que se ha mencionado en gráficas anteriores.

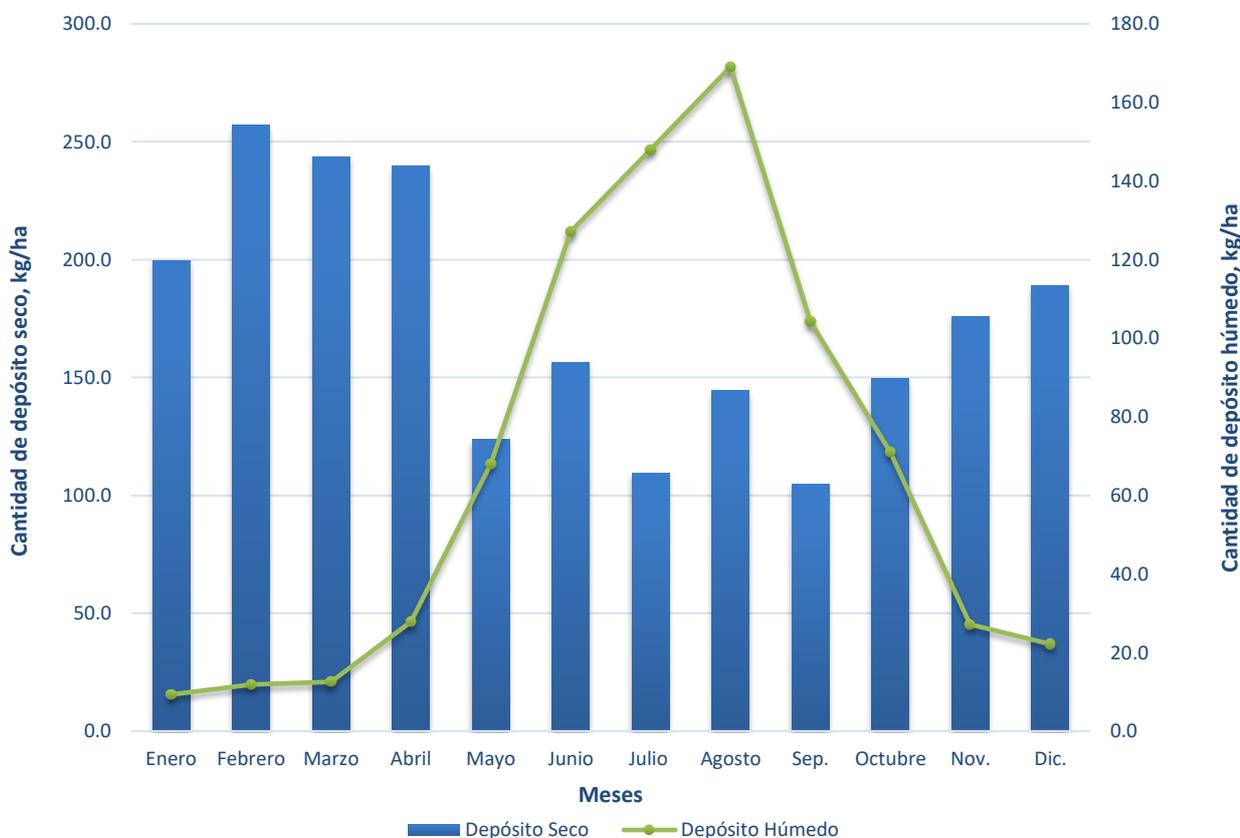


Figura 5.6 Cantidad total del depósito atmosférico mensual (kg/ha), para los años 2003 al 2015.

5.5 DETERMINACIÓN DE pH

5.5.1 VARIACIÓN DE pH ANUAL

En la figura 5.7 se presentan los valores promedio anual de pH de depósito atmosférico. Para el depósito húmedo, las muestras colectadas en el periodo de estudio, presentaron valores de pH promedio ponderado menores a 5.6, por lo tanto, existe presencia de lluvia ácida en la región. En el año 2007 se presentó el

valor de pH menor (4.78), seguido por 2008 (4.85) y 2009 (4.94 unidades), mientras que en el 2015 se registró el pH mayor, con 5.22 unidades.

Por otro lado, en el caso del depósito seco, las fases acuosas de las muestras, presentaron valores de pH promedio de 7, es importante destacar que en la zona de estudio, el pH del suelo se encuentra en un intervalo de 6.50 a 7.50, considerándose “neutro” (Rivera, 2008). En el año 2010 se presentó el valor de pH mayor con 7.55 unidades, mientras que en el 2005 se presentó el valor de pH menor, con 7.04 unidades.

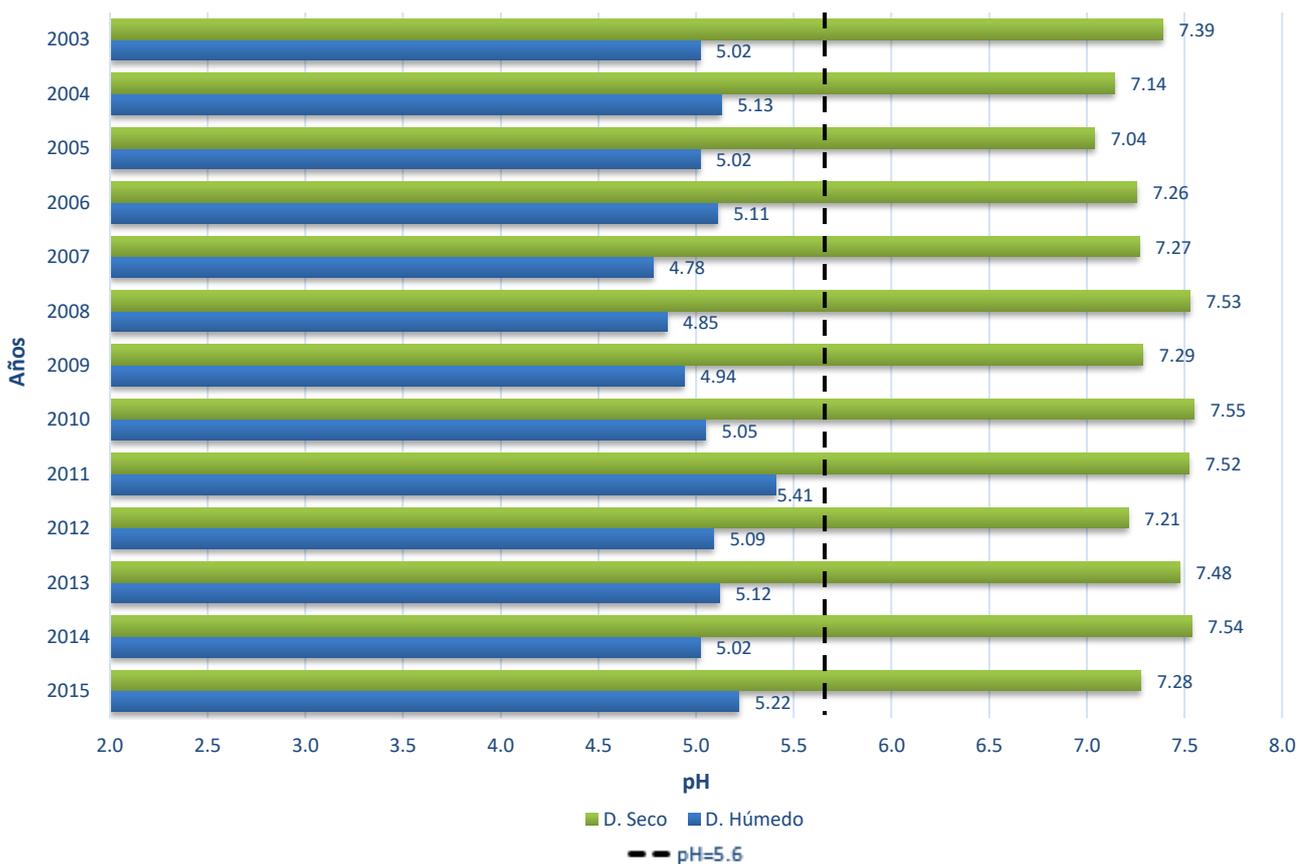


Figura 5.7 pH promedio anual de los años 2003 al 2015.

En la Tabla 5.2 se presentan los porcentajes de muestras con pH < 5.6 de depósito húmedo durante los 13 años de estudio, en donde se observa que el año con mayor porcentaje fue el año 2008 con 87.50% de muestras ácidas, seguido por el año 2012 con 87.04%. En cambio, el año que presentó un menor porcentaje con el resto, fue el año 2015 con 35.94% de muestras ácidas.

Tabla 5.2 Porcentaje de muestras de depósito húmedo con pH < 5.6 para los años 2003 al 2015.

Año	No. muestras	% muestras pH < 5.6
2003	72	77.19
2004	57	78.38
2005	74	82.81
2006	55	74.51
2007	64	57.78
2008	83	87.50
2009	71	81.82
2010	75	68.25
2011	38	38.71
2012	67	87.04
2013	75	50.77
2014	65	67.92
2015	64	35.94

5.5.2 VARIACIÓN DE pH MENSUAL Y ESTACIONAL

En la Figura 5.8 se observa el promedio mensual del depósito atmosférico para los 13 años del periodo de estudio, en donde se observa que, para el depósito húmedo, el mes que registró el pH menor, fue el mes de octubre con 4.90, seguido por el mes de septiembre con 4.99 unidades, mientras que en el mes de abril se presentó el pH mayor con 5.76, seguido por el mes de febrero con 5.74 unidades.

Con respecto al pH promedio ponderado en los periodos estacionales correspondientes a este estudio, se puede observar en el periodo estacional de lluvias, una clara disminución en los valores de pH, tal como se mencionó anteriormente, en este periodo se encontraron valores de pH menores, como es el caso del mes de octubre con 4.90 y septiembre con 4.99 unidades, esto se debe al proceso de arrastre y lavado de los precursores de lluvia ácida de la atmosfera.

En el caso del depósito seco, el mes que presentó un valor de pH mayor, fue el mes de febrero con 7.53 unidades, seguido por el mes de octubre con un pH de 7.52, mientras que los meses que presentaron un pH menor, son los meses de agosto, con 7.20 unidades, seguido por el mes de junio con 7.22 unidades. Cabe señalar, que, aunque el pH se mantiene en un valor promedio de 7.0, se observa la disminución del pH en el periodo estacional de lluvias.

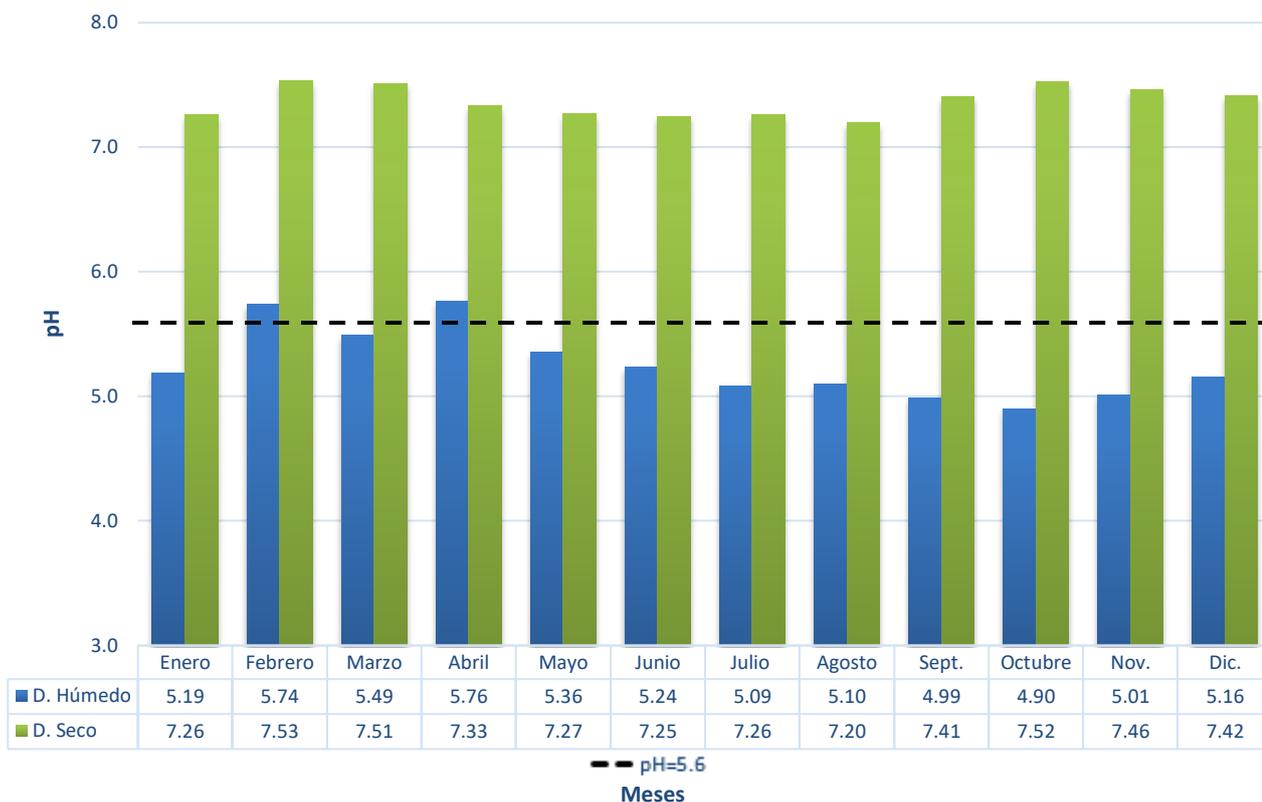


Figura 5.8 pH promedio mensual de los años 2003 al 2015.

En la Figura 5.9 se muestran los valores de pH promedio ponderado del depósito húmedo y el depósito seco, por periodo estacional de secas y de lluvias para cada año de estudio, en este gráfico se puede observar que, para el depósito húmedo en el PES, en la mayoría de los años se mantuvo un pH promedio de 5, es importante señalar que el año 2012 se registró el valor de pH menor, con 4.80 unidades, mientras que en el año 2013 presentó el valor de pH mayor, con 5.77 unidades, seguido por el año 2015 con 5.73 unidades. En el PELL, los años 2007 al 2010, se registraron valores de pH por debajo de 5, siendo el año 2008 el que registró el menor de estos, con 4.88 unidades. Para el depósito seco, durante los 13 años de estudio, el pH promedio fue de 7 en ambos periodos estacionales, en el PES los años 2011 y 2013 registraron los valores de pH mayor, ambos con 7.57 unidades, y en el año 2005 presentó el valor de pH menor, con 7.07 unidades. En el PELL en los años 2010 y 2011, registraron los valores de pH mayores que el resto de los años, con 7.81 unidades, mientras que en el año 2004 presentó el valor de pH menor con 6.89 unidades, seguido por el año 2005, con un valor de 6.99 unidades.

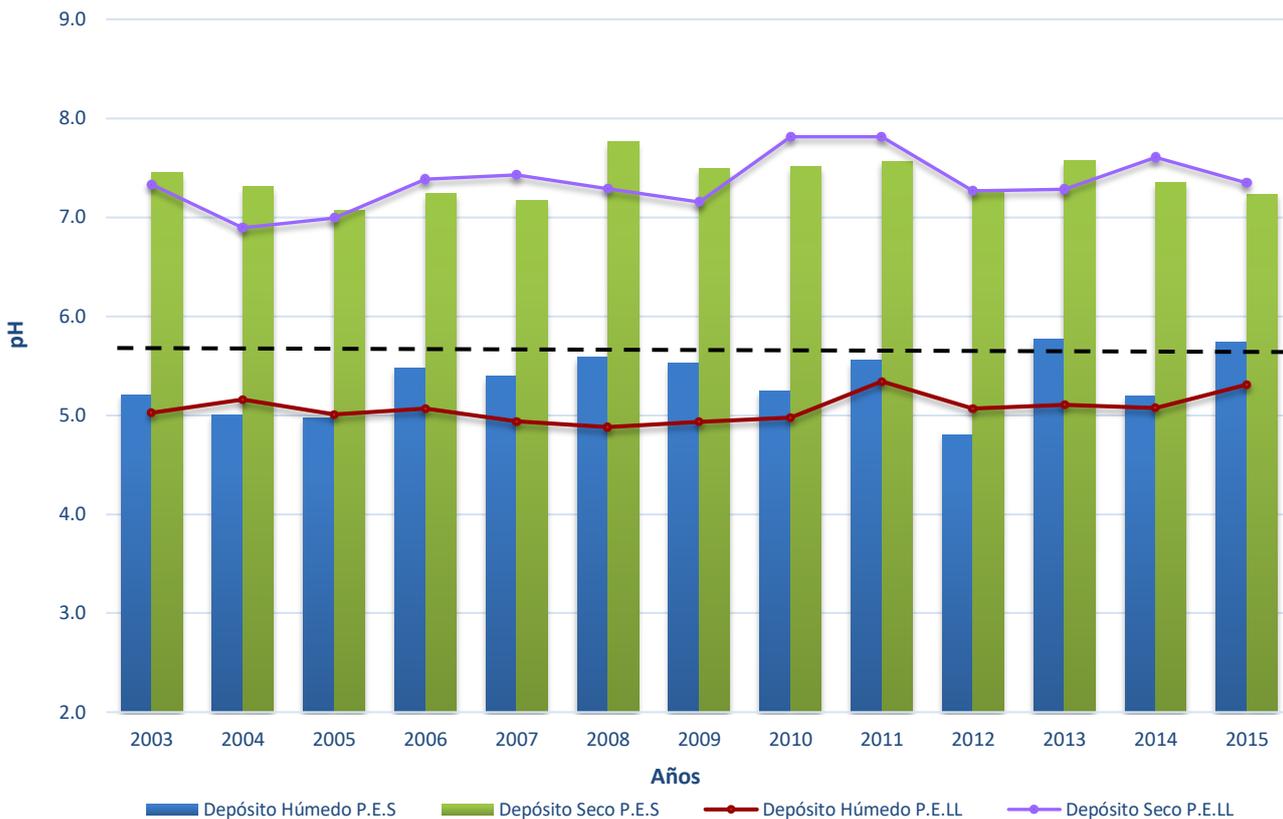


Figura 5.9 pH promedio anual para cada periodo estacional de los años 2003 al 2015.

5.6 DETERMINACIÓN DE CONDUCTIVIDAD

5.6.1 VARIACIÓN DE CONDUCTIVIDAD ANUAL

En la Figura 5.10 se presentan los valores de conductividad específica promedio para los 13 años de estudio, en donde se observa que para el depósito húmedo, el año con una conductividad mayor, se registró en el año 2009, siendo de 35.2 $\mu\text{s}/\text{cm}$, mientras que el año con una conductividad menor se presentó en el año 2012 con 17.6 $\mu\text{s}/\text{cm}$; cabe señalar que para el depósito húmedo, en promedio se tienen valores de conductividad de 20 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Para el depósito seco, en el año 2007 se presentó la conductividad promedio mayor que el resto, con 300.4 $\mu\text{s}/\text{cm}$, y en el año 2012 se registró la conductividad menor con 170.9 $\mu\text{s}/\text{cm}$; en el caso del depósito seco, la conductividad promedio a lo largo del periodo de estudio, es de 200 $\mu\text{s}/\text{cm}$

Es importante señalar, que la conductividad es una medida directa de la cantidad de iones en disolución; en las soluciones acuosas, entre mayor sea la cantidad de sales disueltas, mayor será su conductividad.

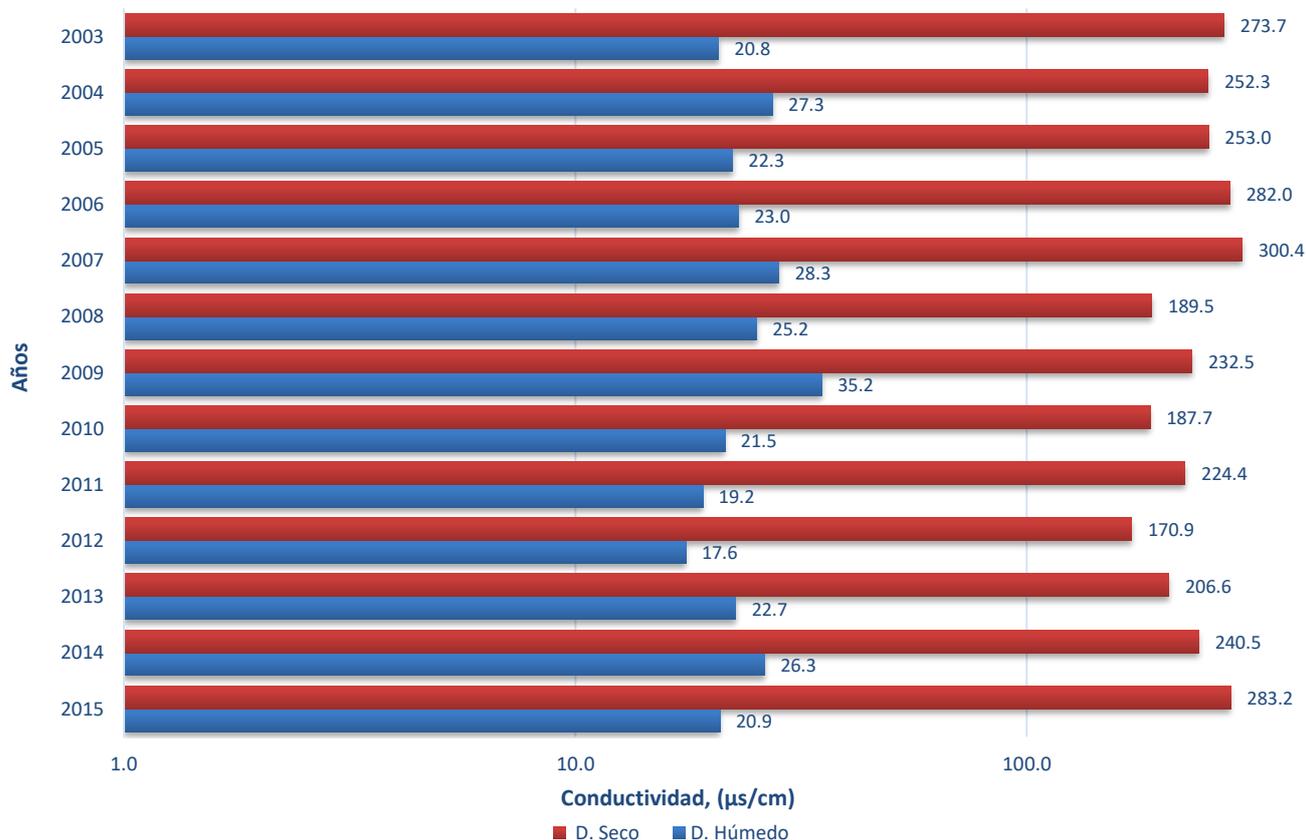


Figura 5.10 Conductividad promedio anual para los años 2003 al 2015.

5.6.2 VARIACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD MENSUAL Y ESTACIONAL

En la Figura 5.11 se muestran los valores de la conductividad promedio mensual para los 13 años del periodo de estudio. En donde se puede observar que para el depósito húmedo, existe una mayor conductividad en el mes de marzo con 44.66 µs/cm, seguido por el mes de abril con una conductividad de 40.33 µs/cm, ambos meses pertenecientes al PES, mientras que en el mes de septiembre se observa la conductividad menor que al resto de los meses, con 11.77 µs/cm, seguido por el mes de agosto con 14.25 µs/cm, en donde estos meses pertenecen al PELL, en donde se puede ver que existe una disminución en los valores de dicho periodo estacional.

Para el depósito seco, se observa que en el mes de marzo se registra el valor mayor de conductividad promedio, con 304.65 $\mu\text{s/cm}$, seguido por el mes de abril con 276.35 $\mu\text{s/cm}$, por otro lado, en el mes de octubre registra el valor de conductividad menor, con 151.85 $\mu\text{s/cm}$, seguido por el mes de septiembre con 152.85 $\mu\text{s/cm}$, ambos meses se encuentran en el PELL.

Es importante señalar que, tanto para el depósito húmedo como para el depósito seco, se observó disminución en los valores de conductividad para el PELL, mientras que para el PES en ambos casos incrementaron de manera similar en cada mes, como se mencionó anteriormente, esto es debido a la cantidad de sales presentes.

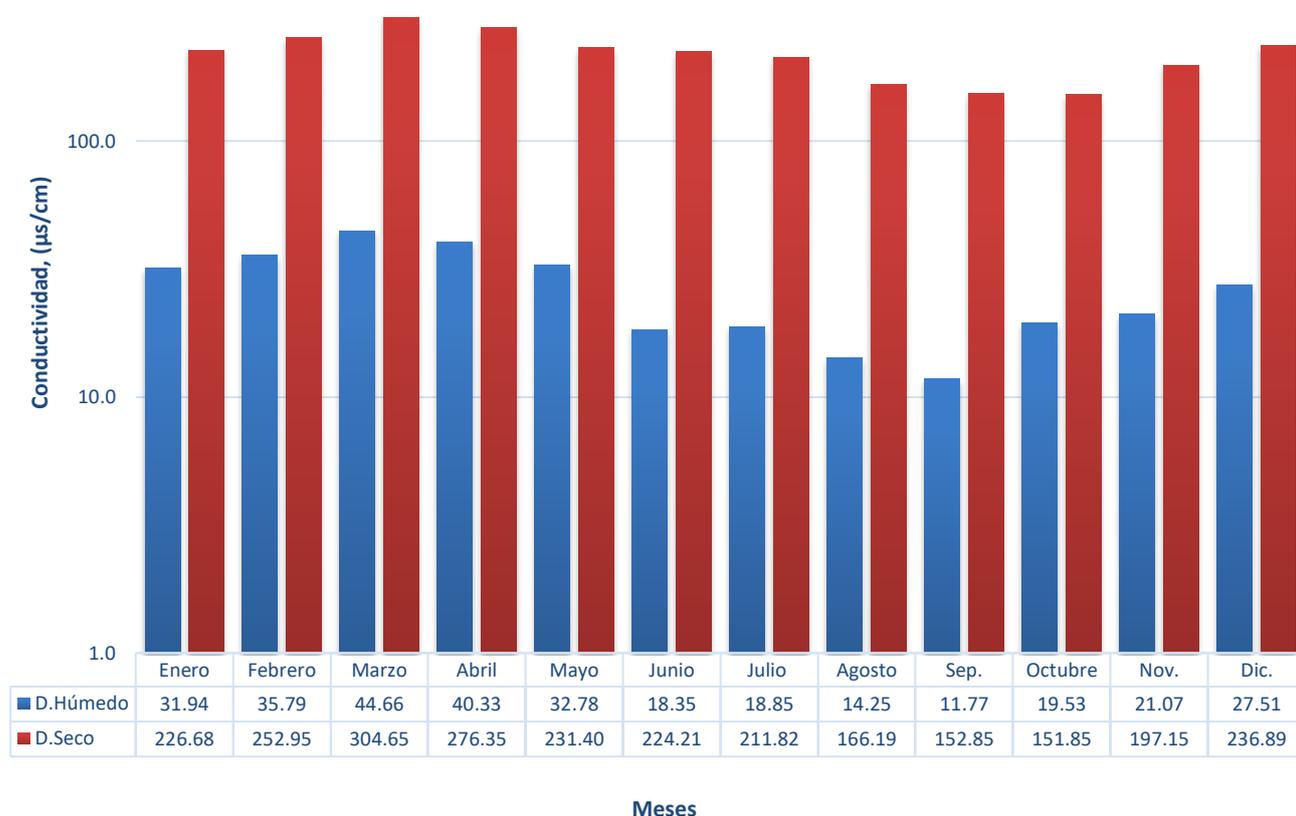


Figura 5.11 Conductividad promedio mensual para los años 2003 al 2015.

En Figura 5.12 se muestra la variación de la conductividad promedio anual del depósito atmosférico, en donde para el depósito húmedo en el PES, el año que alcanza el valor máximo se registra en el 2009, con 45.92 $\mu\text{s/cm}$, esto puede deberse a la poca entrada de humedad en la región de la zona de estudio (SMN,

2009), mientras que el año 2015 presenta el valor mínimo, con 21.81 $\mu\text{s/cm}$, con respecto al PELL, el año 2007 alcanza el valor máximo con 27.28 $\mu\text{s/cm}$, mientras que en el año 2011, es importante señalar y como se comentó al inicio de este capítulo, dicho año presenta una falta de muestra debido a un problema de logística, por lo que el año 2012 presenta una disminución en el valor de conductividad, con 11.53 $\mu\text{eq/L}$. Para el depósito seco, en el PES, el valor máximo se registra en el año 2007, con 377.80 $\mu\text{s/cm}$, mientras que el año 2014 el valor mínimo de conductividad se registra en el año 2012, con 183.20 $\mu\text{s/cm}$, en el PELL en el año 2003, el valor máximo se registra con 300.36 $\mu\text{s/cm}$, y el año 2012 destaca por poseer el valor mínimo de conductividad, con 149.94 $\mu\text{s/cm}$.



Figura 5.12 Conductividad promedio anual para cada periodo estacional de los años 2003 al 2015.

5.7 DETERMINACIÓN DE CATIONES

5.7.1 VARIACIÓN ANUAL DE CATIONES

En la Figura 5.13 se observa la concentración total de cationes presentes en las muestras de depósito húmedo, en donde los datos arrojan que el año que presentó mayor concentración de Na^+ , es el año 2015, con $121.16 \mu\text{eq/L}$, en donde en los meses de junio y julio incrementa de manera considerable, con $27.73 \mu\text{eq/L}$ y $19.03 \mu\text{eq/L}$ respectivamente, como se mencionó en gráficas anteriores, pudo deberse a la poca entrada de humedad en la región. Para el NH_4^+ el año 2012 presentó mayor concentración con $23.73 \mu\text{eq/L}$, registrándose en el mes de octubre mayor presencia de dicho ion, con $19.02 \mu\text{eq/L}$. En el caso del K^+ , el año 2008 se observa un incremento considerable, con $73.02 \mu\text{eq/L}$, en donde en el mes de julio, alcanzó una concentración mayor con $24.19 \mu\text{eq/L}$, pudo deberse a que en dicho mes se presentó el Huracán “Dolly” (SMN, 2008), lo que los vientos pudieron contribuir al aumento de dicho ion. Con respecto al Mg^{2+} , la máxima concentración se presentó en el año 2015, específicamente, en el mes de enero se presentó mayor presencia del ion, con $4.05 \mu\text{eq/L}$. Por último, la mayor concentración de Ca^{2+} se registra en el año 2015, con $58.83 \mu\text{eq/L}$, muy por arriba del resto de los años, donde en el mes de agosto, se presentó la mayor concentración, con $10.44 \mu\text{eq/L}$.

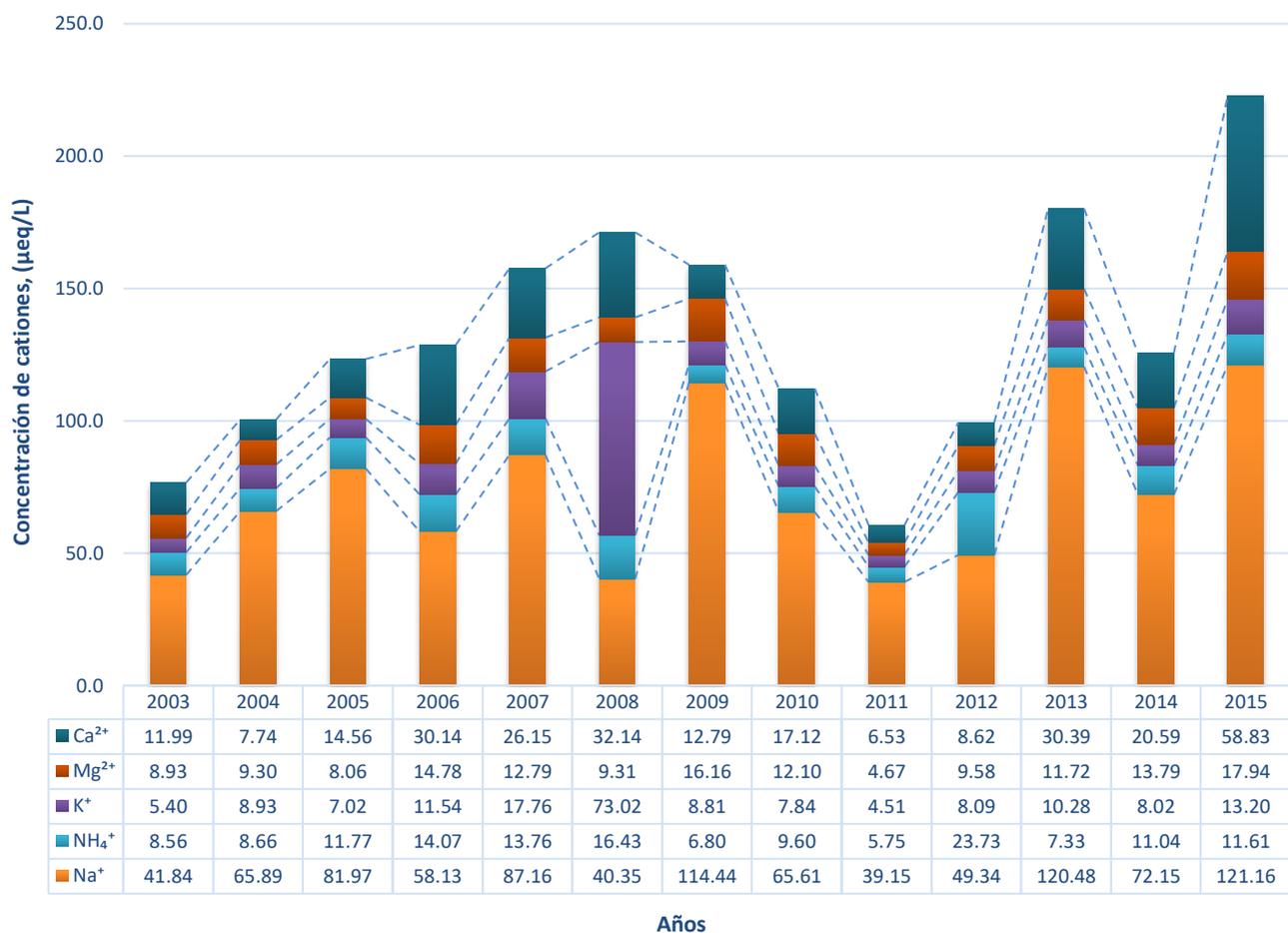


Figura 5.13 Concentración total de cationes en el depósito húmedo, para los años 2003 al 2015.

En la Figura 5.14 se observa la concentración total de cationes presentes en las muestras de depósito seco. Es importante señalar que no se obtuvo presencia de NH_4^+ , en ninguna de las muestras del depósito seco durante el periodo de estudio. Por otro lado, los resultados arrojan que en el año 2011 es donde se presentó la mayor concentración de Na^+ con 34,943.9 $\mu\text{eq/L}$, en dicho año, en su mayoría este ion se presenta en el mes de junio, con 5,969.21 $\mu\text{eq/L}$. Para el K^+ , el año que presentó una mayor concentración es el 2013, con 3,168.80 $\mu\text{eq/L}$, registrándose en el mes de agosto 406.69 $\mu\text{eq/L}$. En el caso del Mg^{2+} , en el año donde se encontró en mayor proporción, es el año 2005, con 9,534.70 $\mu\text{eq/L}$, siendo en el mes de febrero el que presentó una mayor concentración, con 4,388.84 $\mu\text{eq/L}$. Finalmente, para el Ca^{2+} , el año donde se presentó en mayor concentración, es en el año 2005, 12,235.4 $\mu\text{eq/L}$, donde el mes de febrero destaca con 3,958.27 $\mu\text{eq/L}$.

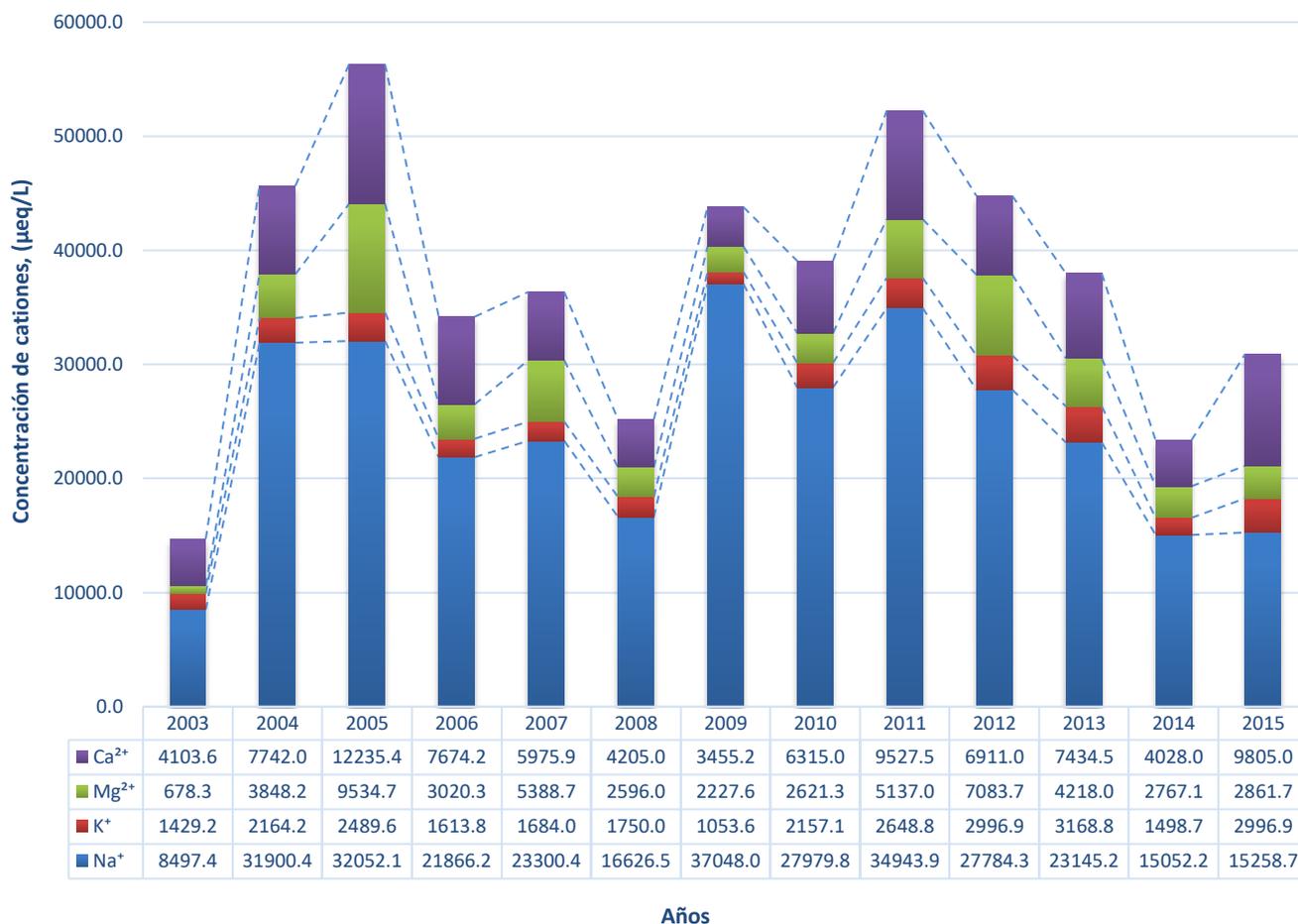


Figura 5.14 Concentración total de cationes en el depósito seco, para los años 2003 al 2015.

5.7.2 VARIACIÓN MENSUAL Y ESTACIONAL DE CATIONES

En la Figura 5.15 se muestran las concentraciones promedio ponderado de cationes para el depósito húmedo, en donde se observa que la mayor concentración de Na⁺ se presentó en el mes de marzo, con 4.21 μeq/L, mientras que la concentración mínima, se registró en el mes de septiembre, con 0.59 μeq/L. Para el NH₄⁺, en el mes de octubre se observó la mayor concentración, con 0.60 μeq/L, en tanto en el mes de septiembre se presentó la menor concentración, con 0.09 μeq/L. En el caso del K⁺, la concentración máxima se obtuvo en el mes de marzo, con 1.28 μeq/L y su concentración mínima se registró en el mes de enero, con 0.06 μeq/L. Para el Mg²⁺, en el mes de marzo alcanzó una concentración máxima, con 0.65 μeq/L, en tanto en el mes de septiembre se presentó la concentración mínima, con 0.10 μeq/L. En tanto, para el Ca²⁺ su concentración máxima, se presentó en el mes de febrero, con 1.08 μeq/L, y su concentración

mínima se registró en el mes de septiembre, con 0.14 $\mu\text{eq/L}$. Finalmente, las concentraciones máximas del Na^+ , K^+ y Mg^{2+} , tienen lugar en el PES, mientras que el NH_4^+ se presentó en el PELL, es importante destacar que, para dicho ion, en el año 2012 se registraron valores por encima del promedio anual; en cambio, para las concentraciones mínimas, del Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} , tienen lugar en el PELL, mientras que para el K^+ pertenece al PES, en donde en el año 2005 se obtuvo una concentración muy por debajo del promedio anual.

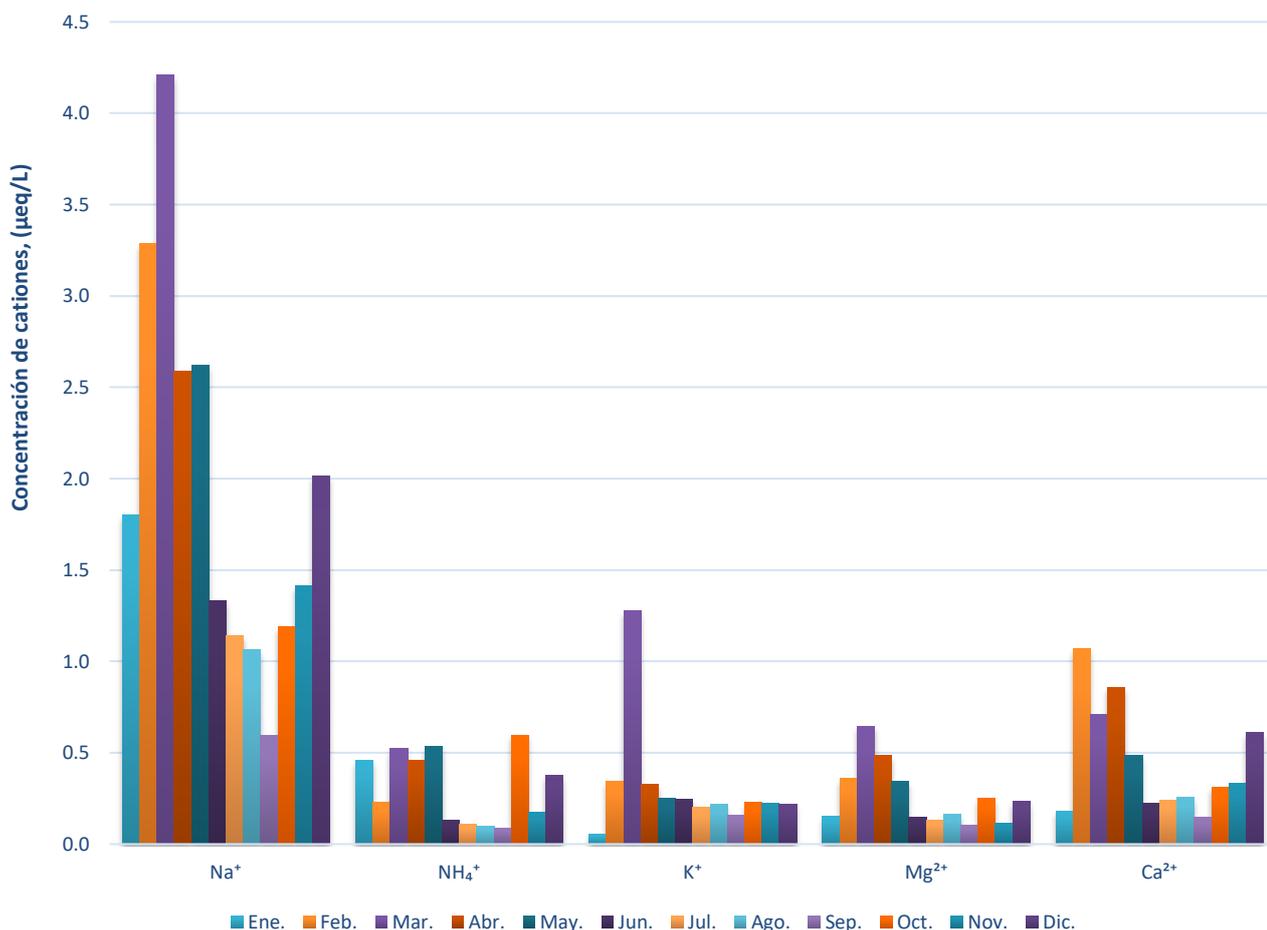


Figura 5.15 Concentración promedio ponderado de cationes del depósito húmedo, para los años 2003 al 2015.

En la Figura 5.16 se muestran las concentraciones promedio de cationes mensual del depósito seco, en donde se observa que para el caso del Na^+ , en el mes de junio alcanzó una concentración máxima de 3,456.05 $\mu\text{eq/L}$, mientras que la concentración mínima se registró en el mes de septiembre, con 1,200.52 $\mu\text{eq/L}$. Para el K^+ la concentración máxima se obtuvo en el mes de febrero, con 407.23 $\mu\text{eq/L}$, mientras que el resto de los meses se tuvo una concentración promedio por

debajo de los 200 $\mu\text{eq/L}$, alcanzando una concentración mínima en el mes de noviembre, con 111.82 $\mu\text{eq/L}$. En el caso del Mg^{2+} se presentó en mayor abundancia en el mes de febrero, con una concentración máxima de 1,289.10 $\mu\text{eq/L}$, mientras que su concentración mínima se presentó en el mes de noviembre, con 195.41 $\mu\text{eq/L}$. Por último, para el Ca^{2+} , su concentración máxima es en el mes de febrero, con 1,619.72 $\mu\text{eq/L}$, y su concentración mínima se registró en el mes de agosto, con 409.08 $\mu\text{eq/L}$. En conclusión, el mes donde se presentó la mayor concentración de iones es en el mes de febrero, como se mencionó en gráficas anteriores, es importante recordar que es el mes donde se registró la mayor cantidad de depósito seco (Mg/km^2), así como es perteneciente al PES, mientras que los meses de agosto, septiembre y noviembre, presentaron una disminución en la concentración de dichos iones, así mismo es importante resaltar que son pertenecientes del PELL.

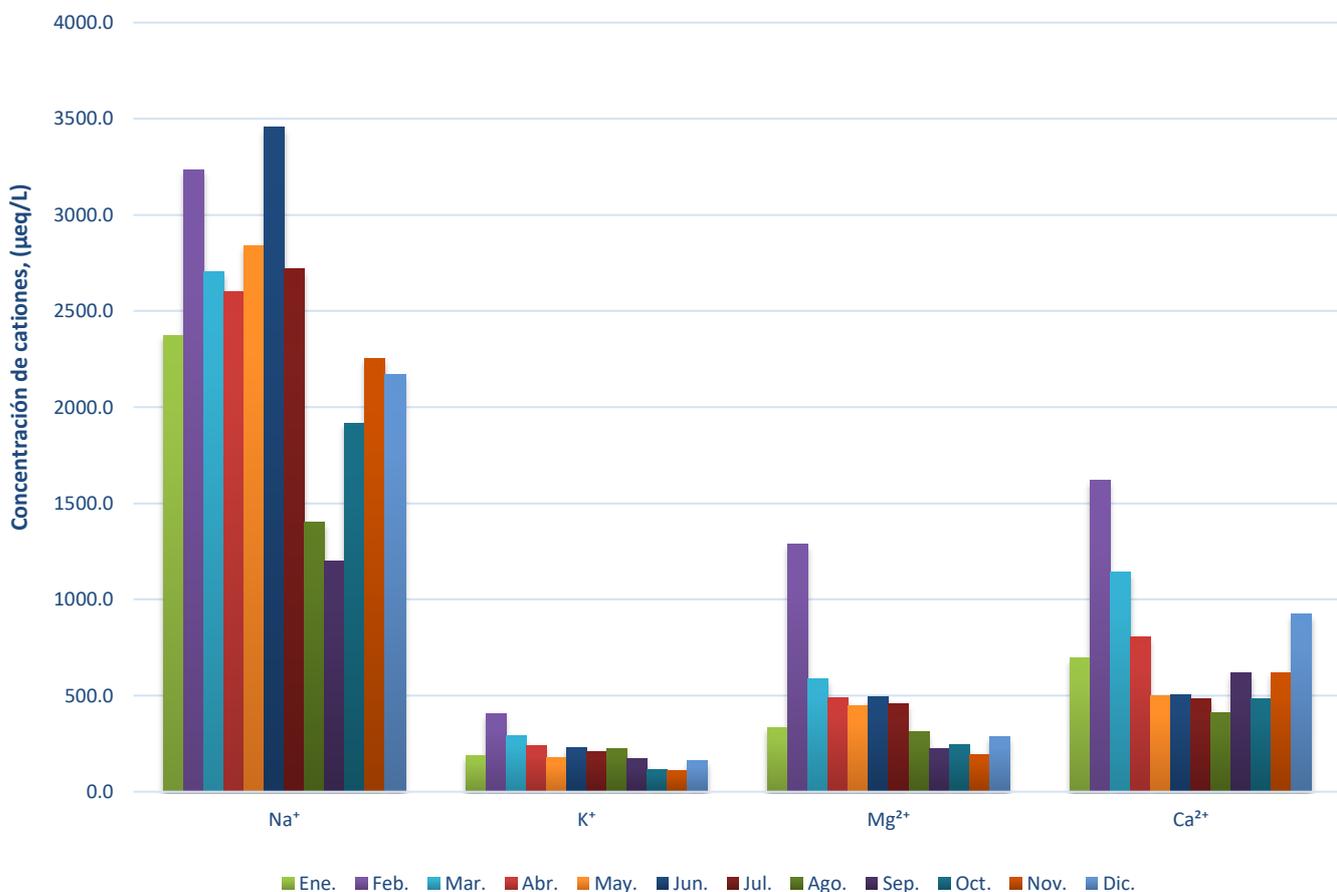


Figura 5.16 Concentración promedio de cationes del depósito seco, para los años 2003 al 2013.

5.7.3 SODIO, (Na⁺)

- 5.7.3.1 Variación Anual.

En la Figura 5.17 podemos observar la cantidad total de Na⁺, (kg/ha), presente en el depósito atmosférico, en donde se puede observar para el depósito húmedo la variación a lo largo de los 13 años de estudio, así mismo, en el año 2005, se tuvo la mayor cantidad de dicho ion, con 21.15 kg/ha, por el contrario, en el año 2008 se registró la menor cantidad de Na⁺, con 5.83 kg/ha. Para el caso del depósito seco, en el año 2011 posee la mayor cantidad, con 31.94 kg/ha, mientras que en el año 2003 se obtuvo la cantidad mínima de Na⁺ que el resto de los años, con 7.77 kg/ha.

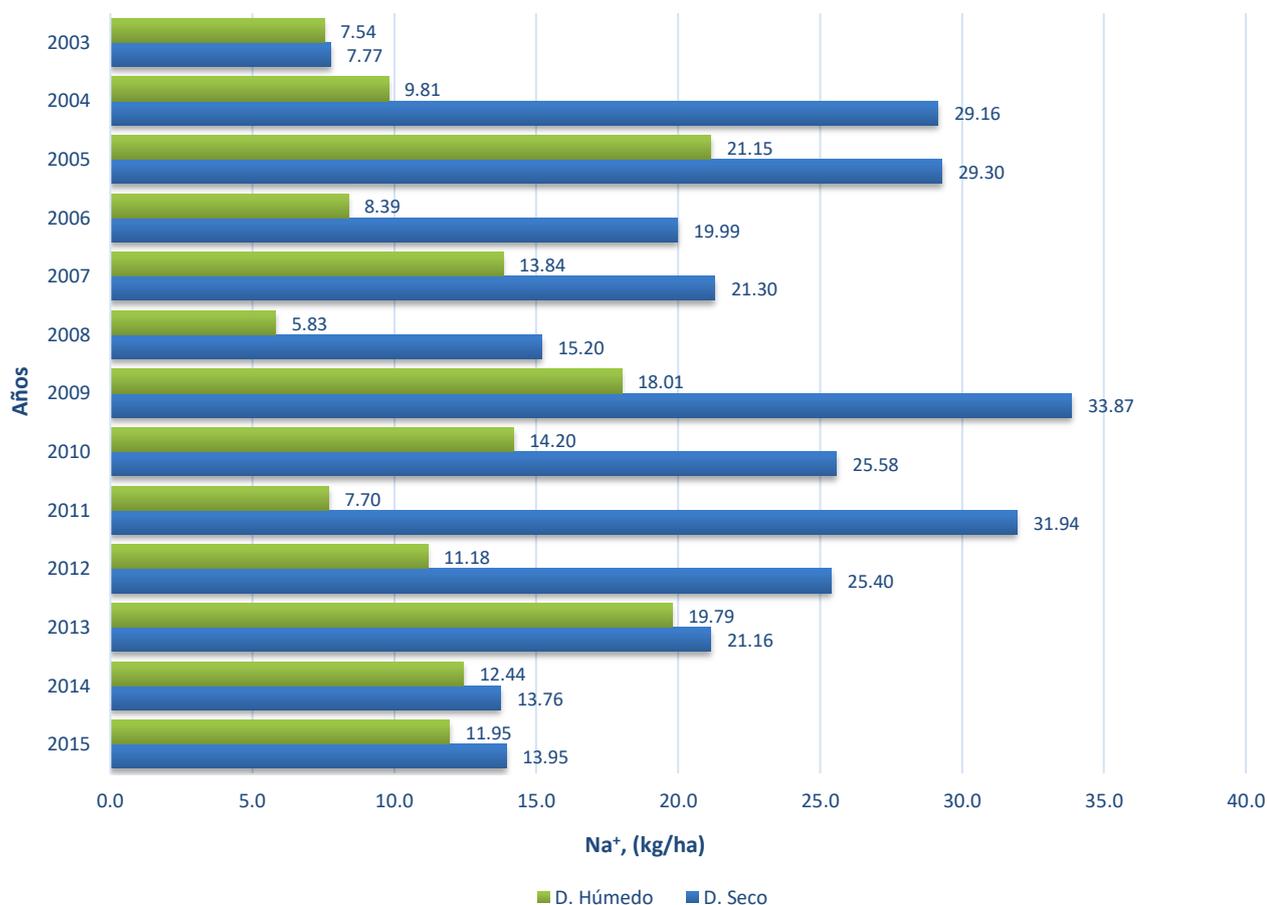


Figura 5.17 Cantidad total anual de Na⁺ (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

- **5.7.3.2 Variación Mensual y Estacional.**

En la Figura 5.18 podemos observar la cantidad de Na⁺ presente en el depósito húmedo, en donde en el mes de agosto, presentó mayor presencia de dicho ion, con 37.55 kg/ha, seguido por el mes de julio con 30.93 kg/ha, cabe recordar que son meses pertenecientes al PELL y donde existe mayor presencia de precipitación, mientras que el mes de enero registra la cantidad menor que el resto de los meses, con 1.86 kg/ha, además de pertenecer al PES. En el caso del depósito seco, en el mes de junio, presentó un incremento considerable y destaca sobre la mayoría de los meses por poseer la mayor cantidad de dicho ion, con 34.75 kg/ha, así mismo este incremento se da en el PELL, por otro lado, en el mes de septiembre registró la menor cantidad de Na⁺, con 10.97 kg/ha y pertenece al PELL, esto puede deberse tanto para la mayor como la menor cantidad de dicho ion en el depósito seco, los eventos meteorológicos propios de la región.

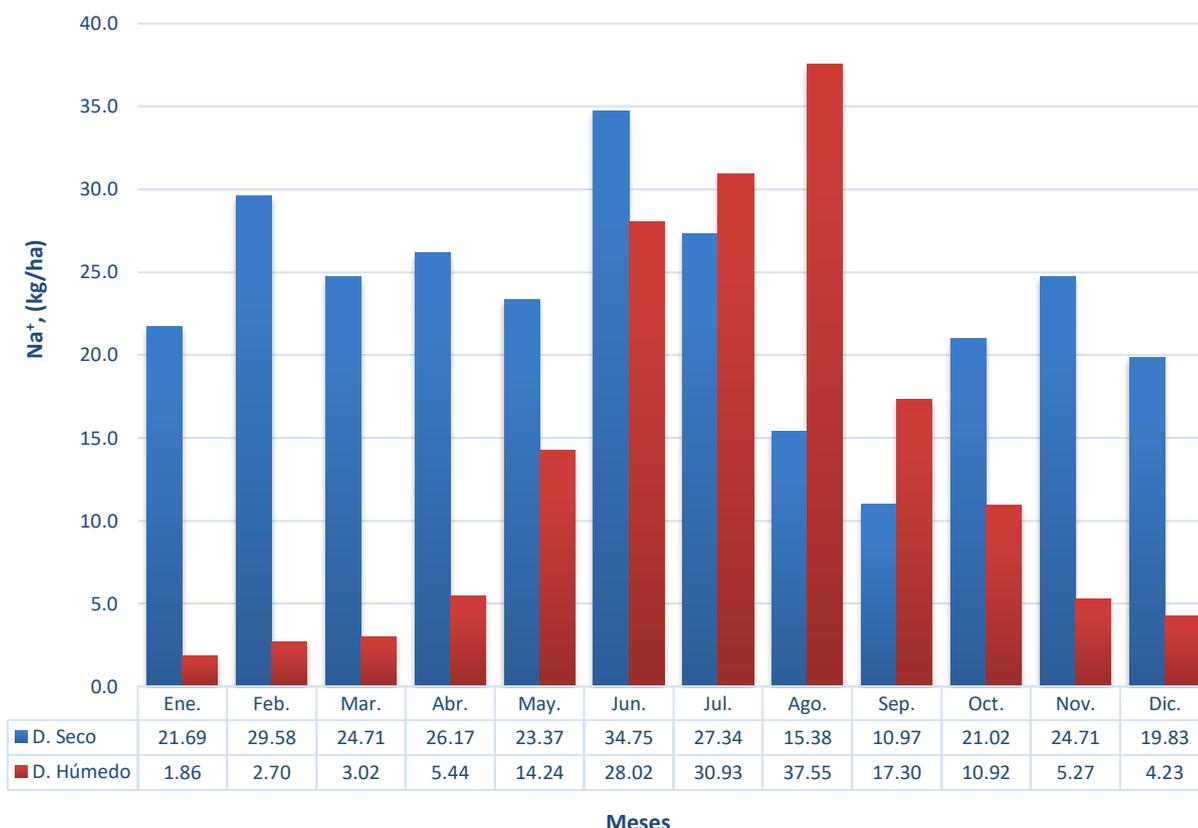


Figura 5.18 Cantidad total mensual de Na⁺ (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

5.7.4 AMONIO, (NH₄⁺)

• 5.7.4.1 Variación Anual

En La Figura 5.19 se presenta la cantidad total de NH₄⁺ para el depósito húmedo, es importante señalar y como se mencionó anteriormente, en ninguna de las muestras de depósito seco, se registró la presencia de dicho ion. Con respecto al depósito húmedo, en el año 2012 se observó un aumento considerable y por arriba del promedio con respecto al resto de los años de estudio, con 5.44 kg/ha, mientras que en el año 2014 posee la cantidad mínima, con 0.52 kg/ha.

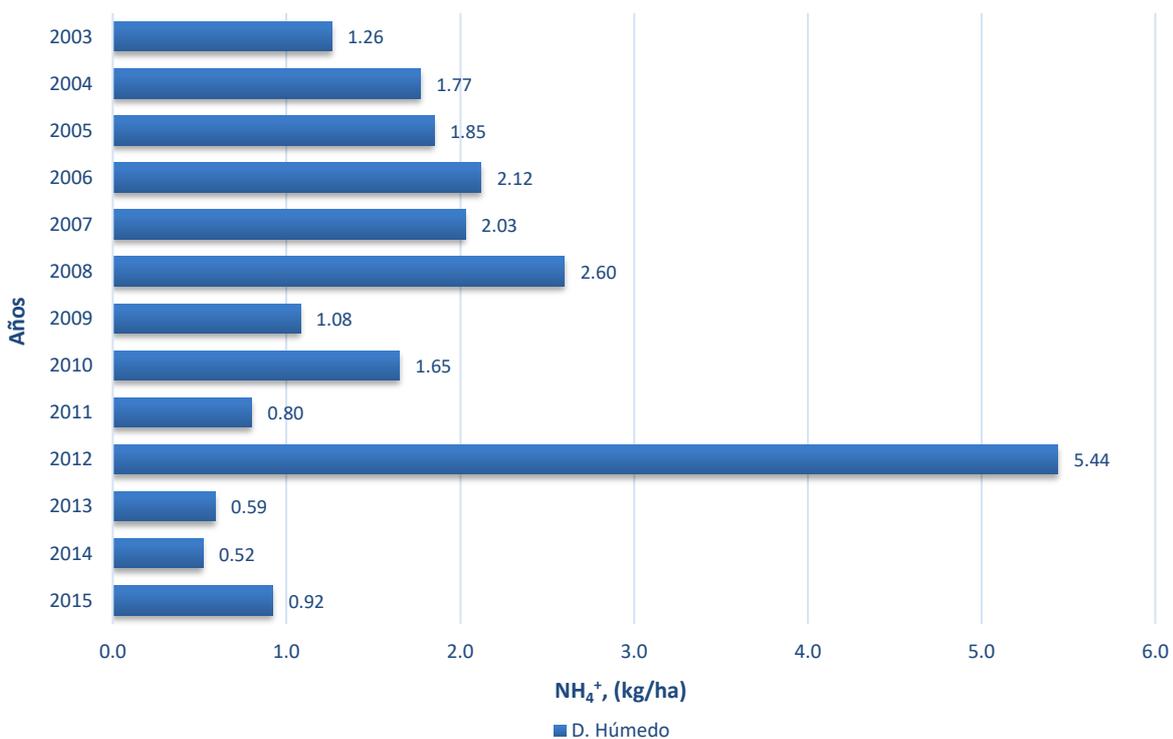


Figura 5.19 Cantidad total anual de NH₄⁺ (kg/ha), contenido en el depósito húmedo para los años 2003 al 2015.

• 5.7.4.2 Variación Mensual y Estacional

En la Figura 5.20 se observar la variación de NH₄⁺ para el depósito húmedo a lo largo del año, en donde en el mes de octubre presentó un aumento importante en la cantidad de NH₄⁺, con 5.89 kg/ha, en comparación con el resto de los meses, este aumento se da en el PELL, por otro lado, en el mes de febrero se registró la disminución del mismo con 0.23 kg/ha, y se presentó en el PES, es importante

señalar la clara variación que hay a lo largo del año con ambos periodos estacionales, en donde se observó un aumento en el PELL con respecto al PES

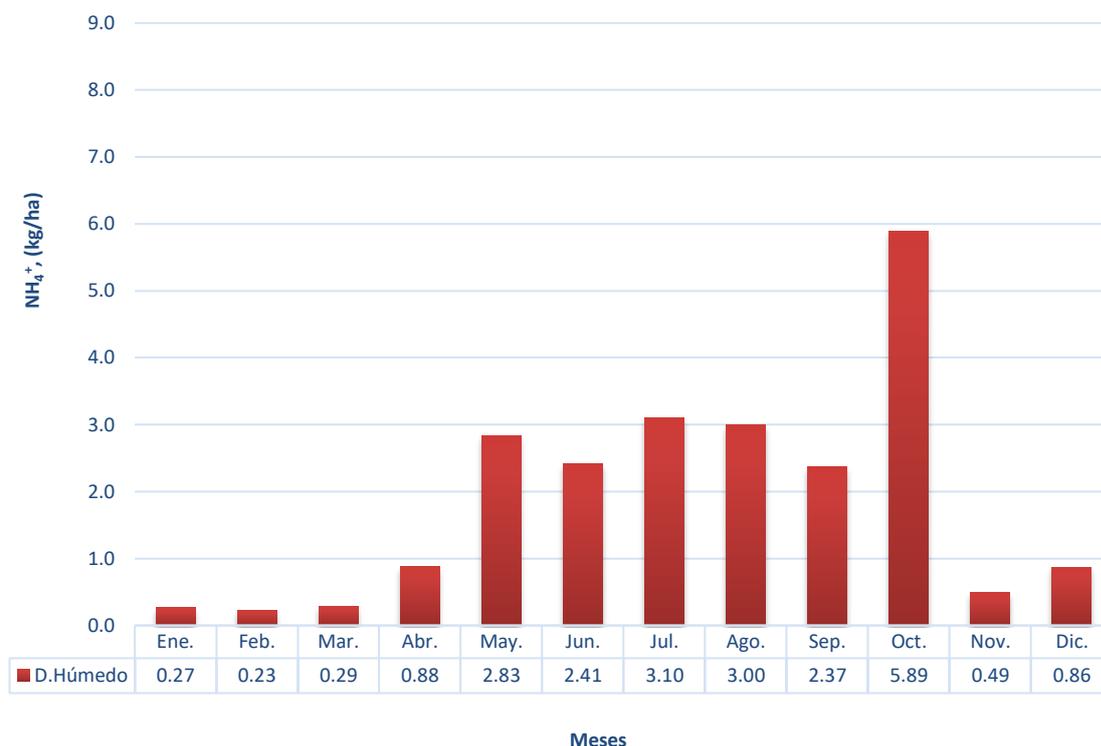


Figura 5.20 Cantidad total mensual de NH_4^+ (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

5.7.5 POTASIO, (K^+)

- *5.7.5.1 Variación Anual*

En la Figura 5.21 se muestra la cantidad de K^+ contenido en el depósito atmosférico, en donde se observa para el depósito húmedo, que el año donde hay un considerable aumento con respecto al resto, es en el año 2008, con 11.99 kg/ha, mientras que el resto de los años se mantienen por debajo de los 5 kg/ha, por otro lado, en el año 2003, posee la menor cantidad, con 0.97 kg/ha. Para el depósito seco, la mayor cantidad de K^+ se presentó en el año 2013, con 4.92 kg/ha, y la cantidad mínima se obtuvo en el año 2003, con 2.22 kg/ha.

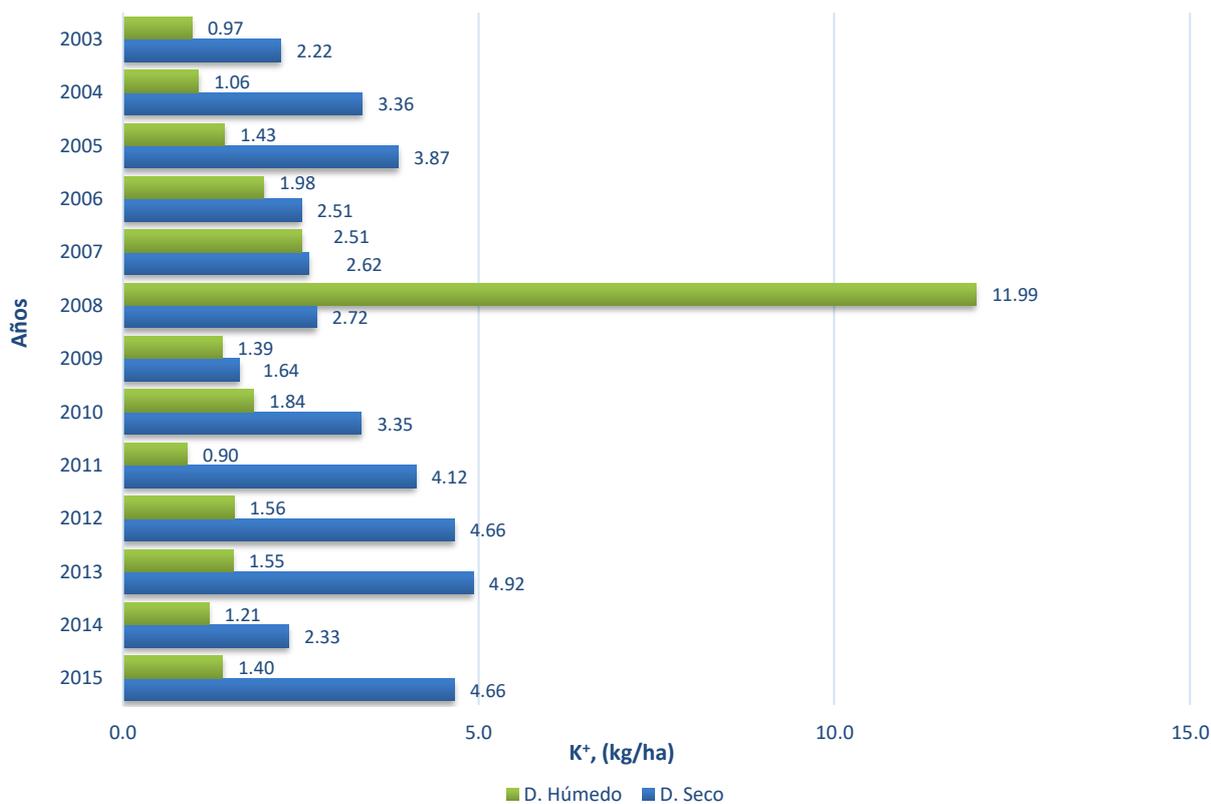


Figura 5.21 Cantidad total anual de K⁺ (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

- **5.7.5.2 Variación Mensual y Estacional**

En la Figura 5.22 se presenta la variación mensual de la cantidad total del depósito atmosférico, en donde se observa que para el depósito húmedo, la mayor cantidad de K⁺ se depositó en el mes de agosto, con 6.24 kg/ha, así mismo es importante señalar que es el mes donde hay una mayor precipitación en la región de estudio y por lo tanto pertenece al PELL, mientras que en el mes de enero hay muy poca cantidad de dicho ion, con 0.18 kg/ha y perteneciente al PES, además en dicha figura se puede observar la variación clara entre ambos periodos estacionales. Para el depósito seco, destaca el mes de febrero con la mayor cantidad, con 6.33 kg/ha, como se ha venido mencionando en gráficas anteriores, es el mes donde hay una mayor cantidad de depósito seco además de pertenecer al PES, por el contrario, en el mes de noviembre registró la menor cantidad de dicho ion con el resto de los meses, con 2.09 kg/ha, así como se presenta en el PES.

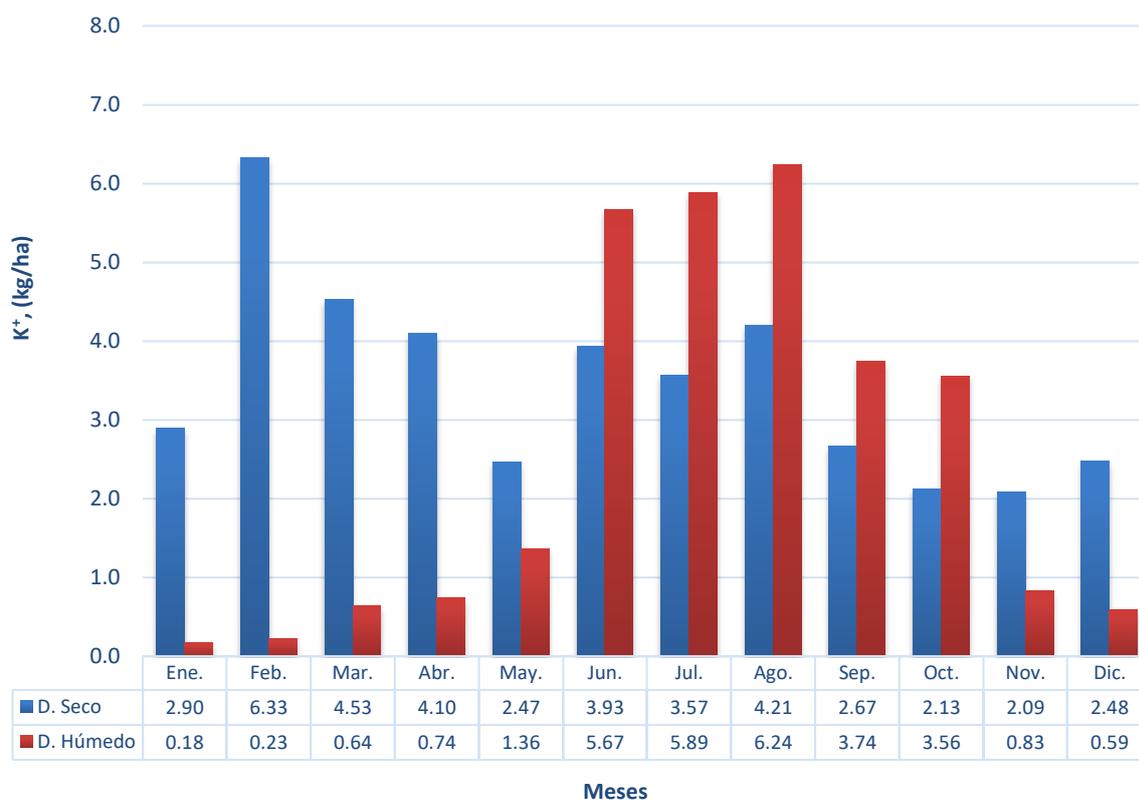


Figura 5.22 Cantidad total mensual de K⁺ (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

5.7.6 MAGNESIO, (Mg²⁺)

• 5.7.6.1 Variación Anual

En la Figura 5.23 se muestra la cantidad total anual de Mg²⁺ presente en el depósito atmosférico, en donde se puede observar para el depósito húmedo que el año que presentó una mayor cantidad es el 2009, con 2.53 kg/ha, mientras que el año 2007 registró la menor cantidad, con 1.22 kg/ha, es importante señalar y como se observa en la gráfica, el año 2011 presentó una disminución considerable, como se mencionó al principio de este capítulo, esto se debe a problemas de logística con las muestras. Por otro lado, para el depósito seco, en el año 2005 presentó un aumento considerable en la cantidad de dicho ion y muy por arriba del promedio, con 4.60 kg/ha, mientras que en el año 2003 registró la mínima cantidad, con 0.33 kg/ha.

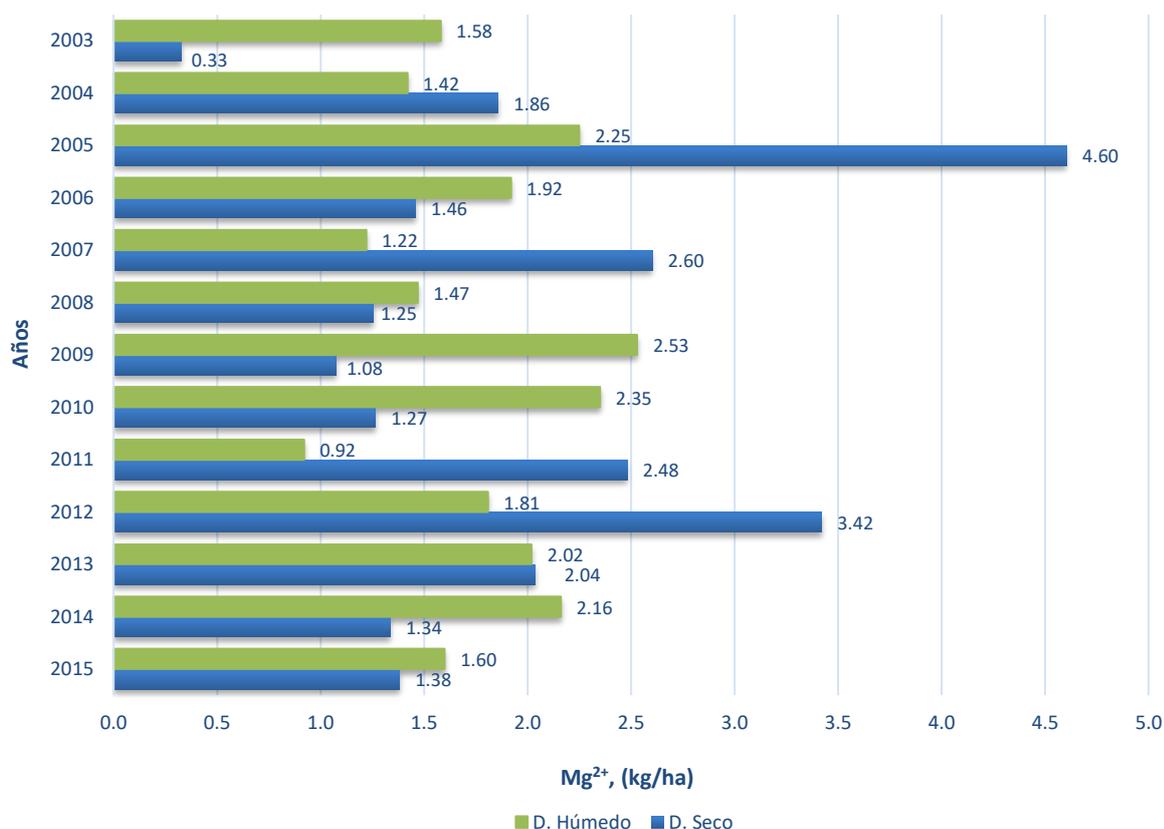


Figura 5.23 Cantidad total anual de Mg^{2+} (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

- **5.7.6.2 Variación Mensual y Estacional**

En la Figura 5.24 se presenta la variación de la cantidad mensual de Mg^{2+} , en el depósito atmosférico, en donde para el depósito húmedo se tiene que en el mes de agosto se registró la cantidad máxima, con 4.95 kg/ha, como se ha venido mencionando, recordemos que es en el mes donde se presenta la mayor precipitación a lo largo del año y se da en el PELL, por otro lado, en el mes de febrero se presentó la mínima cantidad, con 0.27 kg/ha, y pertenece al PES, así mismo, se puede observar la variación con respecto a ambos periodos estacionales. En el caso del depósito seco, el mes que presentó un incremento considerable, es febrero, con 6.23 kg/ha, hay que recordar que pertenece al PES y es el mes donde hay una mayor cantidad de depósito seco, así mismo, en el mes de septiembre, se registró la menor cantidad, con 1.07 kg/ha, y pertenece al PELL.

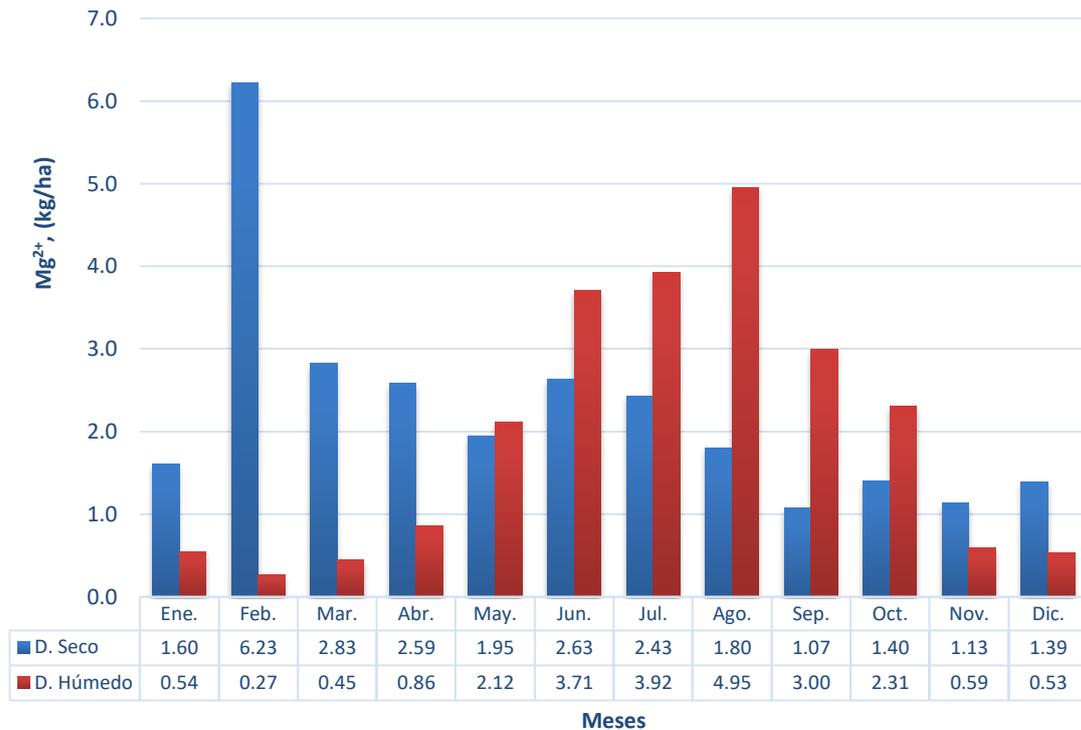


Figura 5.24 Cantidad total mensual de Mg^{2+} (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

5.7.7 CALCIO, (Ca^{2+})

- *5.7.7.1 Variación Anual*

En la Figura 5.25, se muestra la cantidad total del ion Ca^{2+} presente en el depósito atmosférico, en donde se observa para el depósito húmedo en el año 2008, un incremento importante, con 5.76 kg/ha, mientras que en el año 2004 registró la menor cantidad de dicho ion, con 1.07 kg/ha, como se ha señalado anteriormente y mediante la gráfica, se sabe que en el año 2011 se observa la menor cantidad, no es tomado en cuenta debido al inconveniente ya mencionado. En el caso del depósito seco, el año 2005 destaca por poseer la mayor cantidad, con 9.73 kg/ha, y la menor cantidad de Ca^{2+} , se presentó en el 2014 con 3.20 kg/ha.

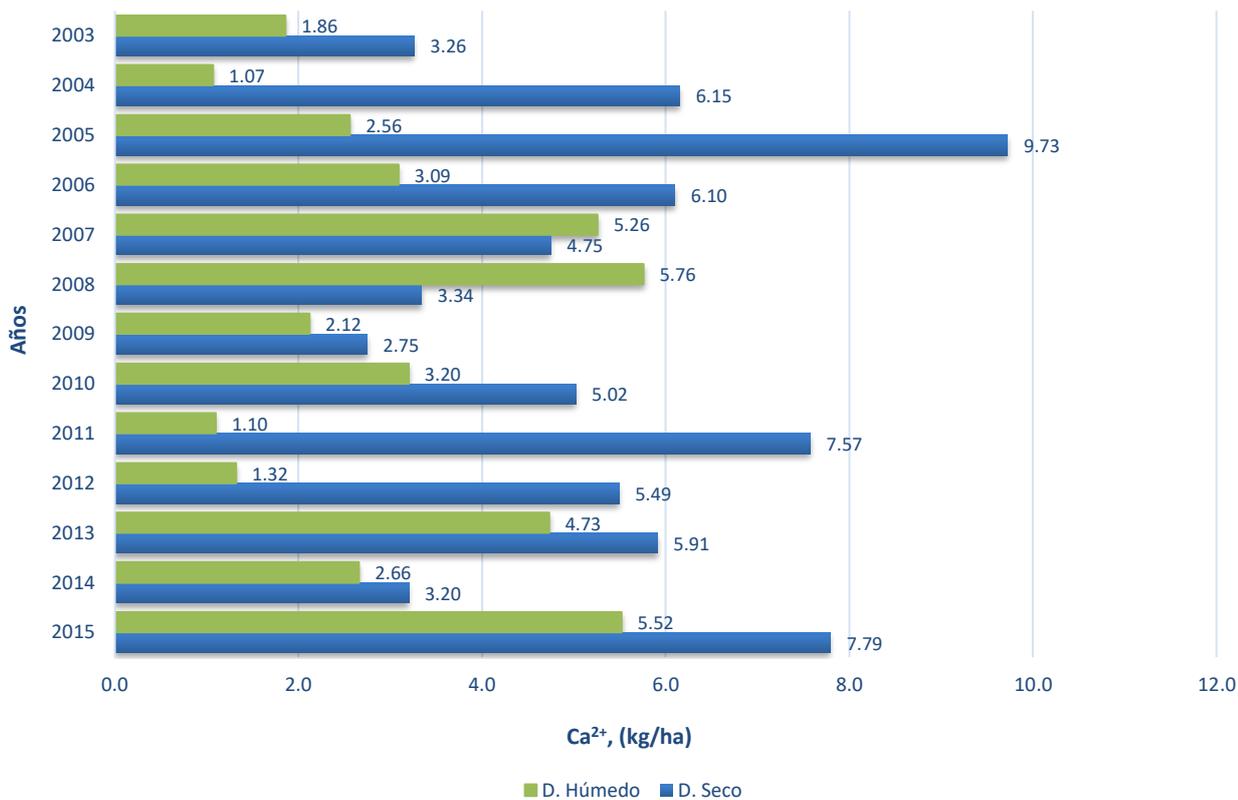


Figura 5.25 Cantidad total anual de Ca^{2+} (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

- **5.7.7.2 Variación Mensual y Estacional**

En la Figura 5.26 se puede observar la variación mensual de la cantidad de Ca^{2+} en el depósito atmosférico, en donde para el depósito húmedo la variación con respecto a ambos periodos estacionales es clara y marcada, por lo que el mes de agosto, registró la mayor cantidad, con 8.93 kg/ha, así mismo como se ha mencionado en gráficas anteriores, es el mes que presentó mayor precipitación a lo largo del año y evidentemente pertenece al periodo estacional de lluvias, por otro lado, en el mes de enero, presentó la mínima cantidad depositada a lo largo del año, con 0.55 kg/ha, así mismo se observa en el PES la pequeña contribución de dicho ion con respecto al PELL. Para el depósito seco, en el mes de febrero, se presentó la mayor cantidad del ion Ca^{2+} con 12.88 kg/ha, y en el mes de mayo se registró la mínima cantidad, con 3.58 kg/ha, ambos casos se registran en el PES, así mismo podemos observar claramente la diferencia entre ambos periodos estacionales.

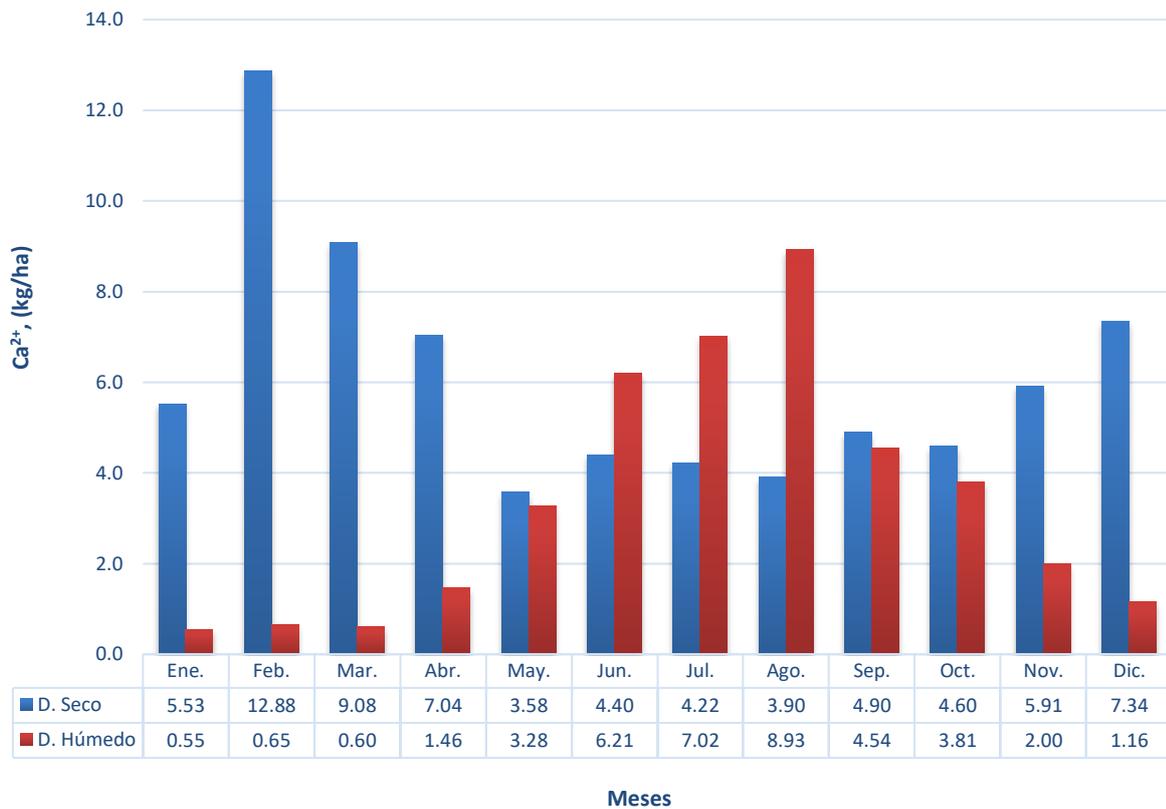


Figura 5.26 Cantidad total mensual de Ca^{2+} (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

En conclusión, en la Figura 5.27 podemos observar que de los cationes el ion que más abunda en la región de estudio para el depósito húmedo, es Na^+ con 58%, por lo que la abundancia de los iones, se resumen en: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} = \text{NH}_4^+$, mientras que, para el depósito seco, el ion que más abunda es el Na^+ con un 67%. Esto se puede resumir como: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$, para los 13 años del periodo de estudio.

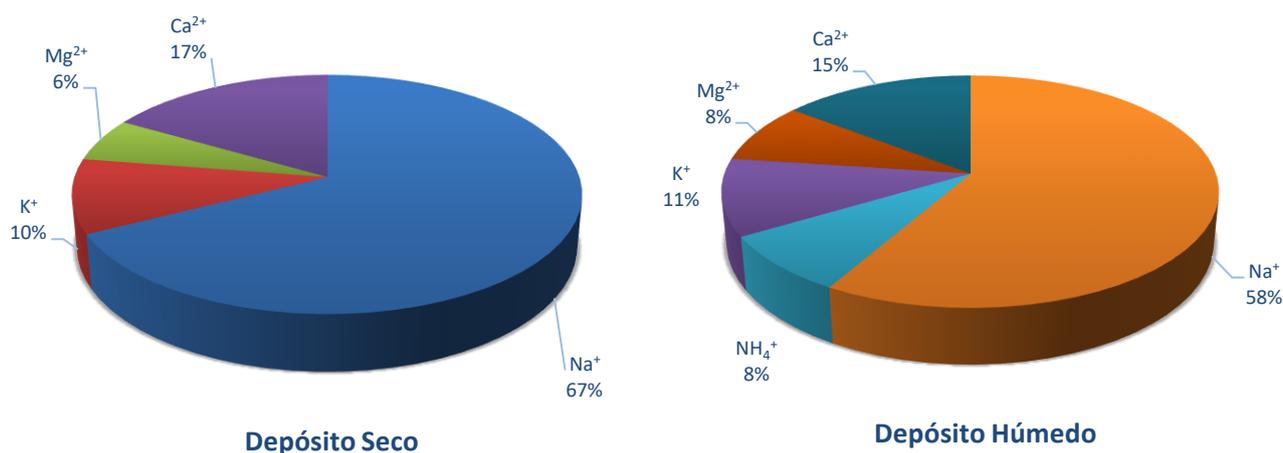


Figura 5.27 Distribución porcentual de cationes del depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

5.8 DETERMINACIÓN DE ANIONES

5.8.1 VARIACIÓN ANUAL DE ANIONES

En la Figura 5.28 se observa la concentración total de aniones presentes en las muestras de depósito húmedo, en donde el Cl⁻ en el año 2015 presentó la mayor concentración que el resto de los años, con 202.76 $\mu\text{eq/L}$, mientras que en el año 2004 registró la mínima cantidad con 67.94 $\mu\text{eq/L}$, como se ha venido señalando, el año 2011 presenta cantidades mínimas y no se toma en cuenta por los inconvenientes presentados citados al inicio de dicho capítulo. En el caso del NO₃⁻ en el año 2008 sobre sale con una concentración máxima de 64.56 $\mu\text{eq/L}$, por otro lado, el año 2012 presentó la mínima cantidad que el resto de los años de estudio, con una concentración de 23.69 $\mu\text{eq/L}$. Finalmente, para el SO₄²⁻ se observó una mayor presencia y una variación importante, en donde el año 2015 sobre sale con un incremento considerable con respecto al resto, con 121.29 $\mu\text{eq/L}$, mientras que el año 2003 registró la mínima cantidad, con 44.57 $\mu\text{eq/L}$.



Figura 5.28 Concentración total de aniones en el depósito húmedo, para los años 2003 al 2015.

En la Figura 5.29 se observa la concentración total de aniones presentes en las muestras de depósito seco, así mismo es importante mencionar que durante la cuantificación de los iones, se encontró la presencia del ion F⁻, Br⁻, PO₄³⁻ en concentraciones menores con respecto al resto, por lo que se presenta en una gráfica posterior. Para el Cl⁻, se puede observar que posee concentraciones muy grandes en comparación con lo mencionado en la gráfica anterior para el depósito húmedo, por lo que la máxima concentración se presentó en el año 2011, con 43,178.30 µeq/L, mientras que en el año 2014 registró la mínima cantidad, con 10,542.15 µeq/L. Para el NO₃⁻ la máxima cantidad se presentó en el año 2005, con 2,711.74 µeq/L, mientras que el año 2003 registró la mínima cantidad, con 427.04 µeq/L. En el caso del SO₄²⁻, en el año 2005 se observa un incremento considerable, con 13,083.42 µeq/L, por otro lado, en el año 2003 tiene lugar la mínima cantidad, con 2,076.26 µeq/L. Para el HCO₃⁻, en el año 2015, se observó la mayor cantidad,

con 1,234.91 $\mu\text{eq/L}$, mientras que en el año 2012 presentó la mínima concentración, con 258.30 $\mu\text{eq/L}$.

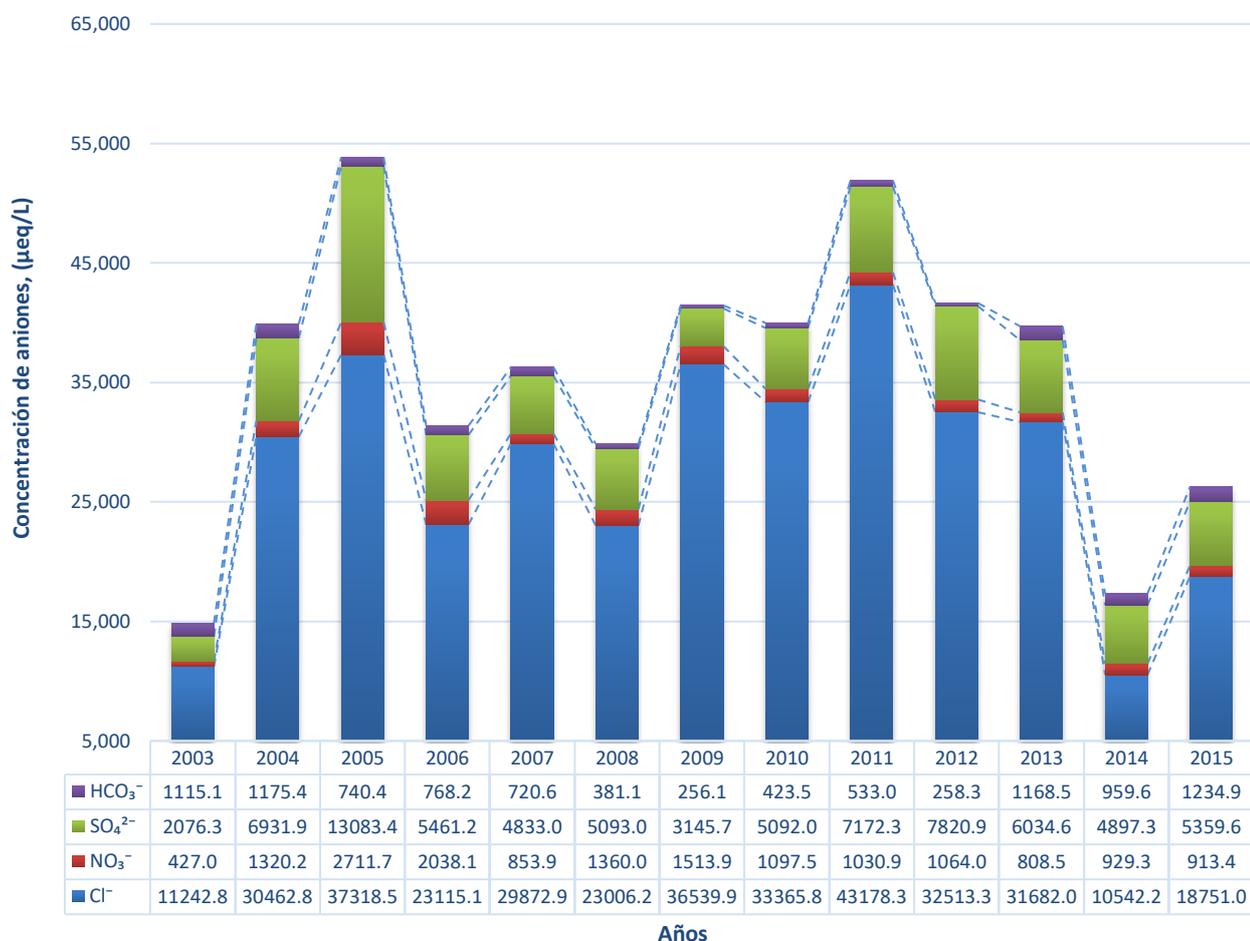


Figura 5.29 Concentración total de aniones en el depósito seco, para los años 2003 al 2015.

En la Figura 5.30 se muestra la concentración total anual para el ion F^- , Br^- y PO_4^{3-} presente en el depósito seco, para los 13 años del periodo de estudio. Para el F^- se calculó una concentración total de 559.26 $\mu\text{eq/L}$, destacando el año 2004, con una concentración de 76.69 $\mu\text{eq/L}$. En el caso del Br^- , se calculó una concentración total de 145.98 $\mu\text{eq/L}$, y en el año 2005 se observó una concentración máxima de 33.05 $\mu\text{eq/L}$. Para el PO_4^{3-} en el año 2004 se presentó la concentración máxima, con 2,847.6 $\mu\text{eq/L}$, dicha concentración se encuentra muy por arriba del promedio, por otro lado, en el año 2010 se registró la menor concentración, con 83.9 $\mu\text{eq/L}$; en los tres iones mencionados anteriormente se analizaron por separado del resto ya que se tienen concentraciones pequeñas al resto de los aniones.

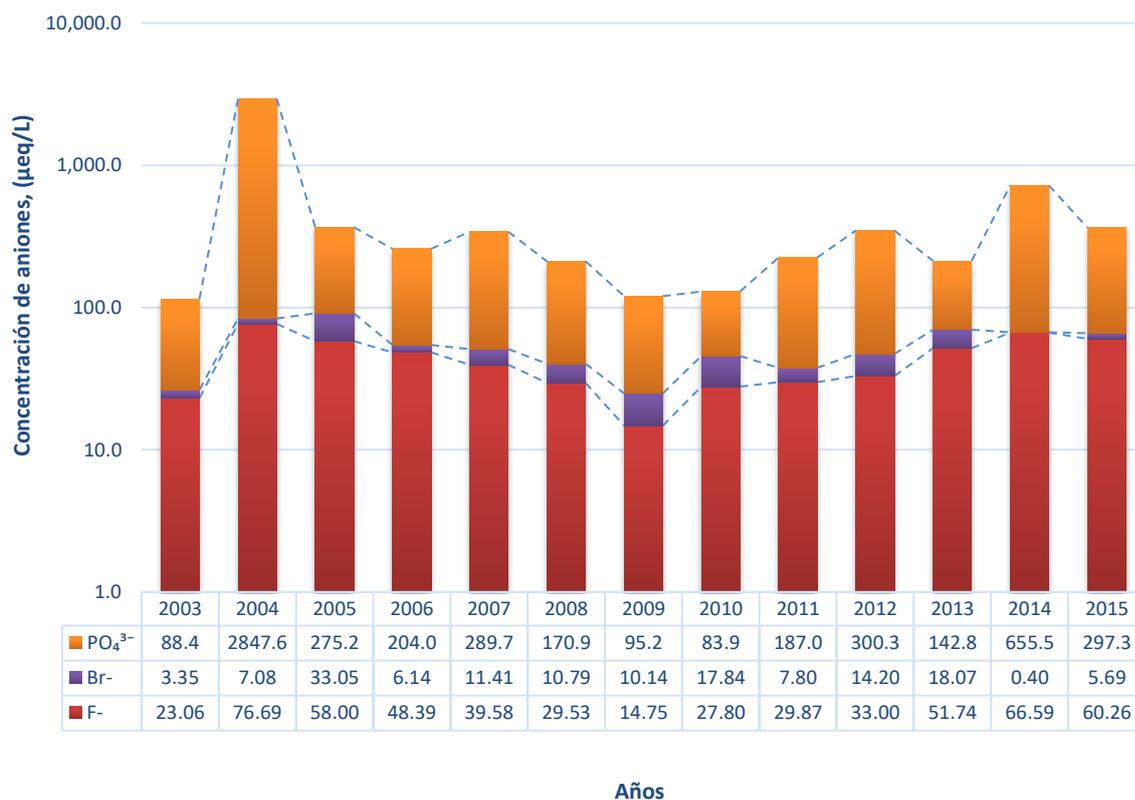


Figura 5.30 Concentración anual del depósito seco, para el ion F⁻, Br⁻ y PO₄³⁻ para los años 2013 al 2015.

5.8.2 VARIACIÓN MENSUAL Y ESTACIONAL

En la Figura 5.31 se muestran las concentraciones promedio ponderado de aniones para el depósito húmedo, en donde para el ion Cl⁻ se observa que en el mes de febrero presentó la máxima concentración promedio, con 5.33 µeq/L, seguido por el mes de abril, con 5.27 µeq/L, mientras que para el mes septiembre, presentó la menor concentración, con 1.94 µeq/L. Para el NO₃⁻, se observa la variación y disminución en el PELL, con respecto al PES, así mismo, en el mes de febrero se registró la mayor concentración, con 2.73 µeq/L, seguido por el mes de diciembre, con 1.96 µeq/L, en cambio, en el mes de agosto se registró la concentración mínima, con 0.36 µeq/L. Finalmente, para el SO₄²⁻, en el mes de abril, alcanzó la máxima concentración, con 3.65 µeq/L, seguido por el mes de marzo, con 2.91 µeq/L, en cambio, en el mes de septiembre se presentó la concentración mínima, con 0.72 µeq/L. Podemos concluir que las mayores y mínimas, concentraciones se

registraron en los meses pertenecientes al PES, en cambio, las mínimas concentraciones se registran en el PELL.

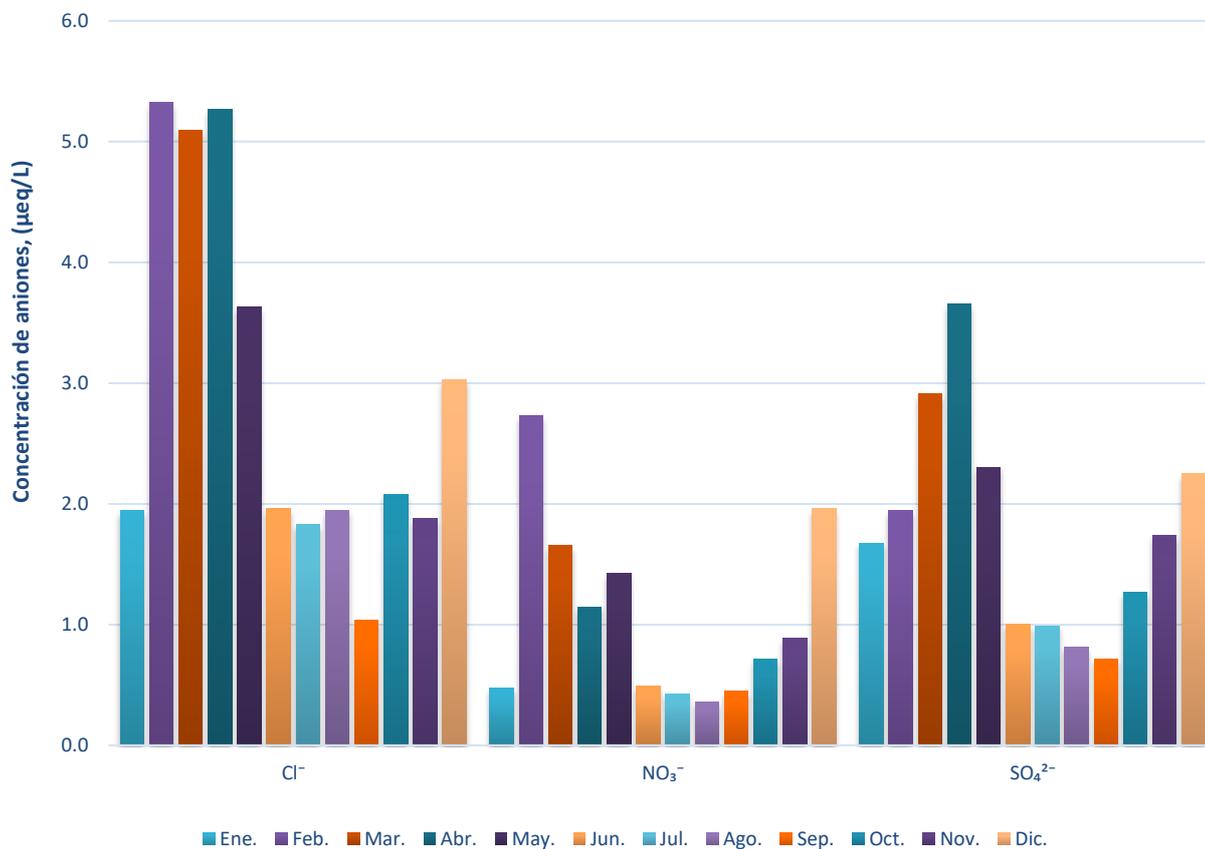


Figura 5.31 Concentración promedio de aniones en el depósito húmedo, para los años 2003 al 2015.

En la Figura 5.32 se muestran las concentraciones promedio mensual de aniones para el depósito seco, en donde se observa para el caso del Cl⁻, las concentraciones elevadas a lo largo de los meses, en donde destaca el mes de febrero con la mayor concentración, con 3,905.82 µeq/L, mientras que, en el mes de septiembre, se presentó la concentración mínima, con 1,308.97 µeq/L. Para el NO₃⁻, la concentración máxima se obtuvo en el mes de febrero, con 267.41 µeq/L, en tanto, la concentración mínima se obtuvo en el mes de agosto, con 66.49 µeq/L. En el caso del SO₄²⁻, el mes donde alcanza la mayor concentración es febrero, con 1,176.39 µeq/L, por otro lado, la concentración mínima de dicho ion, se registró en el mes de octubre, con 331.58 µeq/L. Por último, para el HCO₃⁻ su concentración máxima se registró en el mes de septiembre, con 163.99 µeq/L y su concentración

mínima, se presentó en el mes de abril, con 41.95 $\mu\text{eq/L}$. Es importante recalcar que, en la mayoría de los iones, la concentración máxima se alcanzó en el mes de febrero y perteneciente al PES, siendo este dónde se presentó la mayor cantidad de depósito seco, por el contrario para el HCO_3^- la mayor concentración la alcanzó en el mes de septiembre, en donde se obtuvo la mínima cantidad de depósito seco y por lo tanto pertenece al PELL, mientras que para el PELL la mayoría se presentó en mayor concentración en dicho periodo estacional, con excepción del HCO_3^- , en donde se registra en el PES.

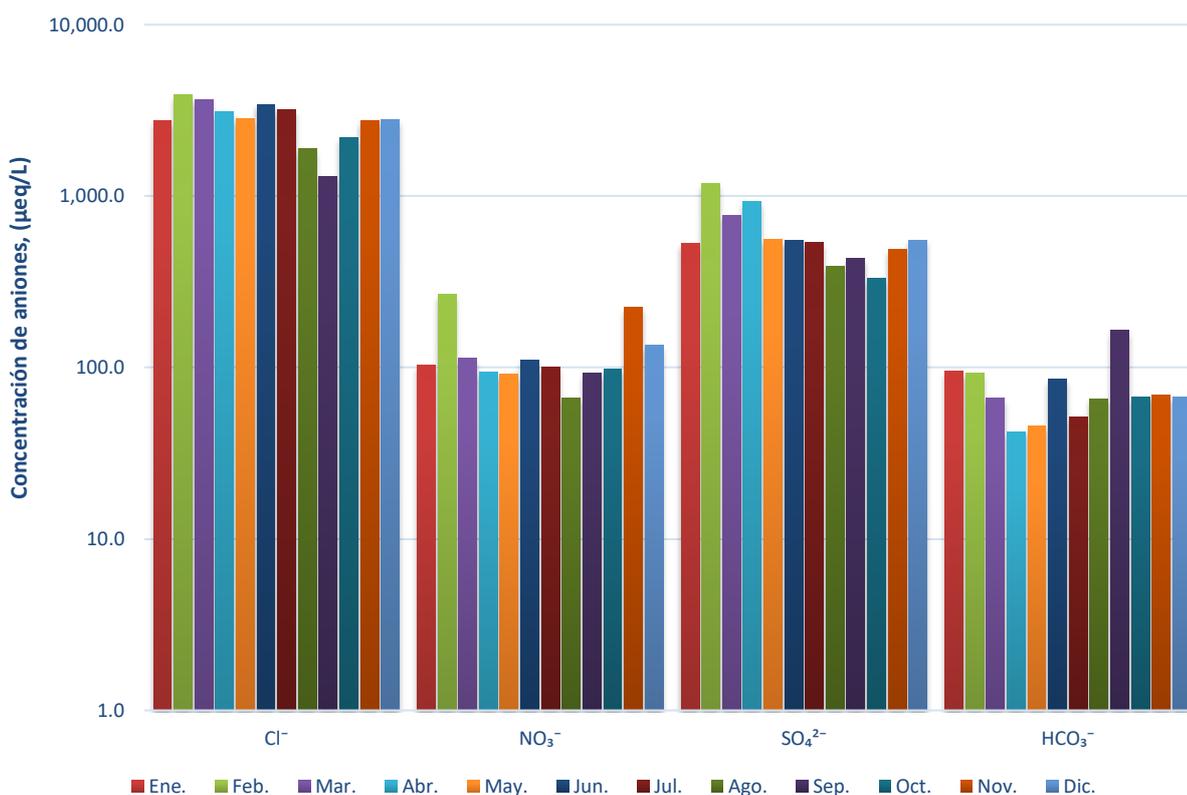


Figura 5.32 Concentración promedio de aniones (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y HCO_3^-) en el depósito seco, para los años 2003 al 2015.

En la Figura 5.33 se observa la concentración promedio mensual para los iones que se encuentran en concentraciones muy bajas en el depósito seco. Para el F^- se observa la variación a lo largo de los meses, en donde en el mes de septiembre se presentó la máxima concentración, con 7.15 $\mu\text{eq/L}$, por el contrario, en el mes de agosto se observó la menor concentración con el resto, con 2.84 $\mu\text{eq/L}$. En el caso del Br^- se puede observar que las concentraciones son muy bajas que el resto de

los iones, depositándose en promedio por año 13.89 $\mu\text{eq/L}$, por lo que en el mes de febrero presentó la máxima concentración, con 3.23 $\mu\text{eq/L}$, y la mínima se registró en el mes de septiembre, con 0.32 $\mu\text{eq/L}$. Para el PO_4^{3-} , en el mes de noviembre se registró la mayor concentración para dicho ion, con 234.20 $\mu\text{eq/L}$, mientras que su concentración mínima se presentó en el mes de marzo, con 6.02 $\mu\text{eq/L}$.

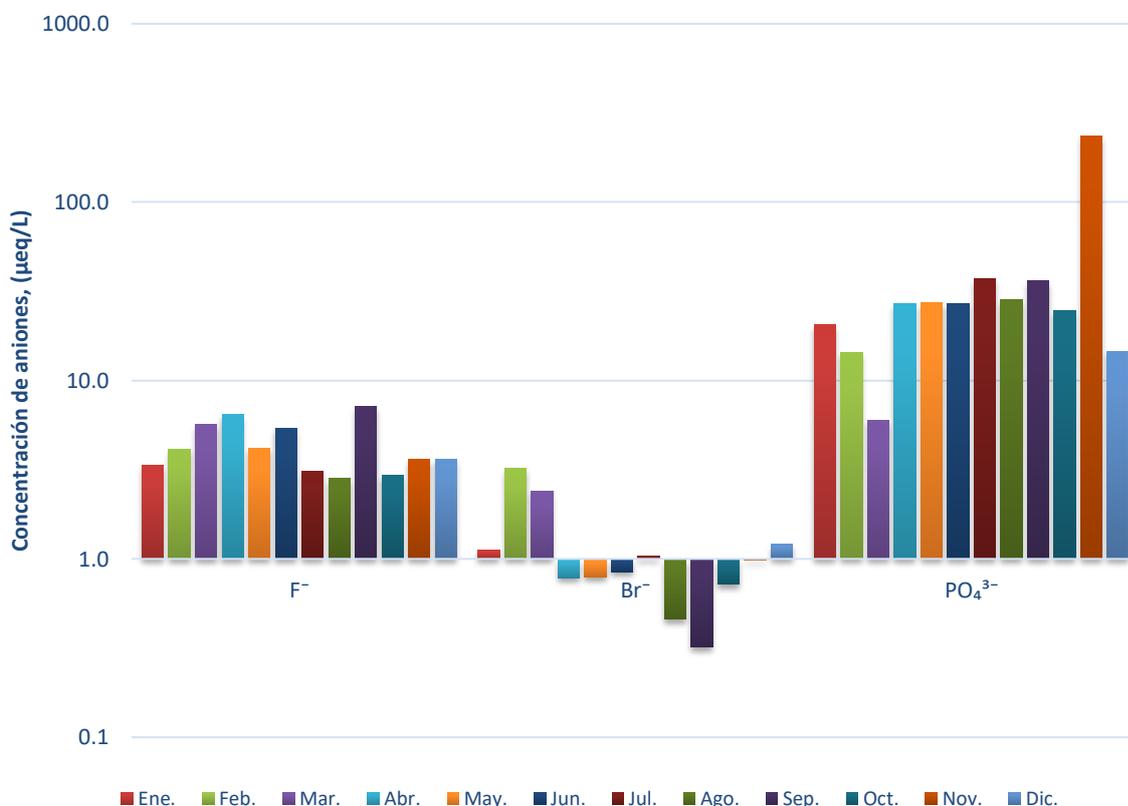


Figura 5.33 Concentración promedio de aniones (F^- , Br^- y PO_4^{3-}) en el depósito seco, para los años 2003 al 2015.

5.8.3 CLORURO, (Cl^-)

- *5.8.3.1 Variación Anual.*

En la Figura 5.34 se presenta la cantidad total del Cl^- , presente en el depósito atmosférico, en donde se puede observar para el depósito húmedo la variación a lo largo de los 13 años de estudio, así mismo en el año 2013 se presentó la mayor cantidad de Cl^- , con 37.33 kg/ha, mientras que en el año 2004 se registró la mínima cantidad depositada a lo largo de los años de estudio, con 13.37 kg/ha, como ya se ha mencionado anteriormente, en el año 2011 se observa la mínima cantidad

depositada, esto debido al inconveniente presentado, es por ello que no será tomado en cuenta. Para el caso del depósito seco, se observa que en el año 2011 presentó la mayor cantidad, con 60.84 kg/ha, mientras que en el año 2014 se registró la menor cantidad de Cl⁻, con 14.85 kg/ha.

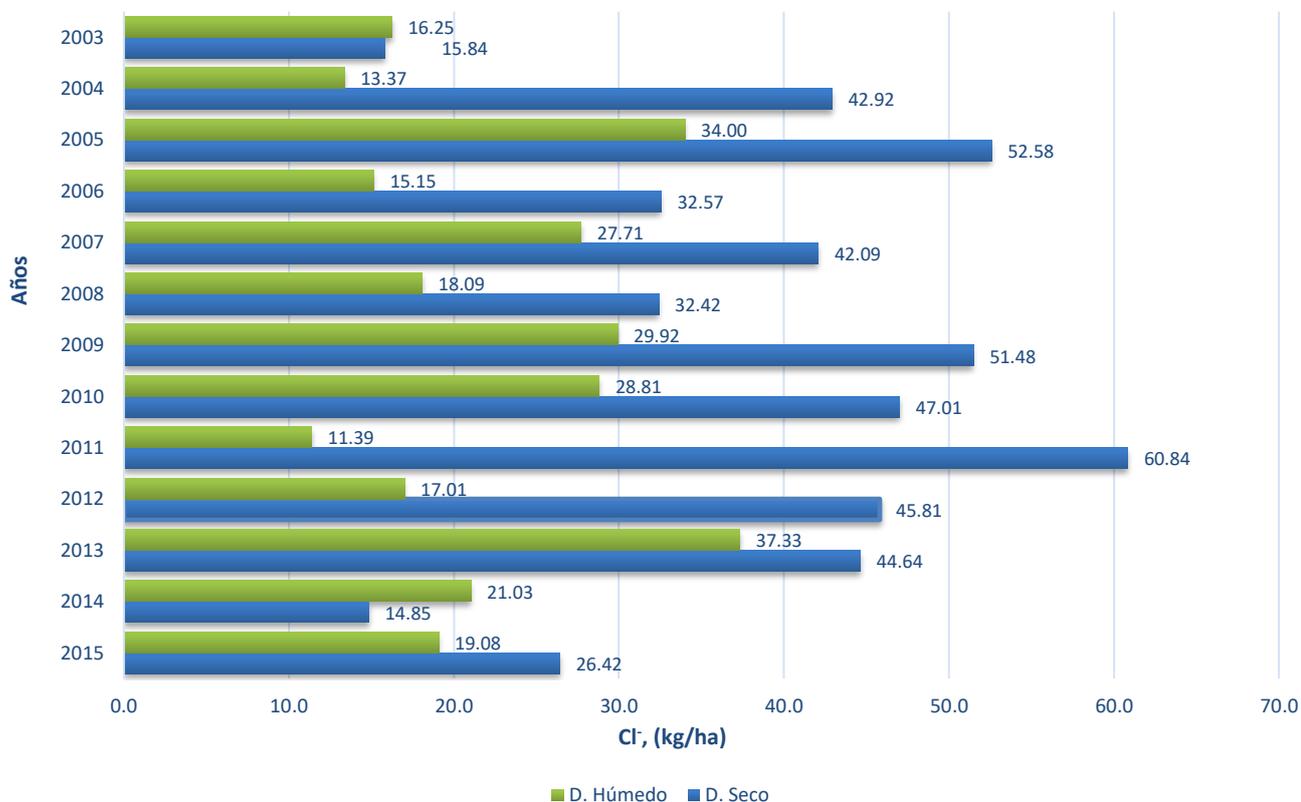


Figura 5.34 Cantidad total anual de Cl⁻ (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

• **5.8.3.2 Variación Mensual y Estacional.**

En la Figura 5.35 se muestra la cantidad total mensual de Cl⁻, presente en el depósito atmosférico, en donde se puede observar que, para el depósito húmedo, que en el mes de agosto existe una mayor cantidad que el resto de los meses, con 29.62 kg/ha, y como se ha venido mencionando, este mes se encuentra en el PELL, y presentó mayor precipitación del depósito húmedo, por otro lado, en el mes de enero se presentó una disminución en la cantidad de dicho ion, con 0.38 kg/ha. Para el depósito seco, el mes de junio presentó mayor cantidad de Cl⁻, con 57.95 kg/ha, mientras que el mes de enero posee la mínima cantidad en comparación con el resto de los meses con, 0.38 kg/ha. Finalmente, podemos decir que las máximas

cantidades de dicho ion, se dan en el PELL, por el contrario, en el PES se presentan las mínimas cantidades de Cl⁻.

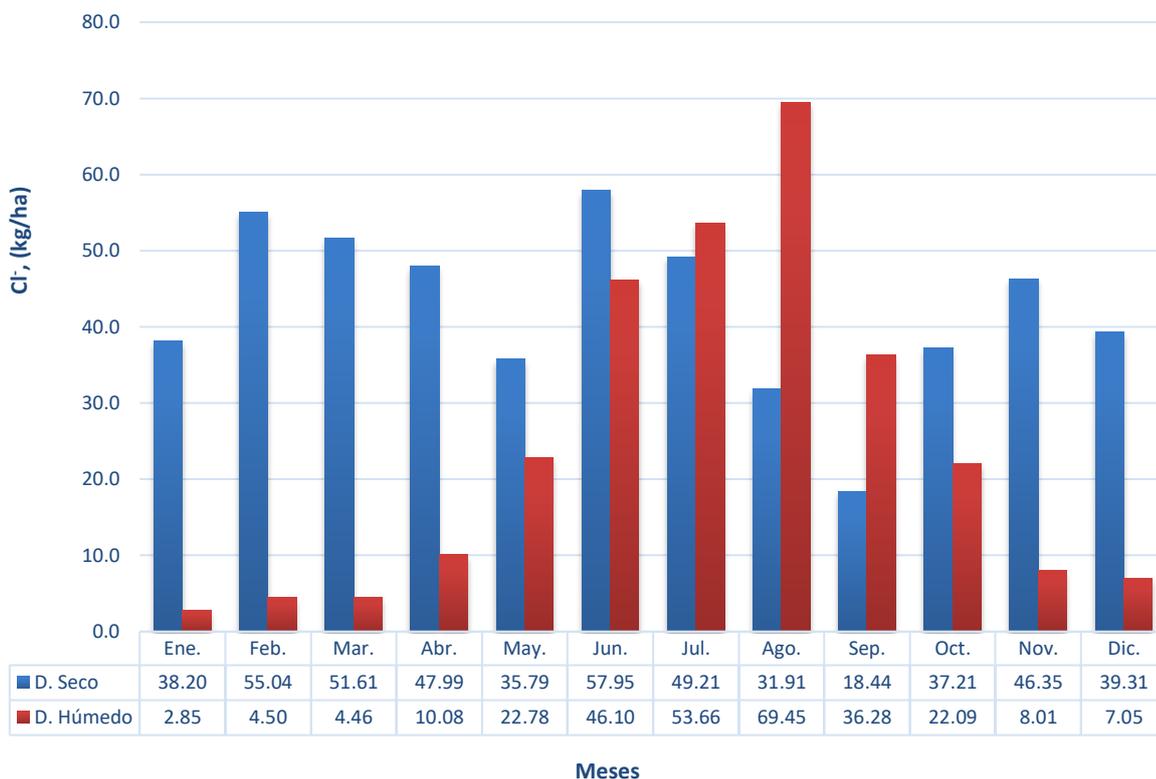


Figura 5.35 Cantidad total mensual de Cl⁻ (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

5.8.4 NITRATO, (NO₃⁻)

- *5.8.4.1 Variación Anual*

En la Figura 5.36 se muestra la cantidad total mensual para el ion NO₃⁻ contenido en el depósito atmosférico, en donde se observa para el depósito húmedo, que el año 2008 presentó la mayor cantidad de NO₃⁻ con 10.49 kg/ha, seguido por el 2007, con 10.40 kg/ha, mientras que en el año 2012 registró la menor cantidad, con 3.25 kg/ha. Para el depósito seco, se puede observar que las cantidades son muy pequeñas con respecto al depósito húmedo, por lo que se mantienen por debajo de 7 kg/ha anuales, por lo que, en el año 2005 se presenta la mayor cantidad, con 6.68 kg/ha, así mismo en el año 2003 se presentó la menor cantidad, con 1.05 kg/ha,

así mismo se puede observar que a partir del año 2010 al 2015, se han depositado en promedio 2 kg/ha

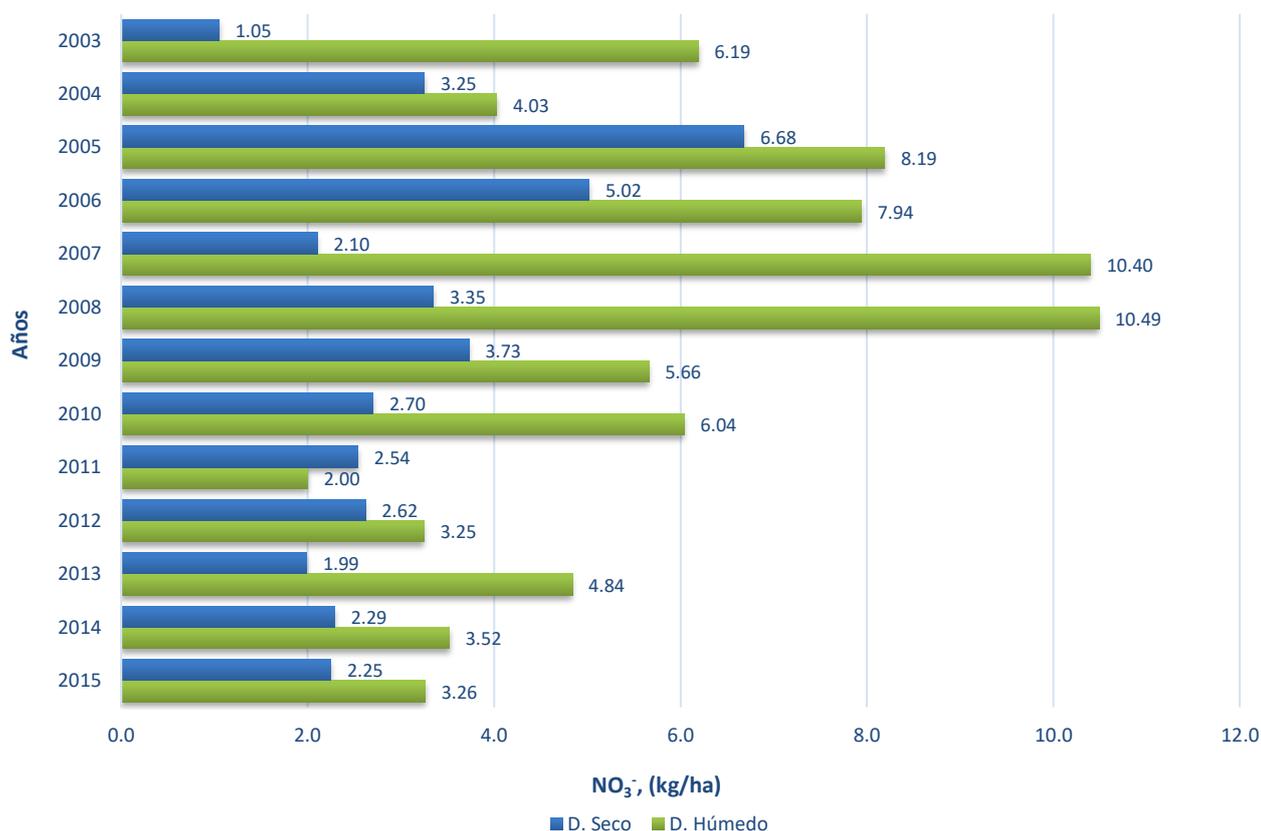


Figura 5.36 Cantidad total anual de NO_3^- (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

- *5.8.4.2 Variación Mensual y Estacional*

En la Figura 5.37 se observa la cantidad total mensual de NO_3^- para el depósito atmosférico, en donde para el depósito húmedo se muestra un incremento considerable con respecto al depósito húmedo, así mismo en el mes de julio se presentó la mayor cantidad de NO_3^- con 10.64 kg/ha, mientras que en el mes de enero se observó una disminución considerable, con 0.16 kg/ha. Para el depósito seco, en el mes de noviembre presentó la mayor cantidad de dicho ion, con 6.67 kg/ha, seguido por el mes de febrero, con 6.59 kg/ha, mientras que los meses que presentaron la menor cantidad, son agosto y septiembre, ambos con 1.97 kg/ha. Finalmente podemos concluir que, para el depósito húmedo, la variación estacional es clara con respecto al depósito húmedo, donde la máxima cantidad se ubicó en

el PELL mientras que la cantidad menor en el PES, por el contrario, para el depósito seco las cantidades menores se presentaron en el PELL y la cantidad máxima en el PES.

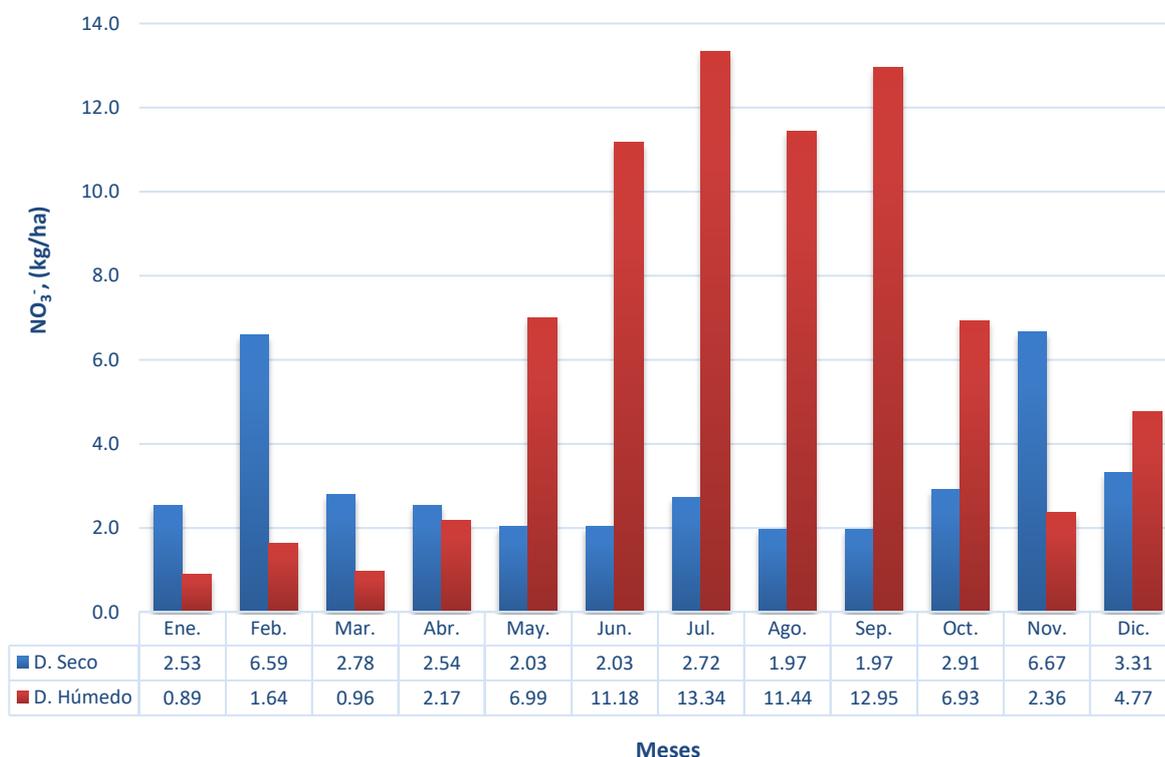


Figura 5.37 Cantidad total mensual de NO_3^- (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

5.8.5 SULFATO, (SO_4^{2-})

• 5.8.5.1 Variación Anual

En la Figura 5.38 se observa la cantidad total mensual de SO_4^{2-} , contenido en el depósito atmosférico, en donde para el depósito húmedo sobre sale con cantidades de dicho ion en comparación con el depósito seco, así mismo el año en el año 2008 presentó la mayor cantidad, con 17.27 kg/ha mientras que en el año 2003 registró una disminución considerable con respecto al resto de los años de estudio, con 7.35 kg/ha. Para el depósito seco, se observó que el promedio a lo largo de los años de estudio es de 12.31 kg/ha, en donde el año 2005 presentó la mayor cantidad, con 24.98 kg/ha, y el año 2003 se registró la menor cantidad, con 3.96 kg/ha.

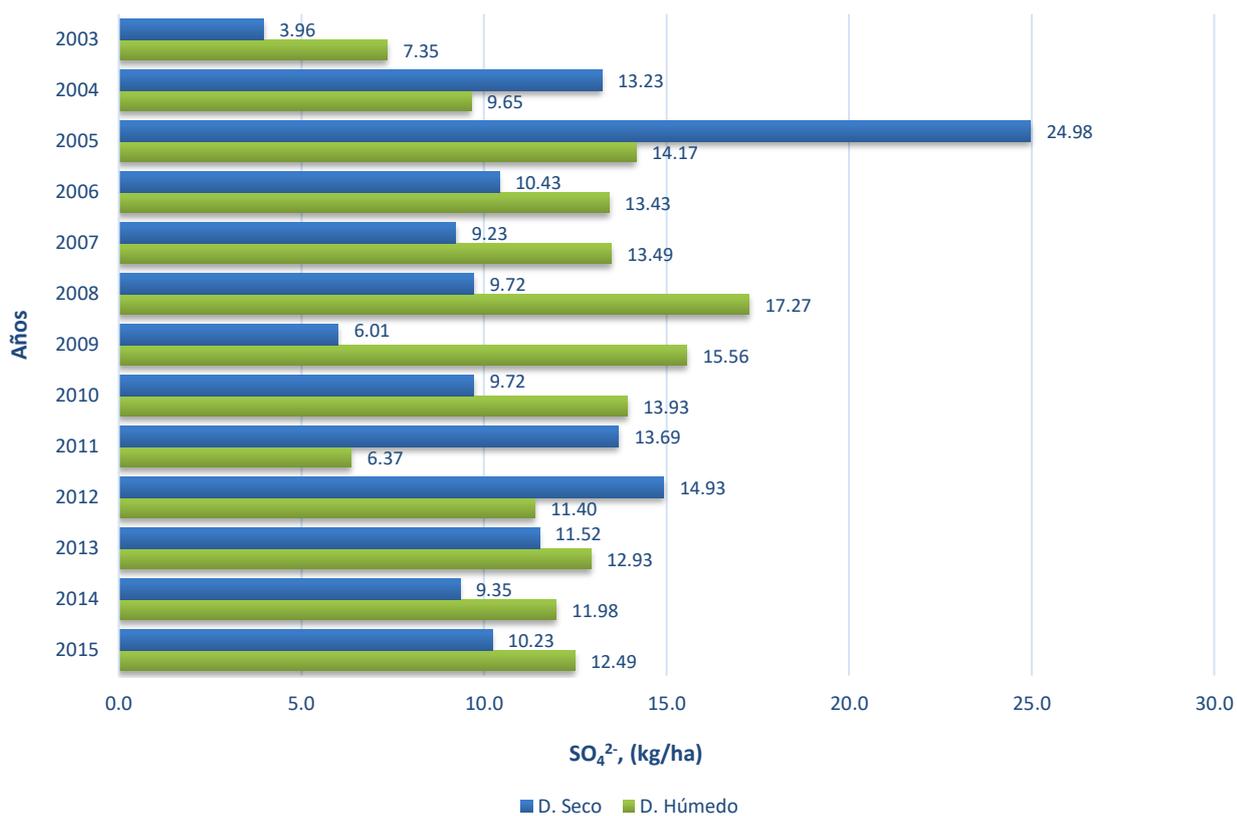


Figura 5.38 Cantidad total anual de SO_4^{2-} (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

- **5.8.5.2 Variación Mensual y Estacional**

En la Figura 5.39 se puede observar la cantidad total mensual de SO_4^{2-} para el depósito atmosférico, en donde para el depósito húmedo se puede observar que la mayor cantidad de dicho ion se presentó en el mes de julio, con 38.08 kg/ha, mientras que en el mes de febrero se registró la mínima cantidad, con 1.62 kg/ha. Para el depósito seco, la mayor cantidad se presentó en el mes de febrero, con 22.46 kg/ha, y la cantidad mínima se presentó en el mes de octubre, con 7.60 kg/ha. Es importante señalar que para ambos depósitos es clara la variación con respecto para ambos periodos estacionales, así mismo para el depósito húmedo la mayor cantidad se presentó en el PELL, mientras que las mínimas cantidades se registraron en el PES, por otro lado, en el depósito seco las cantidades mayores se presentaron en el PES y las cantidades mínimas en el PELL.

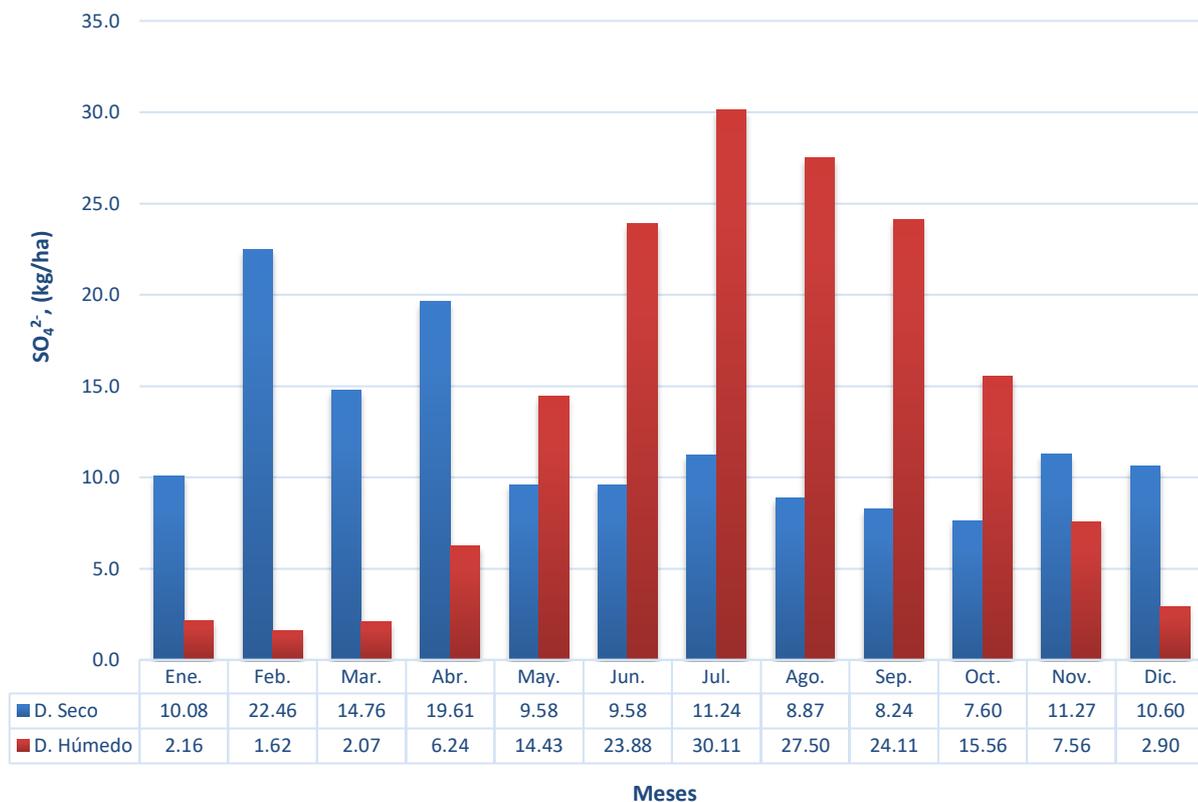


Figura 5.39 Cantidad total mensual de SO_4^{2-} (kg/ha), contenido en el depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

En conclusión, en la Figura 5.40 podemos observar para los 13 años de estudio, que de los aniones el ion que más abunda en la región de estudio para el depósito húmedo, es el Cl^- con 55%, por lo que la abundancia de los iones, se resumen en: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$, mientras que, para el depósito seco, el ion que más abunda es Cl^- con un 70%, por lo que la abundancia de los principales iones en dicho depósito se puede resumir: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$, es importante señalar que el 3% corresponde al HCO_3^- , mientras que el 1% restante se encuentran iones en cantidades muy pequeñas, como: $\text{PO}_4^{3-} > \text{F}^- > \text{Br}^-$.

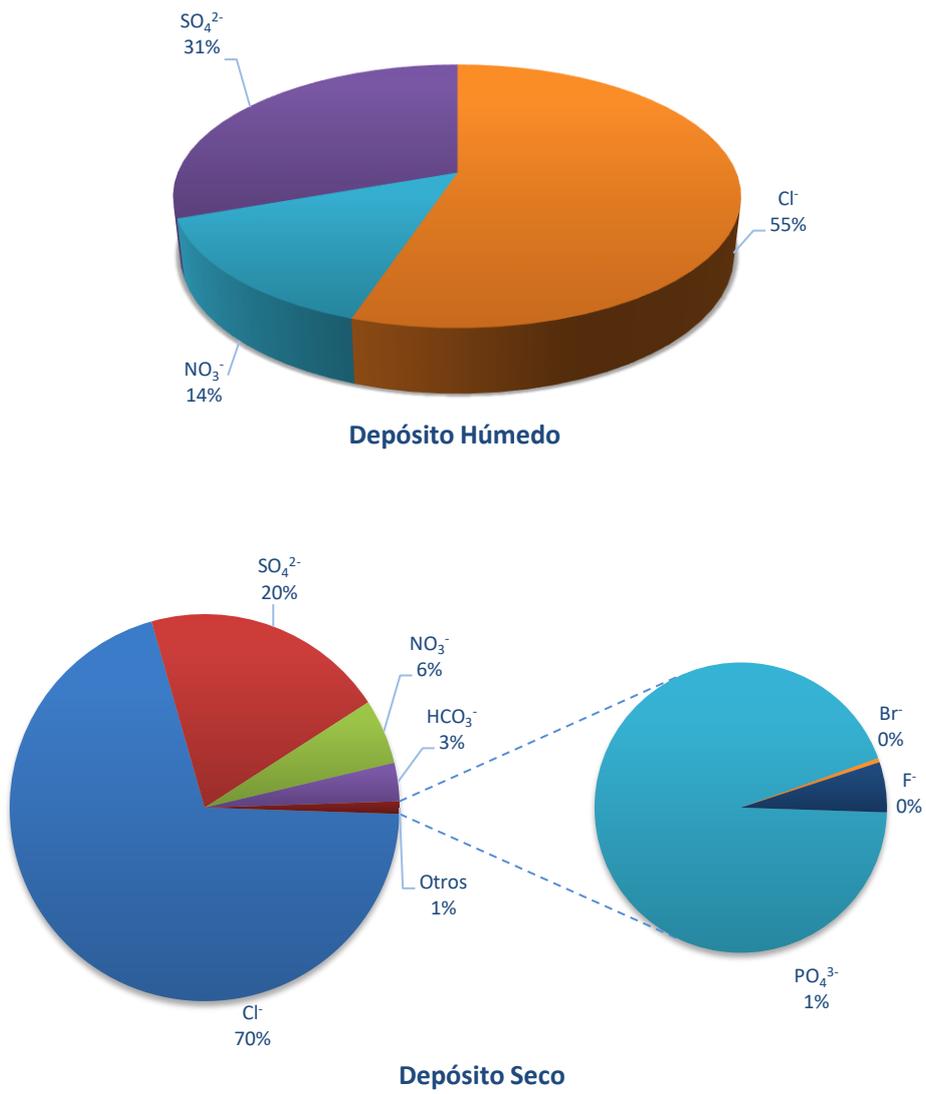


Figura 5.40 Distribución porcentual de aniones del depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

5.9 ANÁLISIS DEL FACTOR DE CORRELACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS IONES DE LAS MUESTRAS DE DEPÓSITO ATMOSFÉRICO.

Para identificar las asociaciones entre las especies determinadas en las muestras de depósito atmosférico para los 13 años de estudio, se obtuvo la matriz de correlación lineal, usando el coeficiente de Pearson, mostrando bajas correlaciones, por lo que se recurrió a pruebas de relaciones no lineales entre variables denominadas no paramétricas. Por lo anterior, se aplicó el coeficiente de correlación de Spearman, y de esta manera se establecen factores de correlación más precisos entre las variables, con la finalidad de identificar la asociación entre las concentraciones de los iones obtenidos en todas las muestras.

En la Tabla 5.3 se presentan los coeficientes de correlación de Spearman del depósito húmedo, para los 13 años de estudio. En donde se puede observar las altas correlaciones que presentan el NaCl, NH_4NO_3 , KCl, MgSO_4 y CaSO_4 . En el caso del NaCl, es el compuesto con mayor correlación en dicho depósito, y se sugiere su procedencia de origen marino, ya que es importante recalcar la ubicación del sitio de estudio, cercano a la Costa del Golfo de México. En el caso de NH_4NO_3 posee un posible origen agrícola (descomposición de materia orgánica), así como con el KCl, ambos compuestos sugieren su posible origen por uso de fertilizantes (SAGARPA, 2017), ya que en las zonas aledañas al sitio de estudio se encuentran importantes plantaciones de caña de azúcar y maíz; es importante señalar que debido al incremento en el uso de fertilizantes, hoy en día se tiene contaminación en cuerpos de agua por escorrentía de suelos agrícolas, enriquecidos en nitrógeno, fósforo y potasio de los fertilizantes, así como disminución en el pH del suelo (Manahan, 2007). Para el MgSO_4 , se sugiere de tipo mineral, llamado evaporita, siendo sales solubles que precipitan de la solución bajo condiciones especialmente áridas, comúnmente como resultado de la evaporación del agua de mar (Manahan, 2007). Finalmente, para el CaSO_4 , es el segundo compuesto con mayor correlación y presencia en el depósito húmedo, en donde se sugiere su origen de tipo mineral, llamado anhidrita, utilizado en la fabricación de ciertos fertilizantes utilizados en el suelo, pues aportan calcio en grandes cantidades, así como en su forma dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), su principal uso es en materiales de construcción (mampostería y revestimiento), (IPNI, 2017a).

Tabla 5.3 Factor de correlación de Spearman para el depósito húmedo, para los años 2003 al 2015.

	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
H ⁺	1.000	-0.114	-0.021	-0.062	-0.095	-0.091	-0.096	-0.082	0.03
Na ⁺		1.000	0.218	0.347	0.618	0.659	0.941	0.502	0.634
NH ₄ ⁺			1.000	0.111	0.258	0.208	0.178	0.343	0.281
K ⁺				1.000	0.265	0.371	0.489	0.202	0.301
Mg ²⁺					1.000	0.697	0.647	0.499	0.661
Ca ²⁺						1.000	0.708	0.547	0.838
Cl ⁻							1.000	0.479	0.638
NO ₃ ⁻								1.000	0.591
SO ₄ ²⁻									1.000

En la Tabla 5.4 se presenta el factor de correlación de Spearman para el depósito seco, en donde es relevante destacar las altas correlaciones que presentan NaCl, K₂SO₄, MgSO₄ y CaSO₄. Para el NaCl, es el compuesto con mayor correlación en el depósito seco, así mismo, como se mencionó anteriormente, su origen se sugiere de origen marino, debido a la cercanía del sitio de muestreo con la Costa del Golfo de México. En el caso del K₂SO₄ se sugiere su origen por uso de fertilizantes, ya que es comúnmente utilizado para mejorar el rendimiento y la calidad de las plantas creciendo en suelos sin una adecuada oferta de este nutriente esencial (IPNI, 2017b), como se mencionó anteriormente existen importantes plantaciones de caña de azúcar y maíz en la cercanía de la región de estudio. Finalmente, en el caso de MgSO₄ y CaSO₄, siendo este último, el segundo compuesto con una mayor correlación, así mismo, ambos compuestos presentaron correlaciones significativas en el depósito húmedo, así como en el depósito seco, por lo que, tal como se mencionó con anterioridad, para ambos compuestos se sugiere un origen de tipo mineral, destacando el CaSO₄, en donde tiene usos en fertilizantes y en materiales de construcción (mampostería y revestimiento).

Tabla 5.4 Factor de correlación de Spearman para el depósito seco, para los años 2003 al 2015.

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Na ⁺	1.000	0.624	0.667	0.641	0.237	0.926	0.479	0.315	-0.132	0.758	0.160
K ⁺		1.000	.649	.685	.229	.656	.480	.339	-.136	.739	.156
Mg ²⁺			1.000	.550	.394	.708	.416	.312	.110	.734	.102
Ca ²⁺				1.000	.204	.654	.342	.325	-.150	.822	.347
F ⁻					1.000	.211	.099	-.101	.163	.266	.156
Cl ⁻						1.000	.539	.342	-.179	.775	.167
Br ⁻							1.000	.392	-.211	.414	-.132
NO ₃ ⁻								1.000	.105	.437	.008
PO ₄ ³⁻									1.000	-.091	.320
SO ₄ ²⁻										1.000	.148
HCO ₃ ⁻											1.000

5.10 FACTOR DE NEUTRALIZACIÓN

El factor de neutralización describe la interacción entre los cationes y los aniones provenientes de sales solubles que, en disolución acuosa pueden actuar como ácidos o como bases frente al agua. Los compuestos existentes en la corteza terrestre, pueden en algún momento dado neutralizar parte de la acidez del agua de lluvia. Considerando la ausencia de ion NH_4^+ en la constitución del depósito atmosférico cuya formación eleva el pH de la disolución y otros iones con capacidad buffer como el carbonato, los cuales contribuyen fuertemente a la neutralización de los protones de los H_2SO_4 y HNO_3 , que dieron origen a la lluvia ácida, se realizó el cálculo del Factor de Neutralización (FN) de otras especies, los cationes básicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y HCO_3^-) los cuales, por su origen alcalinotérreo también contribuyen a la neutralización de los ácidos formados en la lluvia.

Para dicho cálculo se utilizó como base la siguiente ecuación:

$$FN_{Xi} = \frac{[Xi]}{[SO_4^{2-} + NO_3^-]}$$

Donde Xi es la concentración del componente de interés y las concentraciones se encuentran expresadas en $\mu\text{eq/L}$ (Possanzini et al., 1988).

Los posibles resultados pueden ser:

$FN_{Xi} = 1$: Xi existe en la misma proporción que SO_4^{2-} y NO_3^- .

$FN_{Xi} > 1$: Xi esta en mayor proporción y neutraliza a SO_4^{2-} y NO_3^- .

$FN_{Xi} < 1$: SO_4^{2-} y NO_3^- , se encuentran en mayor proporción y no neutralizan a Xi.

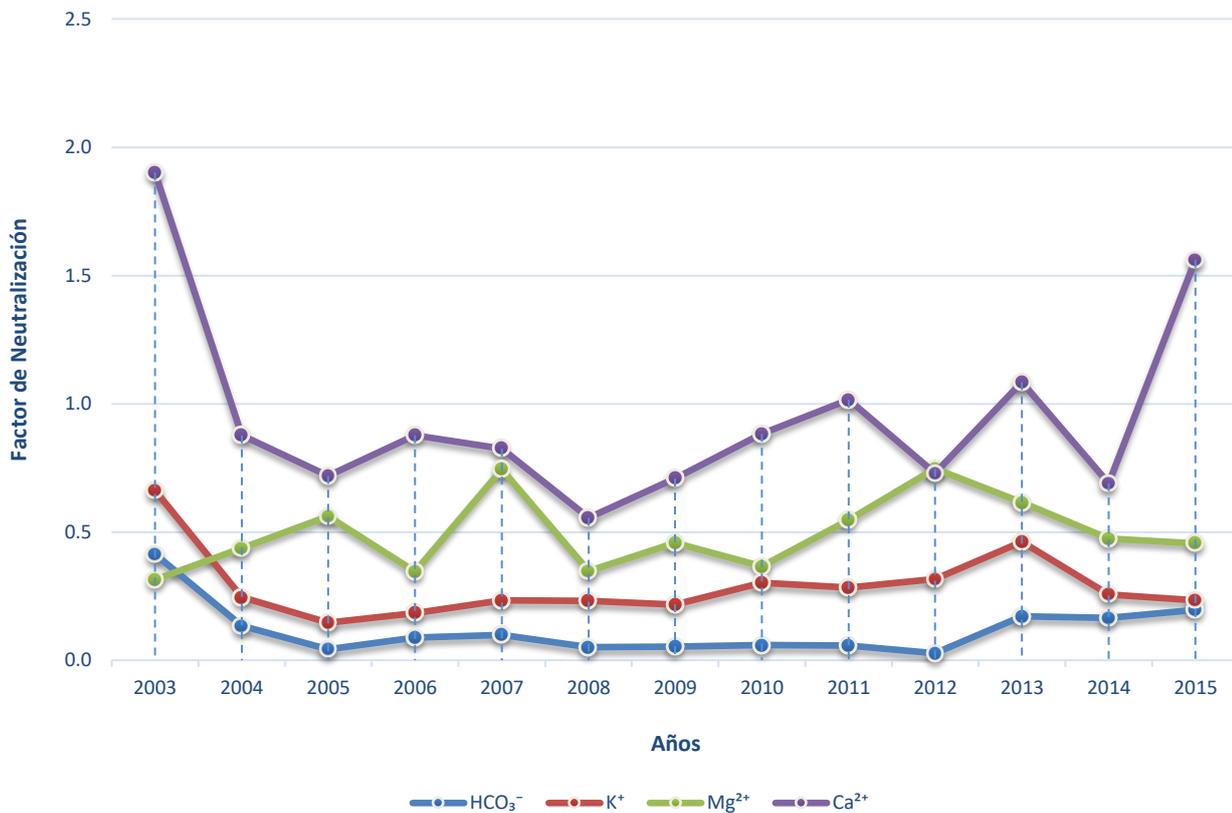


Figura 5.41 Factor de neutralización del depósito atmosférico para los años 2003 al 2015.

De acuerdo con la Figura 5.41, se observa que el catión Ca^{2+} contribuye a neutralizar la lluvia, para los años 2003, 2011, 2013 y 2015. Sin embargo, para el resto de los años, la concentración del SO_4^{2-} del y NO_3^- son mayores y la concentración de los cationes no es suficiente para neutralizar dicha acidez.

Capítulo 6. Conclusiones y Recomendaciones

6.1 CONCLUSIONES

Para el depósito húmedo, el 71.06% de los eventos, presentaron valores de pH < 5.6, lo cual confirma la presencia de lluvia ácida en 13 años de estudio (2003-2015), cuyo valor más bajo se presentó en el año 2007 con 4.78 unidades.

La abundancia relativa de los iones determinados en el depósito húmedo, sugiere que la acidez de las muestras se debe principalmente a la formación de H_2SO_4 , HNO_3 y HCl .

Los años 2007 y 2008 destacaron por presentar el pH ponderado anual más ácido y altas concentraciones de Cl^- . Al aplicar el factor de correlación entre iones y observar la variación mensual de los mismos, se concluye que en 2008 hubo alta presencia de KCl cuyo origen sugiere ser antropogénico (fertilizante).

Considerando que el pH del suelo en la zona de estudio se encuentra en un intervalo de 6.50 a 7.50, se concluye que la principal contribución para el depósito seco es el suelo, cuyo pH promedio fue de 7.34 unidades.

En este trabajo se evaluaron dos temporadas estacionales para el depósito atmosférico, periodo estacional de secas, "PES" y periodo estacional de lluvias, "PELL", se observó un efecto de concentración elevada, debido a pocos eventos de lluvia y un efecto de dilución por gran aporte de lluvia, lo cual se refleja en la conductividad y en la cuantificación de los iones inorgánicos.

La correlación de Spearman indicó las siguientes asociaciones iónicas para el depósito húmedo: NaCl , NH_4NO_3 , MgSO_4 , KCl y CaSO_4 , mientras que para el depósito seco: NaCl , MgSO_4 , K_2SO_4 , y CaSO_4 . De acuerdo a la información bibliográfica consultada, sus posibles orígenes, son: marino, agrícola, quema de combustibles y mineral.

Mediante el factor de neutralización se relacionó la acidez proveniente del depósito húmedo con el depósito seco, encontrándose que en 4 de 13 años, el depósito seco fue capaz de neutralizar la acidez del depósito húmedo.

La abundancia de cationes para el depósito húmedo fue: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} = \text{NH}_4^+$; mientras que para el depósito seco fue: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$, destacando la ausencia de NH_4^+ por su capacidad neutralizante.

La abundancia de aniones para el depósito húmedo fue: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$; mientras que la abundancia para el depósito seco fue: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$, así mismo, se encontró en mínima proporción la presencia de $\text{PO}_4^{3-} > \text{F}^- > \text{Br}^-$.

6.2 RECOMENDACIONES

De manera general, se sugieren las siguientes recomendaciones:

- A nivel municipal, estatal y nacional, es de suma importancia conocer y dar solución a un problema de lluvia ácida que aqueja, al Estado de Veracruz en específico la zona de manglares del Morro de la Mancha, debido a las emisiones de precursores de lluvia ácida.
- Realizar acciones que conduzcan a una menor emisión de precursores, y con ello disminuir el problema de lluvia ácida, así como las consecuencias que con llevan, es decir, se debe establecer un acuerdo nacional de reducción de precursores de lluvia ácida, estableciendo límites permisibles de emisión por tipo de industria, realizar periódicamente revisiones a empresas e industrias para verificar el cumplimiento en reducción de emisiones, y de no cumplirse realizar las sanciones correspondientes.
- Impulsar, generar y hacer énfasis en la población, la importancia de utilizar combustibles UBA (ultra bajo en azufre).
- Impulsar el uso de tecnologías limpias, por ejemplo, paneles solares para generar energía eléctrica.
- Evaluar la factibilidad de utilizar combustóleo con menor contenido de azufre, y en el caso dado el posible cambio a gas natural.

De manera particular, se sugieren las siguientes recomendaciones:

- Para el muestreo del depósito seco, verificar la cadena de custodia y asegurar que se lleve a cabo correctamente de manera mensual, es decir, del 1er. día de cada mes al 30 y 31 respectivamente, con la finalidad de asegurar la calidad de los valores y así tener resultados confiables.
- Con las medidas propuestas a nivel general, se recomienda, dar seguimiento al estudio de depósito atmosférico para comprobar la eficacia de las recomendaciones propuestas.
- Evaluar el impacto de fuentes locales en la zona de estudio, por ejemplo la siembra y cosecha de la caña de azúcar.
- Evaluar el efecto de la lluvia ácida en la zona de manglar en La Mancha, Veracruz.
- Ampliar el estudio de depósito atmosférico a lo largo de la Costa del Golfo de México.
- Realizar la evaluación del depósito atmosférico, cuantificando metales pesados, tales como Hg, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, Cr y As, por espectrometría de absorción atómica.

Capítulo 7. Bibliografía

- Acevedo, R., & Díaz-Perón, A. (2005). *“Principales Fenómenos Meteorológicos que Afectaron al Estado de Veracruz en el Año 2005”*. Págs. 1-15.
- Alarcón, J.A.L. (2012). *“Lluvia Ácida en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Evaluación y Trascendencia.”*. Ciudad de México: Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental, UNAM.
- Antúnez, A.M. (2013). *“Plan para la prevención del Deterioro Ambiental Significativo de la Zona Arqueológica de el Tajín”*. Ciudad de México: Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental, UNAM.
- ASTM D-1739-98. (2010). *“Standar Test Method for Collection and Measurement of Dustfall (Settleable Particulate Matter)”*. American Society for Testing and Materials, Pennsylvania, USA.
- Bravo A.H., Báez A.P., Lares S. (1960). *“Estudio del Depósito de Polvo por Gravedad en la Ciudad de México”*. Ingeniería Química.
- Bravo, A.H. (1987). *“Contaminación del Aire en México”*. Editorial Universo Veintiuno. Ciudad de México. Págs. 21 – 69
- Bravo A.H., Soto A.R., Sosa E.R., Sánchez A.P., Alarcón J.A.L., Ruíz J. (2003). *“Degradación del material pétreo de la zona arqueológica del Tajín, Veracruz, México, por el efecto de la lluvia ácida”*. Journal of the Mexican Chemical Society, octubre-diciembre, Vol. 47, Número 004. Sociedad Química de México. Págs. 328-330.
- Bravo A.H., Soto A.R., Sosa E.R., Sánchez A.P., Alarcón J.A.L., Ruíz B.J. (2004). *“Effects of Wet Acidic Deposition on Stony Material at The Tajín Archaeological Site in Veracruz, Mexico”*. 97th Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association. Indianapolis, Indiana. June.
- Bravo A.H, Sosa E.R., Sánchez A.P., Soto A.R., Alarcón J.A.L (2005). *“Precipitación Ácida en la Costa del Golfo de México”*. In: A.V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández. Golfo de México, Contaminación Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. 2da Edición. UAC, UNAM, INECC, SEMARNAT. Págs. 535 – 552.
- Bravo A.H., Sosa E.R., Sánchez A.P., Alarcón J.A.L., Soto A.R., José Hernández T. (2005). *“Importance of characterization of building material of heritage pre-hispanic and early spanish monuments and the effects of acid deposition.”*

- 98th Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association. Minneapolis, Minnesota. June.
- Bravo H., Soto R., Sosa R., Sánchez P., Alarcón A., Kahl J., Ruíz B. (2006). “*Effect of Acid Rain on Building Material of the El Tajín Archaeological Zone in Veracruz, México*”. *Environmental Pollution*, Vol. 144, No.2 , Pág. 655-660.
- Bravo A.H., Sosa E.R., Kahl J., Sánchez A.P., Alarcón J.A.L., Soto A.R. “*Acid Deposition Events during the Autumn of 2003 in a Research Cruise over the Gulf of Mexico*”. 99th Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association. New Orleans, Louisiana. June
- Cavazos, E.G (2013). “*Lluvia Ácida y Biodeterioro en la Fortaleza de San Juan de Ulúa Veracruz, Veracruz, México, Monumento del Patrimonio Cultura*”, Tesis de Maestría en Ciencias Biológicas, Ciencias Biológicas, UNAM., 130 páginas.
- EPA. (1994). “*Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems*”. Volume V. Precipitation Measurement Systems.
- EPA. (2014). *United States Environmental Protection Agency*. Obtenido de <https://www.epa.gov/>
- EPA 300.1. (1997). “*Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography*”. EPA Method 300.1, Revision 1.0.
- García, E. (2004). “*Modificaciones al Sistema de Clasificación Climática de Köppen.*” No. 6. Ciudad de México. Instituto de Geografía, UNAM.
- García, R.J.A (2016). “*Protección Ambiental del Aire*”. Ciudad Universitaria, Facultad de Química, Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM. Ciudad de México. Págs. 73 - 91
- Gobierno del Distrito Federal, Secretaria del Medio Ambiente. Dirección General de Prevención y Control de la Contaminación. Red Automática de Monitoreo Atmosférico (Junio de 1999). “*Lluvia Ácida*”. Ciudad de México.
- Harris, D.C. (2001) “*Análisis Químico Cuantitativo*”. Barcelona, España. Editorial Reverté, S.A. Pág. 277
- Herrera, T.CH. (2007) “*Evaluación de la Deposición Húmeda en la Costa del Golfo de México para el periodo 2003-2005*”, Tesis de Licenciatura en Química, Facultad de Química, UNAM., 126 páginas.
- Hutchinson, T. (1980). “*Effects of Acid Precipitation of Terrestrial Ecosystems. Plenumpress*”, New York.
- INECC. (19 de agosto 2017). *Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático*. Obtenido de: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/695/queson.pdf>

- INECOL, A.C. (2005). Folleto. "La Mancha y El Llano. Sitio RAMSAR, No. 1336". Veracruz, México .Recuperado el 12 de octubre del 2014, de :https://www.uv.mx/ecoturismo/documentos/InfoLaMancha_DipEcoWEB.pdf
- INECOL, A.C. (2013). *Centro de Investigaciones Costeras, La Mancha*. Recuperado el 10 de Agosto de 2017, de <http://www1.inecol.edu.mx/lamancha/Default.htm>
- INEM. (2006). *Inventario Nacional de Emisiones de México, 1999. SEMARNAT, Instituto Nacional de Ecología*.
- IPNI. (02 de septiembre del 2017)a. *International Plant Nutrition Institute*. Obtenido de:[https://www.ipni.net/publication/nsses.nsf/0/ACFE8C498DEF020A85257BBA0059AE52/\\$FILE/NSS-ES-05.pdf](https://www.ipni.net/publication/nsses.nsf/0/ACFE8C498DEF020A85257BBA0059AE52/$FILE/NSS-ES-05.pdf)
- IPNI. (02 de septiembre del 2017)b. *International Plant Nutrition Institute*. Obtenido de:[https://www.ipni.net/publication/nsses.nsf/0/2768219AC2098C0285257BBA0059CB26/\\$FILE/NSS-ES-16.pdf](https://www.ipni.net/publication/nsses.nsf/0/2768219AC2098C0285257BBA0059CB26/$FILE/NSS-ES-16.pdf)
- Krupa, S. (2002). "Sampling and Physico-Chemical Analysis of Precipitation: A Review". Vol. 120, Environmental Pollution, Págs. 565-594.
- Lee, B. K., Hong, S. H., & Lee, D. S. (2000). "Chemical Composition of Precipitation and Wet Deposition of Major Ions on the Korean Península". Atmospheric Environment, 34(4), Págs.563-575.
- LLuvia Ácida y Capa de Ozono. (2017). Obtenido de: <https://lluviaacidaycapadeozono.wikispaces.com/5.+EFECTOS+SOBRE+LA+SALUD>.
- Manahan, E.S. (2007). "Introducción a la Química Ambiental". México. Editorial Reverté S.A.
- Marín, H.A. (2009). "Evaluación, Prevención y Control de Precursores de Lluvia Ácida en el Estado de Veracruz", Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería, UNAM., 190 páginas.
- Moreno-Casasola, P. (2006). "Entornos Veracruzanos: La Costa de la Mancha". Instituto de Ecología A.C., Xalapa - Veracruz, México., Pág. 80.
- NADP. (1999). "Inside Rain, A Look a National Atmospheric Deposition Program", Writer: Gary Lear, Editors: Henson B., Kingston E., Bowersox V. 01-B.
- OMS. (17 de Octubre de 2017). *Organización Mundial de la Salud*. Obtenido de Calidad del aire ambiente (exterior) y salud.: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/es/>

- Parungo, F.N. Clarence, S. Hoyt, H. Bravo A. (1990). *"The Investigation of Air Quality and Acid Rain over the Gulf of Mexico"*. Atmospheric Environment. 24A (1): 109-123.
- Orozco C., Pérez A., González M.N., Rodríguez F.J., Alfayate J.M. (2003). *"Contaminación Ambiental. Una visión desde la Química"*. España: Editorial Thomson.
- Possanzini M., Buttini P., Di Palo V. (1988). *"Characterization of a rural area in terms of dry and wet deposition"*. Science of the Total Environment 74, Págs.111-120.
- PROFEPA. (2014). *Reglamento de la Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera*. México.
- Puentes, G.A (2014). *"Estimación de Emisiones de Precusores de Lluvia Ácida en el Estado de Veracruz"*, Tesis de Licenciatura en Química Farmacéutico Biológica, Facultad de Química, UNAM. 93 páginas.
- RAE. (04 de septiembre del 2017). Real Academia Española. Obtenido de: <http://dle.rae.es/srv/search?m=30&w=estoma>
- RAMSAR, (06 de septiembre del 2017). Obtenido de: www.ramsar.org
- Río, R.R. (2012). *"Determinación de la Capacidad de Neutralización en la Laguna La Mancha, Veracruz"*, Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM., 127 páginas.
- Rivera, R.F.J. (2008). *"El Cultivo de la Caña de Azúcar (Saccharum officinarum L) en la Región de Cardel, Centro de Veracruz"*, Tesis de Licenciatura en Ingeniero Agrónomo en Producción, Universidad Autónoma Agraria, 130 páginas.
- SAGARPA. (2017). *Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación*. Obtenido de: <http://www.sagarpa.gob.mx/desarrolloRural/Documents/fichasaapt/Usode%20Fertilizantes.pdf>
- Salazar, V. (1990). *"Ecología Costera de la Región de la Mancha, Veracruz. La Ciencia y el Hombre"*, Núm. 6. Págs. 101-120.
- SEFIPLAN. (2017). *Secretaría de Finanzas y Planeación, Estado de Veracruz*. Obtenido de Sistema de Información Municipal, Cuadernillos Municipales 2017. <http://ceieg.veracruz.gob.mx/wpcontent/uploads/sites/21/2017/05/Actopan.pdf>

- SEMARNAT. (2006). *Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales*.
Obtenido:http://www.semarnat.gob.mx/archivosanteriores/informacionambiental/Documents/05_serie/yelmedioambiente/5_contaminacion_v08.pdf
- SMN. (2005)a *Servicio Meteorológico Nacional*. Recuperado el 14 de septiembre del 2017, de
<http://smn.conagua.gob.mx/tools/DATA/Ciclones%20Tropicales/Ciclones/2005-Jose.pdf>
- SMN. (2005)b. *Servicio Meteorológico Nacional*. Obtenido de:
<http://smn.conagua.gob.mx/tools/DATA/Ciclones%20Tropicales/Resumenes/2005.pdf>
- SMN. (2008). *Servicio Meteorológico Nacional*. Obtenido de:
<http://smn.conagua.gob.mx/tools/DATA/Ciclones%20Tropicales/Ciclones/2008-Dolly.pdf>
- SMN. (2009). *Servicio Meteorológico Nacional*. Obtenido de:
<http://smn.cna.gob.mx/tools/DATA/Ciclones%20Tropicales/Resumenes/2009.pdf>
- SMN. (2011). *Servicio Meteorológico Nacional*. Obtenido de:
<http://smn.cna.gob.mx/tools/DATA/Climatolog%C3%ADa/Diagn%C3%B3stico%20Atmosf%C3%A9rico/Reporte%20del%20Clima%20en%20M%C3%A9xico/Anual2011.pdf>
- SMN. (2013). *Servicio Meteorológico Nacional*, SMN. Obtenido de:
http://smn.cna.gob.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=99&Itemid=78
- SMN (2014). *Servicio Meteorológico Nacional*. Obtenido de:
<http://smn.cna.gob.mx/tools/DATA/Climatolog%C3%ADa/Diagn%C3%B3stico%20Atmosf%C3%A9rico/Reporte%20del%20Clima%20en%20M%C3%A9xico/Anual2014.pdf>
- Solís, S.L., López, A.J. (2003). *"Principios Básicos de Contaminación Ambiental"*. Universidad Autónoma del Estado de México. Págs. 194 – 215.
- Sosa E.R., H. Bravo A.H., Alarcón J.A.L., Torres B.M.C., Sánchez A.P., Jaimes P.M. (2013). *"Nine years of wet deposition evaluation in the Coast of the Gulf of Mexico"*. 106th Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association. Chicago, Illinois, USA. June.
- Sosa E.R., Bravo A.H., Alarcón J.A. L, Torres M.C., Sánchez A.P., Herrera T.CH., (2014). *"Evaluación de la deposición atmosférica ácida en la costa del Golfo de México"*, En: A.V. Botello, J. Rendón Von Osten, J.A. Benítez y G. Gold-Bouchot (eds.). *Golfo de México Contaminación e impacto ambiental:*

- diagnóstico y tendencias. UAC, UNAM-ICMYL, CINVESTAV-Unidad Mérida. Págs. 675-692.
- Soto A. R. (1999). *“Efecto de la Lluvia Ácida sobre el Material Constituyente de los Monumentos Mayas Mexicanos”*. Tesis de Doctorado en Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería, UNAM., 118 páginas.
- Valenciana, G. (2015). *Conselleria de Agricultura, Medio Ambiente, Cambio Climático y Desarrollo Rural*. Obtenido de <http://www.agroambient.gva.es/web/calidad-ambiental/la-contaminacion-atmosferica>
- Vida Eco. (2017). Recuperado el 14 de Agosto de 2017, de <http://vidaecorganica.blogspot.mx/2011/11/que-es-la-lluvia-acida.html>
- WMO. (24 de Julio de 2017). *Servicio de Información Meteorológica Mundial*. Obtenido de <http://worldweather.wmo.int/en/city.html?cityId=1302>
- Zamora V.E. (2016). *“Estimación y Medición del Depósito Atmosférico Húmedo en la Zona de el Tajín, Veracruz, como Producto de la Operación de una Fuente Estacionaria”*, Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. 96 páginas.
- Zhao, J., Peng, P.A., Song, J., Ma, S., Sheng, G., & Fu, J. (2010). *“Research on flux of dry atmospheric falling dust its characterization in a subtropical city, Guangzhou, South China”*. Air Quality, Atmosphere & Health , Págs. 139-147.

ANEXO I

Anexo I. Cadena de custodia.

I.I. Cadena de custodia para muestras de depósito atmosférico.

Ejemplo de cadena de custodia para las muestras de depósito atmosférico, de marzo del 2013.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA
SECCIÓN CONTAMINACIÓN AMBIENTAL



CADENA DE CUSTODIA

FECHA: 17 marzo 2013

SITIO DE MUESTREO: LA MANCHA, VER.

RESPONSABLE: Tec. Enrique López Barrada

No. MUESTRAS ENTREGADAS Boquilla: 11; Cobetas: 2

OBSERVACIONES:

PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA SI NO REFRIGERACIÓN HIELO EXTERNO

ENTREGADO POR:	AREA	FECHA/HORA	RECIBIDO POR:	AREA	FECHA/HORA
<u>Enrique López Barrada</u>	Instituto Ecología	17/03/13 - 14:00	<u>Gilberto Fuentes G.</u>	Instituto Ecología	17/03/13 - 14:00

I.II Cadena de custodia. Reporte de muestras

Ejemplo de reporte de muestras de depósito húmedo (precipitación), de marzo del 2013.



CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMOSFERA

SECCIÓN CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

PRECIPITACIÓN HÚMEDA

REPORTE DE MUESTRAS

Recibido por: Gilberto Fuentes García 17/03/13

SITIO DE MUESTREO La Naulcha, Veracruz RESPONSABLE Enrique Lopez Barrada

No DE MUESTRA	FECHA DEL EVENTO	HORA DEL EVENTO		PRECIPITACIÓN (mm)	pH	OBSERVACIONES
		INICIO	FIN			
1	13-11-12	2 PM	3 PM	4		Horizmas por la tarde y Noche con Norte
2	17-11-12	9 PM	5 AM	4		Horizmas por la Noche
3	18-11-12			4		Horizmas en el día y por la Noche
4	24-11-12	11 PM	6 AM	2.5		Horizmas por la Noche
5	6-12-12	4 PM	5 PM	1.5		Horizmo el día 5
6	23-1-13	8 PM	7 AM	1.5		Horizmo por la Noche
7	4-2-13	1 PM	5 PM	1		Horizmo el día 3
8	16-2-13	6 PM	7 AM	2		Horizmas por la Noche
9	17-2-13			4		Durante el día 16 y la Noche Horizmas
10	28-2-13	9 PM	5 AM	4.5		por la Noche
11	15-3-13	3 AM	4 AM	1.5		por la Noche



ANEXO II

Anexo II. Curva de calibración para cuantificación de iones inorgánicos.

II.I CATIONES

- SODIO, (Na⁺)



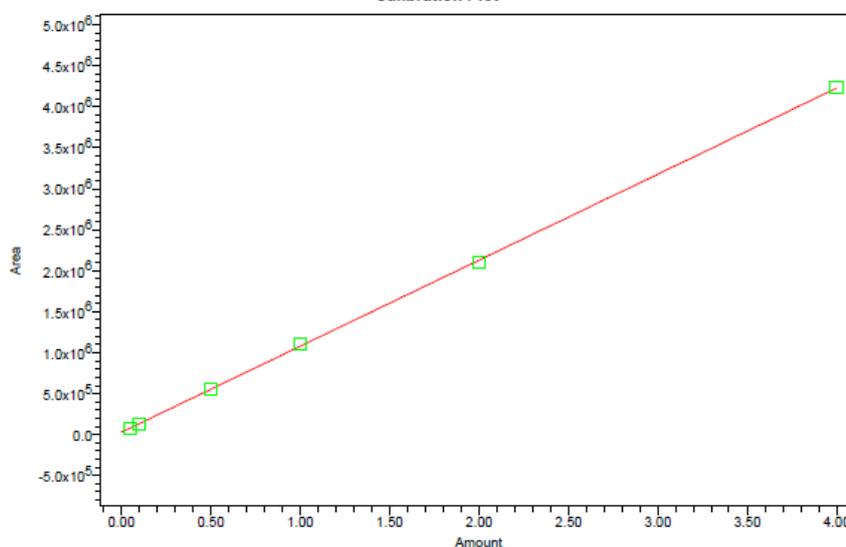
Untitled

Reported by User: ALARCON (ANITA)

Project Name: Cationes_ 2013

A 2.792415e+004
B 1.049474e+006
C 0.000000e+000
D 0.000000e+000
R² 0.999865

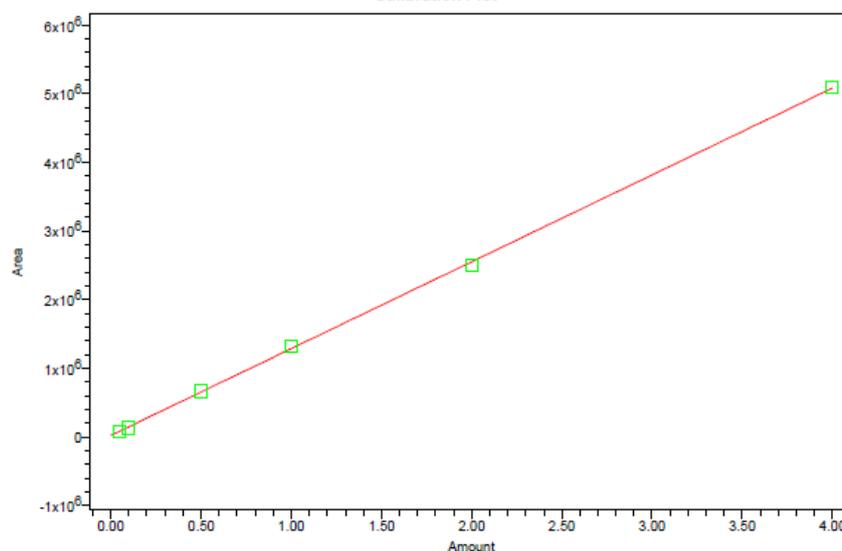
Calibration Plot



- AMONIO, (NH₄⁺)

A 2.208741e+004
B 1.265185e+006
C 0.000000e+000
D 0.000000e+000
R² 0.999759

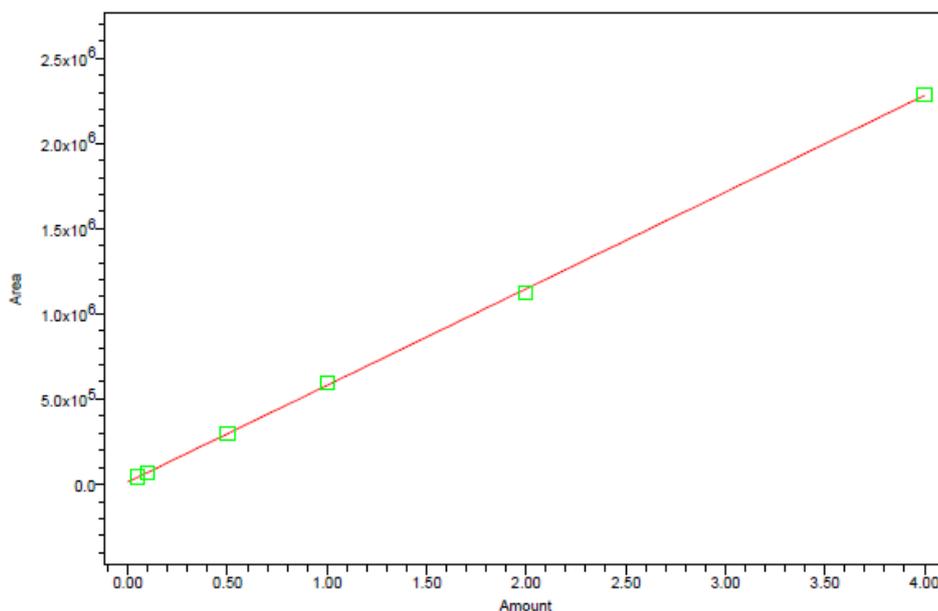
Calibration Plot



• **POTASIO, (K⁺)**

A 1.342748e+004
 B 5.669309e+005
 C 0.000000e+000
 D 0.000000e+000
 R^2 0.999778

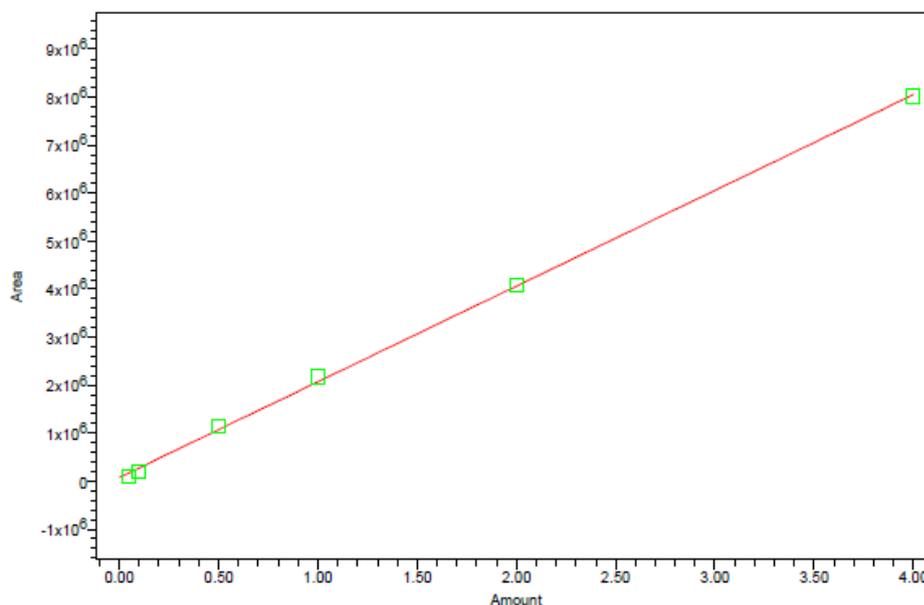
Calibration Plot



• **MAGNESIO, (Mg²⁺)**

A 7.878917e+004
 B 1.992898e+006
 C 0.000000e+000
 D 0.000000e+000
 R^2 0.999426

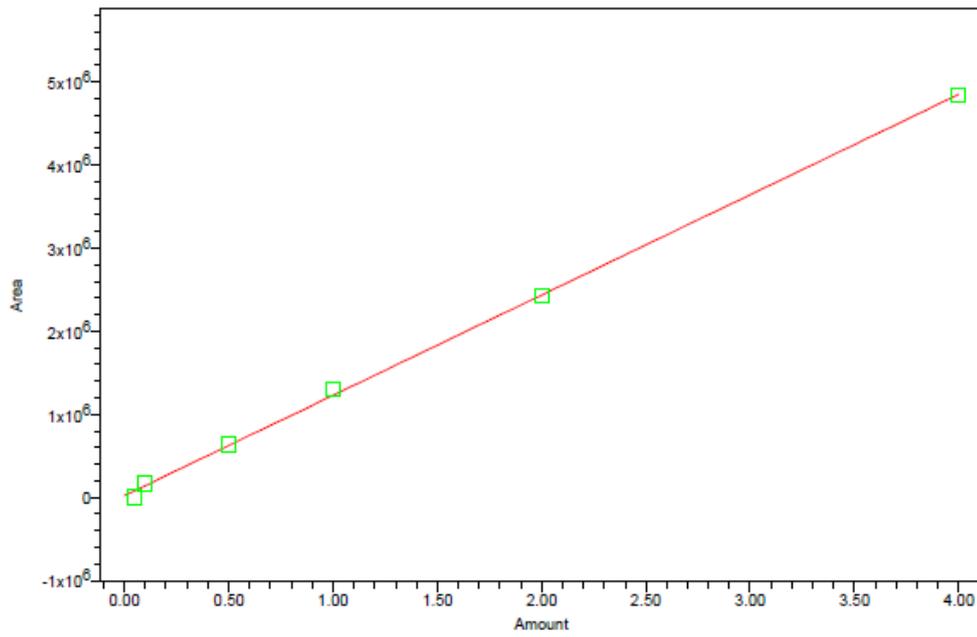
Calibration Plot



- **CALCIO, (Ca²⁺)**

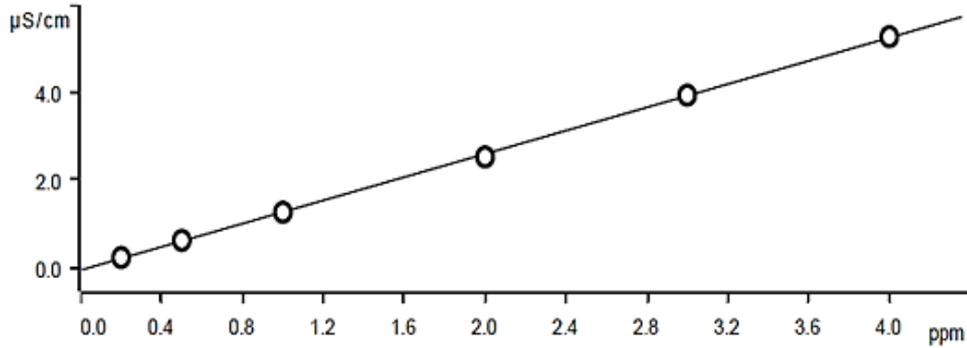
A 2.292904e+004
B 1.207478e+006
C 0.000000e+000
D 0.000000e+000
R² 0.999264

Calibration Plot



II. II ANIONES

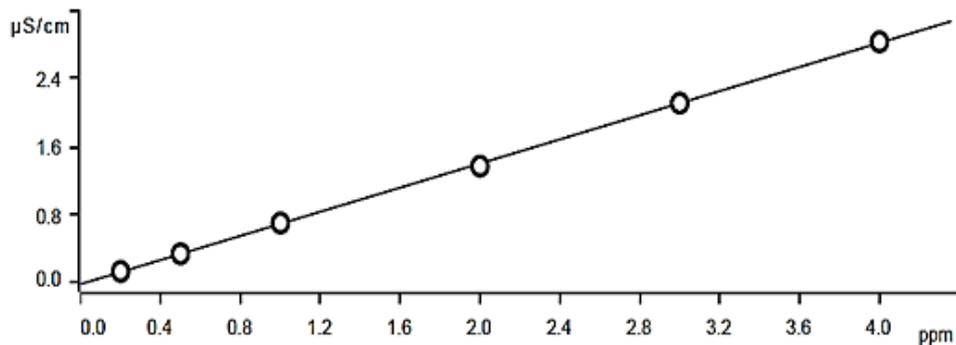
• FLUORURO, (F⁻)



Function: $H = -0.0502453 + 0.0663211 \times Q$
 Relative standard deviation 1.709611 %
 Correlation coefficient 0.999841

Sample type	Index	Conc.	Volume	Height	Ident	Date	Used
Standard 6	1	0.200	20.0	0.238	std 0.2	2014-03-10 16:33:51 UTC-6	used
Standard 4	1	3.000	20.0	3.942	std 3.0	2014-03-10 17:46:53 UTC-6	used
Standard 5	1	4.000	20.0	5.279	std 4.0	2014-03-10 18:21:01 UTC-6	used
Standard 3	1	2.000	20.0	2.534	std 2.0	2014-03-11 13:17:39 UTC-6	used
Standard 1	1	0.500	20.0	0.629	std 0.5	2014-03-11 13:40:05 UTC-6	used
Standard 2	1	1.000	20.0	1.270	std 1.0	2014-03-11 14:04:08 UTC-6	used

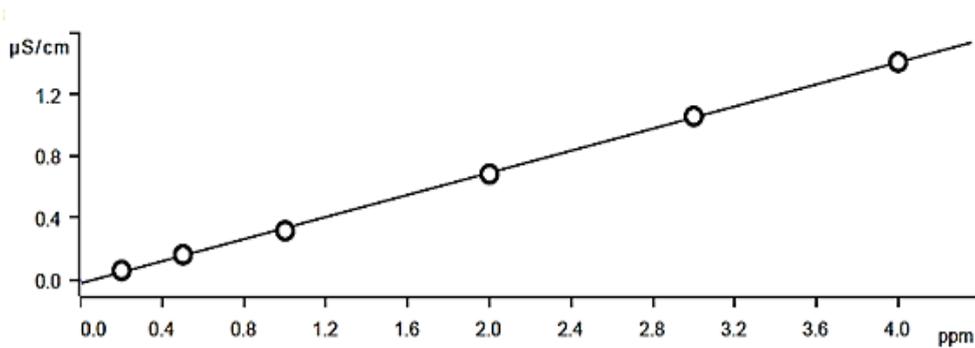
• CLORURO, (Cl⁻)



Function: $H = -0.0164814 + 0.0354323 \times Q$
 Relative standard deviation 1.412175 %
 Correlation coefficient 0.999890

Sample type	Index	Conc.	Volume	Height	Ident	Date	Used
Standard 6	1	0.200	20.0	0.132	std 0.2	2014-03-10 16:33:51 UTC-6	used
Standard 4	1	3.000	20.0	2.110	std 3.0	2014-03-10 17:46:53 UTC-6	used
Standard 5	1	4.000	20.0	2.830	std 4.0	2014-03-10 18:21:01 UTC-6	used
Standard 3	1	2.000	20.0	1.370	std 2.0	2014-03-11 13:17:39 UTC-6	used
Standard 1	1	0.500	20.0	0.340	std 0.5	2014-03-11 13:40:05 UTC-6	used
Standard 2	1	1.000	20.0	0.701	std 1.0	2014-03-11 14:04:08 UTC-6	used

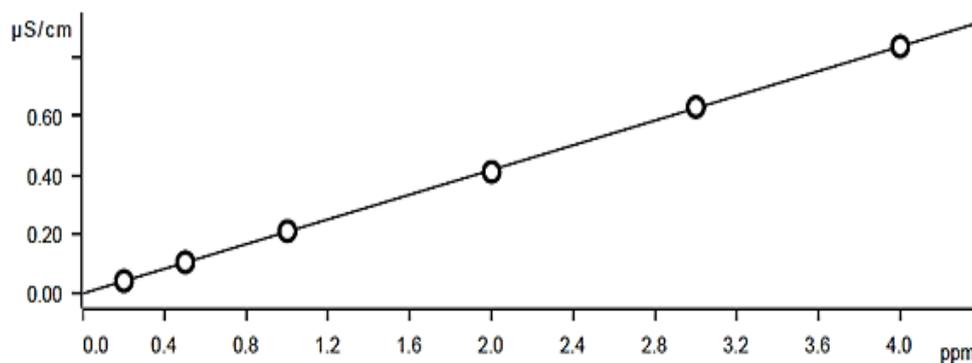
• NITRITO, (NO₂⁻)



Function: $H = -0.0212372 + 0.0178652 \times Q$
 Relative standard deviation 1.972795 %
 Correlation coefficient 0.999794

Sample type	Index	Conc.	Volume	Height	Ident	Date	Used
Standard 6	1	0.200	20.0	0.061	std 0.2	2014-03-10 16:33:51 UTC-6	used
Standard 4	1	3.000	20.0	1.058	std 3.0	2014-03-10 17:46:53 UTC-6	used
Standard 5	1	4.000	20.0	1.410	std 4.0	2014-03-10 18:21:01 UTC-6	used
Standard 3	1	2.000	20.0	0.685	std 2.0	2014-03-11 13:17:39 UTC-6	used
Standard 1	1	0.500	20.0	0.163	std 0.5	2014-03-11 13:40:05 UTC-6	used
Standard 2	1	1.000	20.0	0.319	std 1.0	2014-03-11 14:04:08 UTC-6	used

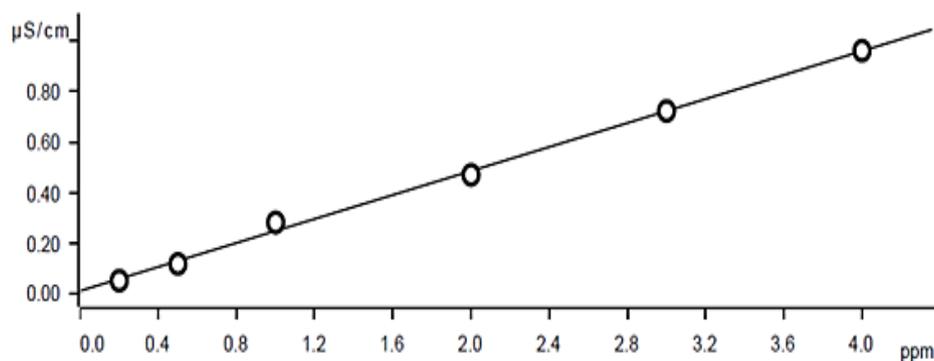
• BROMURO, (Br⁻)



Function: $H = -2.86979E-3 + 0.0104998 \times Q$
 Relative standard deviation 1.103970 %
 Correlation coefficient 0.999932

Sample type	Index	Conc.	Volume	Height	Ident	Date	Used
Standard 6	1	0.200	20.0	0.039	std 0.2	2014-03-10 16:33:51 UTC-6	used
Standard 4	1	3.000	20.0	0.631	std 3.0	2014-03-10 17:46:53 UTC-6	used
Standard 5	1	4.000	20.0	0.837	std 4.0	2014-03-10 18:21:01 UTC-6	used
Standard 3	1	2.000	20.0	0.410	std 2.0	2014-03-11 13:17:39 UTC-6	used
Standard 1	1	0.500	20.0	0.103	std 0.5	2014-03-11 13:40:05 UTC-6	used
Standard 2	1	1.000	20.0	0.209	std 1.0	2014-03-11 14:04:08 UTC-6	used

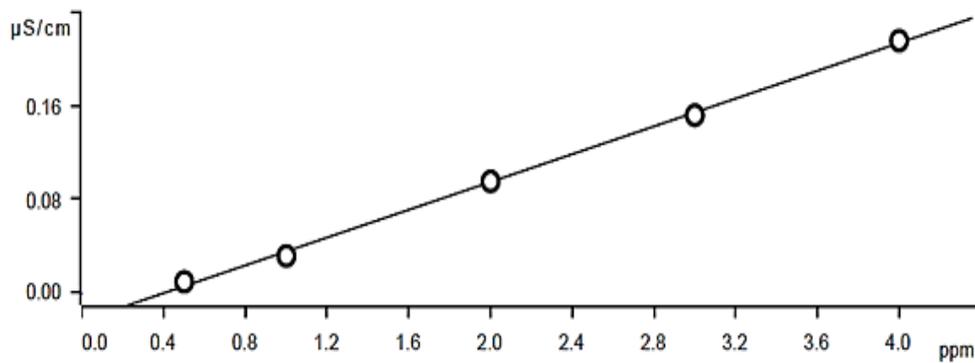
• NITRATO, (NO₃⁻)



Function: $H = 0.0103234 + 0.0118047 \times Q$
 Relative standard deviation 4.555099 %
 Correlation coefficient 0.998766

Sample type	Index	Conc.	Volume	Height	Ident	Date	Used
Standard 6	1	0.200	20.0	0.132	std 0.2	2014-03-10 16:33:51 UTC-6	used
Standard 4	1	3.000	20.0	2.110	std 3.0	2014-03-10 17:46:53 UTC-6	used
Standard 5	1	4.000	20.0	2.830	std 4.0	2014-03-10 18:21:01 UTC-6	used
Standard 3	1	2.000	20.0	1.370	std 2.0	2014-03-11 13:17:39 UTC-6	used
Standard 1	1	0.500	20.0	0.340	std 0.5	2014-03-11 13:40:05 UTC-6	used
Standard 2	1	1.000	20.0	0.701	std 1.0	2014-03-11 14:04:08 UTC-6	used

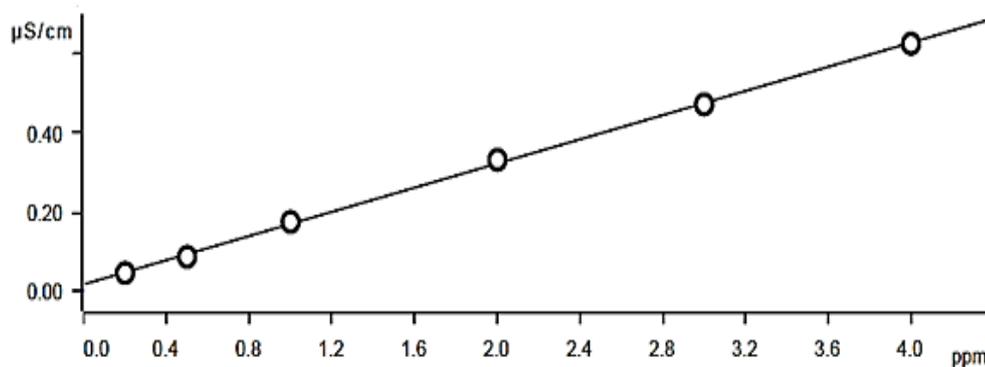
• FOSFATO, (PO₄³⁻)



Function: $H = -0.0238610 + 2.96471E-3 \times Q$
 Relative standard deviation, 3.583853 %
 Correlation coefficient, 0.999324

Sample type	Index	Conc.	Volume	Height	Ident	Date	Used
Standard 6	1	0.200	20.0	n. d.	std 0.2	2014-03-10 16:33:51 UTC-6	used
Standard 4	1	3.000	20.0	0.152	std 3.0	2014-03-10 17:46:53 UTC-6	used
Standard 5	1	4.000	20.0	0.215	std 4.0	2014-03-10 18:21:01 UTC-6	used
Standard 3	1	2.000	20.0	0.095	std 2.0	2014-03-11 13:17:39 UTC-6	used
Standard 1	1	0.500	20.0	0.010	std 0.5	2014-03-11 13:40:05 UTC-6	used
Standard 2	1	1.000	20.0	0.032	std 1.0	2014-03-11 14:04:08 UTC-6	used

• SULFATO, (SO₄²⁻)



Function: $H = 0.0167107 + 7.66000E-3 \times Q$
 Relative standard deviation 2.332638 %
 Correlation coefficient 0.999652

Sample type	Index	Conc.	Volume	Height	Ident	Date	Used
Standard 6	1	0.200	20.0	0.046	std 0.2	2014-03-10 16:33:51 UTC-6	used
Standard 4	1	3.000	20.0	0.473	std 3.0	2014-03-10 17:46:53 UTC-6	used
Standard 5	1	4.000	20.0	0.627	std 4.0	2014-03-10 18:21:01 UTC-6	used
Standard 3	1	2.000	20.0	0.333	std 2.0	2014-03-11 13:17:39 UTC-6	used
Standard 1	1	0.500	20.0	0.087	std 0.5	2014-03-11 13:40:05 UTC-6	used
Standard 2	1	1.000	20.0	0.175	std 1.0	2014-03-11 14:04:08 UTC-6	used

ANEXO III

Anexo III. Cromatogramas de muestras analizadas para cationes y aniones.

III.I CATIONES

Ejemplo de cromatograma de muestra analizada para el mes de febrero del 2006.

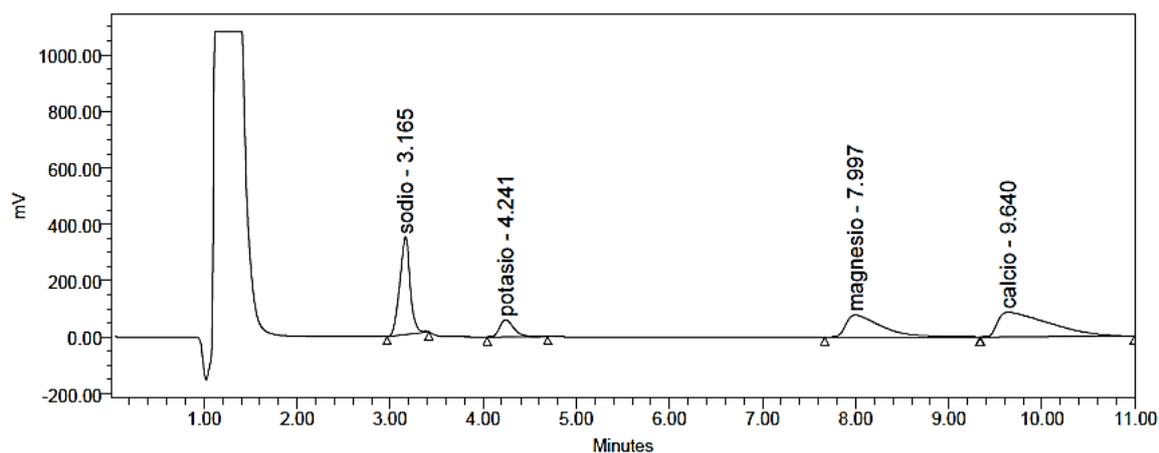


Multi Sample Summary

Reported by User: ALARCON (ANITA)

Project Name: Cationes

SAMPLE INFORMATION			
Sample Name:	LM FEB- MARZO 06	Acquired By:	ANITA
Sample Type:	Unknown	Date Acquired:	09/09/2013 05:42:05 p.m.
Vial:	114	Acq. Method Set:	Cationes
Injection #:	1	Date Processed:	09/09/2013 06:00:59 p.m.
Injection Volume:	10.00 ul	Processing Method:	CATIONES WATERS 1
Run Time:	11.0 Minutes	Channel Name:	Satin Ch 1
Sample Set Name:		Proc. Chnl. Descr.:	



	Peak Name	RT	Area	% Area	Height	Amount	Units
1	sodio	3.165	2698603	30.88	347310	3.392	ppm
2	amonio	3.401					
3	potasio	4.241	638539	7.31	60421	1.164	ppm
4	magnesio	7.997	2049631	23.45	78040	1.034	ppm
5	calcio	9.640	3352428	38.36	87406	3.050	ppm

III.II ANIONES

Ejemplo de cromatograma de muestra analizada para el mes de mayo del 2007.



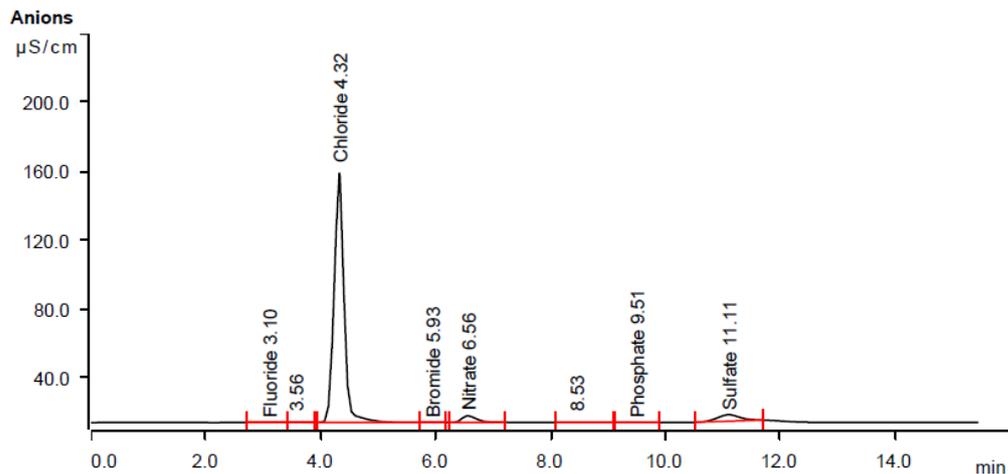
2013-10-10 03:10:14

Sample data

Ident LM 01MYO -01 JUN 07
 Sample type Sample
 Determination start 2013-10-10 14:53:39 UTC-5
 Method ANIONES NEW
 Operator

Anions

Data source Conductivity detector 1 (883 Basic IC plus 1)
 Channel Conductivity
 Recording time 15.5 min
 Integration Automatically
 Column type Metrosep A Supp 4 250/4.0
 Eluent composition Fase Mòvil Aniones - 1.8 mM Na₂CO₃ 1.7 mM NaHCO₃
 Flow 0.800 mL/min
 Pressure 6.48 MPa
 Temperature -22.8 °C



Peak number	Retention time min	Area (µS/cm) x min	Height µS/cm	Concentration ppm	Component name
1	3.095	0.0152	0.058	0.115	Fluoride
2	3.558	0.0057	0.021	invalid	
3	4.323	28.7899	145.279	194.912	Chloride
4	5.932	0.0047	0.022	0.125	Bromide
5	6.560	1.1020	3.753	15.063	Nitrate
6	8.530	0.0057	0.011	invalid	
7	9.510	0.0080	0.023	1.218	Phosphate
8	11.107	1.7461	3.787	24.947	Sulfate