



MÉTODOS QUÍMICOS E ISOTÓPICOS PARA CARACTERIZACIÓN DE LAS FUENTES CONTAMINANTES EN LLUVIA

MAHENDRA P. VERMA

Geotermia, Instituto de Investigaciones Electricas.
Apartado Postal 1-475, Cuernavaca 62001, Morelos, México.

RESUMEN

La formación de lluvia ácida esta relacionada con la contaminación industrial. El estudio químico e isotópico de la distribución espacial y temporal de la acidez en la lluvia da la información acerca de la fuente de acidez. Las especies predominantes en las lluvias ácidas son nitrato y sulfato. Para monitoreo de las lluvias se requiere la determinación de las especies anionicas tales como HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^- y pH. Así se analizan las cationes; Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} para determinar la calidad de análisis. Todas las especies pueden ser determinadas con suficiente exactitud, excepto HCO_3^- por equipos modernos tales como cromatógrafo líquido, absorción atómica, etc. La concentración de HCO_3^- se determina por métodos tradicionales de titulación ácido-base. En este trabajo se presentan los conceptos fundamentales del método de titulación para las muestras que contienen baja alcalinidad (especies carbonicas) como las aguas de lluvia. Así se presenta una panorama general sobre los métodos isotópicos para la caracterización de origen de las fuentes contaminantes en la lluvia.

1. INTRODUCCION

La lluvia ácida es uno de los problemas ambientales más significativos, debido a que afecta el desarrollo forestal, la agricultura, los recursos acuáticos, así como la salud humana. La lluvia que se forma en una atmósfera limpia generalmente tiene cierta acidez causada por la disolución de CO_2 atmosférico. Este proceso ocasiona que el pH del agua de lluvia tenga valor en el rango de 5-5.6 (Figura 1). Esta ligera acidez se produce por causa del bióxido de carbono que se presenta en la atmósfera, en forma de ácido carbónico. La industrialización ha provocado la emisión de sustancias tóxicas a la atmósfera. Entre las más importantes se encuentran, los hidrocarburos, monóxido de carbono, bióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, compuestos con elementos metálicos, etc. Algunos de estos contaminantes, en particular los óxidos de azufre y nitrógeno, en presencia de humedad atmosférica dan lugar a reacciones químicas que producen ácidos, principalmente sulfúrico (H_2SO_4) y nítrico (HNO_3), originando así, uno de los problemas ambientales de las grandes urbes, las precipitaciones ácidas comunmente denominadas lluvia ácida. Este proceso origina un decremento del pH hasta valores en el rango de 5-3 y en algunos casos puede ser menor. Los daños ocasionados a la salud humana y al medio ambiente han sido una preocupación constante en el mundo entero. Por lo que, se han dedicado enormes esfuerzos para conocer las causas de la formación de las lluvias ácidas y los mecanismos para reducir las mismas.

Cabe señalar que el primer país que se preocupó por esta problemática fue Holanda en la década de los 40's. Ellos mejoraron sus procesos industriales, sin que mejorara la calidad de las lluvias. Un estudio posterior sobre la distribución espacial de las lluvias indicó que la acidez fue provocada por las industrias de los países cercanos. Esta experiencia deja entrever que para el estudio de las lluvias ácidas se requiere desarrollar proyectos que involucren los siguientes pasos: i. *determinar la acidez en las lluvias (pH y componentes químicos que producen acidez)*, ii. *estudiar la distribución espacial de la acidez*, iii. *localizar las posibles fuentes de la acidez* y iv. *entender y desarrollar el mecanismo de las reacciones que dan origen a la acidez*.

La industrialización moderna esta directamente relacionada con el consumo global de energía; y la generación de la energía es acompañada por la contaminación ambiental. Desde la era de la revolución industrial el humano ha incrementado los contenidos de componentes menores de la atmósfera del planeta, tales como CO_2 , CO , H_2S , NH_3 , NO_x , CFC (clorofluoro-carbon), O_3 , CH_4 , etc. Como ha sido mencionado

anteriormente, la acidez en la lluvia es ocasionada fundamentalmente por dos especies (SO_4^{2-} y NO_3^-), lo cuales pueden ser producidos por proceso de óxido-reducción de H_2S , SO_2 (para formar SO_4^{2-}) y NO_x (para dar NO_3^-). La acidez de lluvia referida como exceso del catión hidrógeno (H^+) es normalmente balanceada por los aniones mayores de sulfato, nitrato, bicarbonato y cloruro. La distribución espacial y temporal de las concentraciones químicas e isotópicas pueden usarse para definir la fuente de acidez en las lluvias (Verma 1995).

Hay muy pocos estudios para monitoreo de las lluvias en México. Se han reportado la presencia de acidez en las lluvias en la Cd. de México y zona aledaña en los años 1980 (Baez et al, 1986; Páramo et al, 1987 y García et al, 1993). La caracterización estaba básicamente basada sobre la medición del pH en las lluvias. En el monitoreo químico de las lluvias se contempla la determinación de los componentes químicos Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , y HCO_3^- , así como pH en el sitio y en el laboratorio. Así mismo se analizarán los cationes mayores, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} en algunas muestras, para controlar la calidad de los análisis. El análisis de Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , y HCO_3^- se efectúa por cromatógrafo líquido, mientras Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} se analizan por absorción atómica. Además la alcalinidad (especies carbonicas; CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) se miden por métodos tradicionales de la titulación ácido-base, lo que ocasiona mayor errores el cálculo de balance de carga. En este trabajo se presentan los conceptos fundamentales de la matemática de la titulación ácido-base. Así se demuestra el método de gran titulación para determinar alcalinidad en muestras de baja concentración como la de las lluvias.

2. CONTAMINANTES APORTADOS POR LA EXPLOTACION GEOTERMICA:

El desarrollo moderno está directamente relacionado con el consumo global de energía, y la producción de energía provoca ciertos niveles de contaminación ambiental. La Comisión Federal de Electricidad (CFE) está consiente del reto de generar energía eléctrica con la mínima degradación ambiental, por lo que promueve el uso de las fuentes alternas como la Geotermia renovando la tecnología de generación. El fluido geotérmico extraído a la superficie por medio de un pozo se separa en vapor y líquido a una presión específica. El vapor se utiliza para generar la energía eléctrica y el agua separada se almacena en la superficie para su reinyección posterior. Durante estos procesos también se emiten un poco de gases a la atmósfera tales como CO_2 , H_2S , NH_3 , etc. La CFE está realizando diversos tipos de estudios para protección del medio ambiente y así mejorar la tecnología de generación de energía eléctrica por medio de fuentes geotérmicas. Dentro de estos estudios se contemplan el monitoreo químico e isotópico de los acuíferos someros y la distribución de gases emitidos a la atmósfera como H_2S en la zona. Estos estudios han demostrado que la geotermia es una de las fuentes limpias para generar energía. La cantidad de los gases emitidos casi no tienen efectos sobre la degradación de la atmósfera y las lluvias. Sin embargo, la CFE realiza esfuerzos para medir la calidad de la atmósfera y las lluvias alrededor de los sistemas geotérmicos. Esto permite un estricto control ambiental.

México es uno de los países que contienen enorme capacidad de recursos geotérmicos debido a sus marcos tectónicos. Actualmente, existen tres campos geotérmicos, los cuales contienen una capacidad de generación de 753 MWe. El campo geotérmico de Los Azufres esta localizado a 200 km al sur de la Cd. de México, y produce 98 MWe. En base a un estudio previo realizado por CFE en 1993, se planeó un estudio extensivo para caracterizar y determinar el grado y las posibles fuentes de la acidez.

Goddard y Goddard (1990) presentaron un estudio comparativo de las emisiones contaminantes emitidas por los sistemas de generación de electricidad, usando diferentes tipos de combustibles tales como carbón, aceite (petróleo), gas natural, fluidos geotérmicos, etc. Utilizando los datos de este estudio graficamos los gases emitidos (tales como: CO_2 , H_2S , NO_x) en la atmósfera por diferentes fuentes de energía (Figura 2). El estudio demuestra que la energía geotérmica es un recurso relativamente limpio.

3. QUIMICA DE SISTEMA CARBONICO

Como se ha mencionado anteriormente, el efecto de alteración de contenido de los componentes menores de atmósfera han modificado los condiciones climatológicas enormemente. El ciclo de CO_2 se ha alterado por

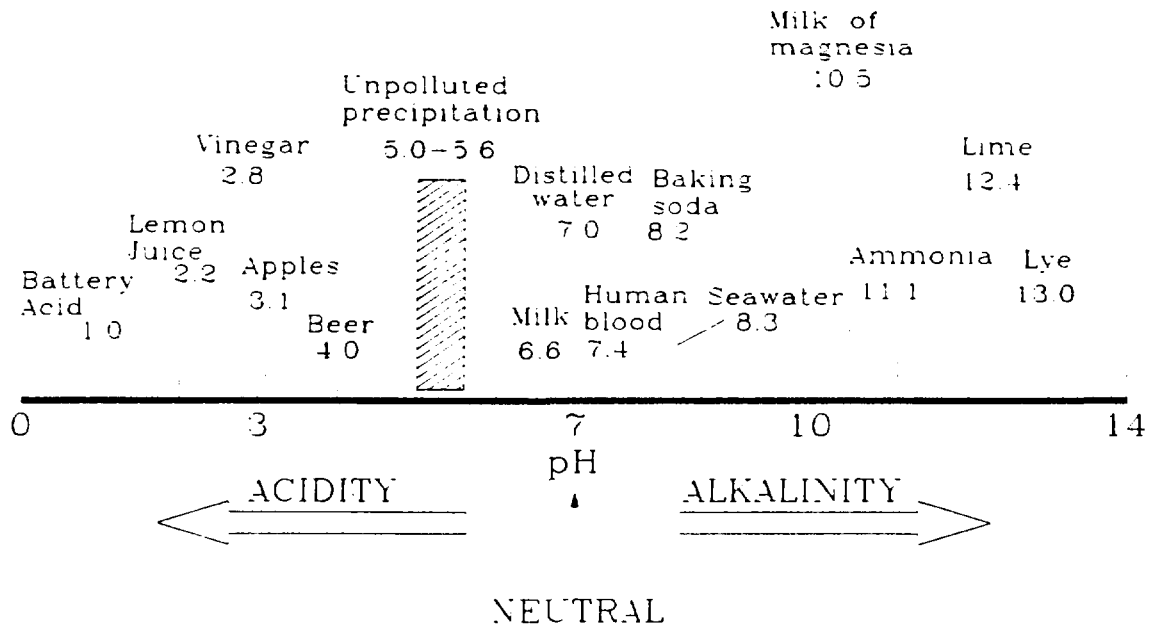


Figure 1: The pH values of some common substances (from Elson, 1992)

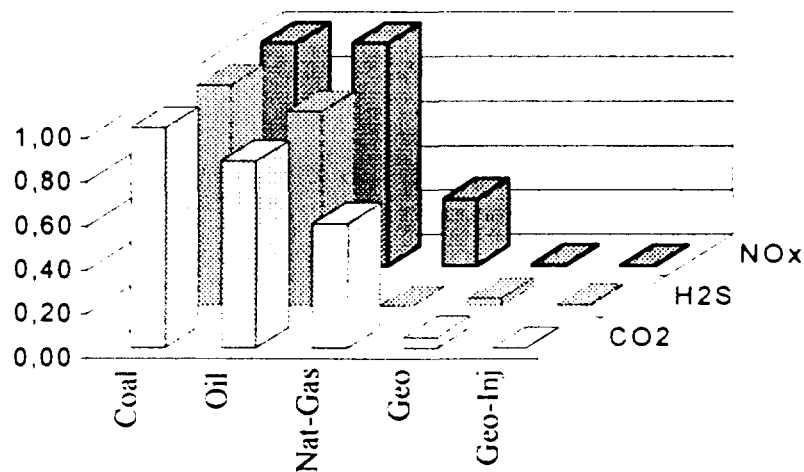


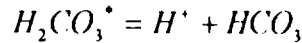
Figura 2: La concentración relativa de gases (CO₂, H₂S y NO_x) emitidas por diferentes tipos de combustible durante la generación de energía eléctrica (modificado de Goddard y Goddard, 1990)

actividades humanas tales como combustión de combustibles fosiles y deforestación. La consecuencia de esto ha aumentado notablemente la concentración de CO_2 en la atmósfera.

La química de sistema carbonico esta documentada ampliamente en los libros de texto (Stumm and Morgan, 1981 y Pankow, 1994). En este trabajo presenta un resumen relevante sobre estos conceptos.

El CO_2 disuelto en el agua existe en forma $CO_{2(ac)}$, y H_2CO_3 . El CO_2 mismo, no es ácido o base, pero cuando en ácido carbonico H_2CO_3 disocia, el CO_2 se convierte en ácido carbonico. De este modo en las reacciones de ácido-base la suma de CO_2 y H_2CO_3 se considerará como acido no disociado y se representa con un especies hipotetica $H_2CO_3^*$. Así en un solución de CO_2 en agua contiene cinco especies tales como H^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} y $H_2CO_3^*$. Para definir el sistema completamente se requiere cinco ecuaciones.

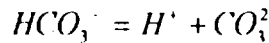
El ácido $H_2CO_3^*$ se disocia en los iones bicarbonato e hidronio como lo muestran las reacciones siguientes:



La constante de equilibrio es la siguiente:

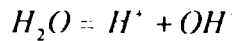
$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \quad \dots 1$$

El ion bicarbonato se disocia formado ion carbonato



$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad \dots 2$$

En todas las soluciones acuosas existe la disociación de agua



$$K_w = [H^+][OH^-] \quad \dots 3$$

El balance de masa para las especies carbonicas

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad \dots 4$$

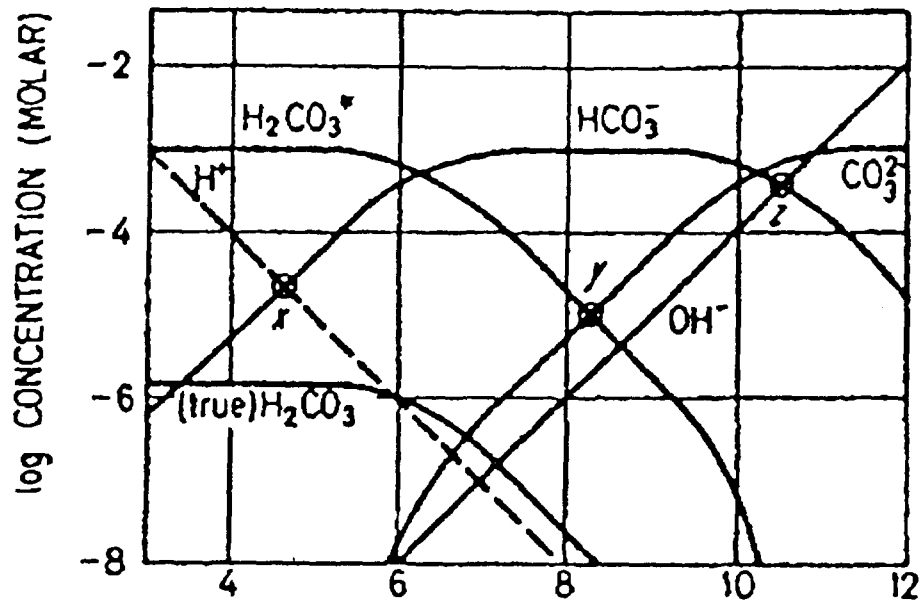
El balance de protones para la solución de ácido carbonico

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad \dots 5$$

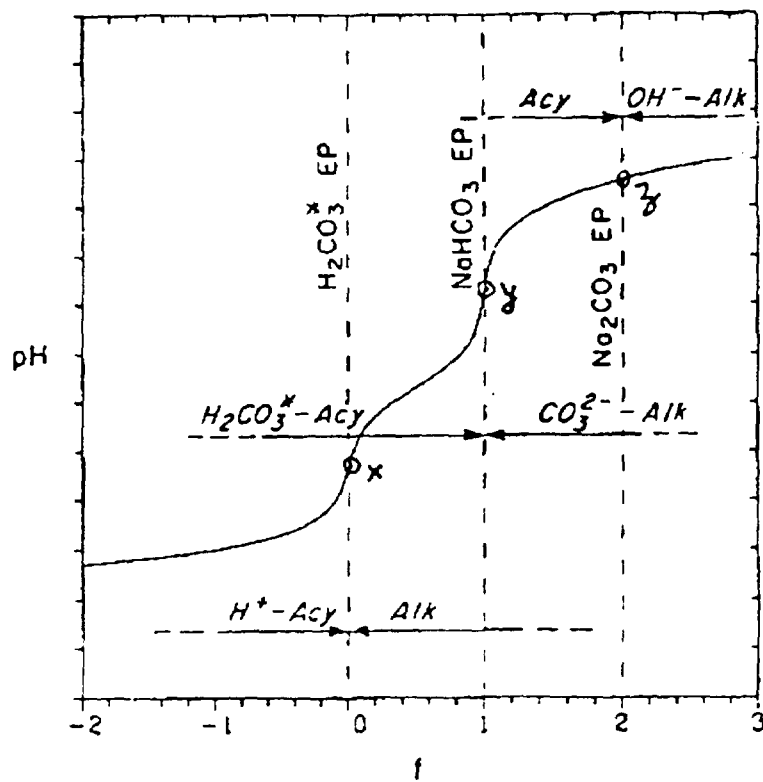
Se puede obtener la ecuación para ion hidronio por las ecuaciones 1 a 5

$$[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + (K_1K_2 - C_TK_1 - K_w)[H^+]^2 - (K_1K_w + 2C_TK_1K_2)[H^+] - K_1K_2K_w = 0 \quad \dots 6$$

Para una concentración C_T dada, esta ecuación puede resolverse para ion hidrógeno (o pH) por el método de errores y pruebas. Substituyendo el valor de $[H^+]$ en las ecuaciones 1 a 5 se puede calcular la concentración de todas las especies, $H_2CO_3^*$, HCO_3^- , CO_3^{2-} y OH^- . Figura 3 demuestra la variación de la concentración de las especies como función del pH para una solución.



a.



b.

Figura 3: Comportamiento de las especies de CO_2 y la curva de titulación.

3.1 Determinación de la alcalinidad por "Gran Titulación"

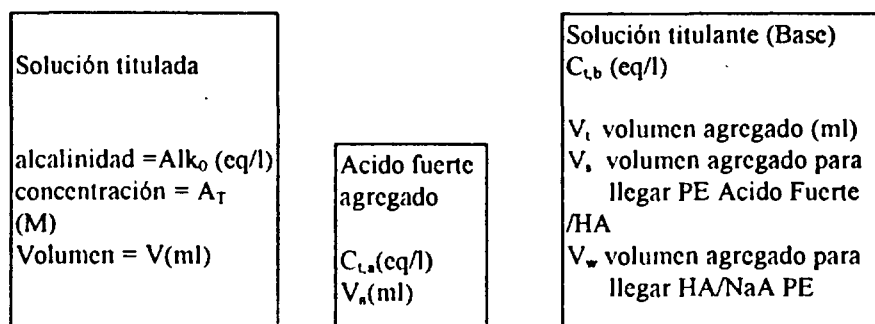
La alcalinidad de una solución es una medida de su capacidad para neutralizar un ácido. No es posible, la titulación de la alcalinidad y las especies carbónicas por el método estándar, debido a que, las muestras de lluvia contienen muy bajo contenido de CO_2 disuelto. Se presentan los detalles del método de "Gran Titulación" para el análisis de la alcalinidad en las muestras de la lluvia. El método de "Gran titulación" se utiliza para determinar la alcalinidad en un sistema que contiene baja concentración de ácido-base, como en el caso de lluvia. En estos casos no se observa ningún cambio marcado en el pH ni en el punto de inflexión (PI) se presenta en la curva de titulación circundante en el punto equivalente de interés.

En este método se usan los datos de titulación pH contra volumen de titulante para definir:

- Localización del punto equivalente (PE)
- Valores de la constante de disociación K para el ácido conjugado envuelto en la titulación

Un análisis químico-matemático de las expresiones tales como $H^+ - \text{acy}$, alk revelan que los datos adyacentes, pero no inmediatos de un punto equivalente PE, pueden ser usados para localizar el PE.

- Un ácido débil y un poco de ácido fuerte (inicial $f < 0$)
- Solamente un ácido débil ($f = 0$)
- Un ácido débil con un poco de base fuerte ($f > 0$)



F_t y PE Acido Fuerte/HA:

Ecuación de balance de protón (EBP) para un solución de HA

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

A cualquier punto de titulación, el producto de $H^+ - \text{Acy}$ y el volumen total de la solución debe ser igual al producto de $C_{t,b}$ y el volumen del titulante requerido para la neutralización de $H^+ - \text{Acy}$.

$$(V_0 + V_a + V_t)(H^+ - \text{Acy}) = (V_s - V_t)C_{t,b}$$

para $f < 0$

$$H^+ - \text{Acy} = [H^+] - [A^-] - [OH^-] \cong [H^+]$$

Así

$$(V_0 + V_a + V_t)[H^+] \cong (V_s - V_t)C_{t,b}$$

Si definimos

$$F_1 = \frac{(V_0 + V_a + V_t)10^{-pH}}{(V_s - V_t)C_{t,b}}$$

El valor de F_1 es conocido (calculado) en todos los puntos durante la titulación. Si graficamos F_1 contra V_t , El valor de F_1 tenderá a cero linealmente con una pendiente de $-C_{t,b}$, cuando V_t tiende a V_s . Esta ecuación también indica que el gráfico F_1 contra V_t pasará por el eje X a $V_t = V_s$. Así, la localización de esta intersección determinará V_s .

Así, el ácido fuerte en solución inicial es $V_s C_{t,b} - V_a C_{t,a}$

$$(C_A - C_B)_0 = -alk_0 = (V_s C_{t,b} - V_a C_{t,a}) / V_0$$

F_2 y PE ácido débil /NaA:

El EBP para un solución de NaA es

$$[H^+] + [HA] = [OH^-]$$

Usando este PE, podemos definir

$$acy = [H^+] + [HA] - [OH^-]$$

A cualquier punto de titulación, el producto de acy y el volumen total de la solución debe ser igual al producto de $C_{t,b}$ y el volumen del titulante requerido para la neutralización de acy . Así

$$(V_0 + V_a + V_t)acy = (V_w - V_t)C_{t,b}$$

para el rango $0 < f < 1$, $[HA]$ será el término dominante en la expresión de acy .

$$(V_0 + V_a + V_t)[HA] = (V_w - V_t)C_{t,b}$$

El desarrollo de la gran función F_2 , no es tan simple como fue el caso de F_1 . Vamos a poner atención en el punto equivalente HA. Para el PE se define la alcalinidad como

$$alk = [A^-] + [OH^-] - [H^+]$$

A cualquier punto de titulación, el producto de alk y el volumen total de la solución debe ser igual al producto de $C_{t,b}$ y el volumen del titulante agregado para producir la alcalinidad.

$$(V_0 + V_a + V_t)alk = (V_t - V_s)C_{t,b}$$

para el rango $0 < f < 1$, $[A^-]$ será el término dominante en la expresión de alk . Y utilizando la expresión para la constante de equilibrio para el ácido, tenemos

$$(V_0 + V_a + V_t)[A^-] = (V_w - V_t)C_{t,b} \frac{K}{[H^+]}$$

Si el valor de V_s es evaluado usando F_1 , todos los términos en el lado izquierdo son conocidos. Así podemos definir la función F_2 como

$$F_2 = \frac{(V_t - V_s)10^{-pH}}{(V_w - V_t)K}$$

El valor de F_2 es conocido (calculado) en todos los puntos durante la titulación. Si graficamos F_2 contra V_t , el valor de F_2 tenderá a cero linealmente con una pendiente de $-K$, cuando V_t tiende a V_w . Esta ecuación también indica que el gráfico F_2 contra V_t pasará por el eje X a $V_t = V_w$. Así, la localización de esta intersección determinará V_w .

Así conociendo V_s y V_w , podemos calcular la concentración total inicial del ácido, $A_{T,0}(M)$.

$$A_{T,0} = \frac{(V_w - V_s)C_{t,b}}{V_0}$$

F_3 y PE ácido fuerte/HA:

La segunda medida de V_s

Reorganizando la ecuación de F_2

$$F_3 = \frac{(V_w - V_t)10^{pH}}{(V_t - V_s)K}$$

El valor de F_3 puede ser calculado en todos los puntos durante la titulación utilizando el valor V_w . Si graficamos F_3 contra V_t , el valor de F_3 tenderá a cero linealmente con una pendiente de $1/K$, cuando V_t tiende a V_s . Esta ecuación también indica que el gráfico F_3 contra V_t pasará por el eje X a $V_t = V_s$. Así, la localización de esta intersección determinará V_w .

F_4 y PE ácido débil y NaA:

Usando la EBP para el PE de ácido débil y NaA, podemos definir

$$OH^- - alk = [OH^-] - [H^+] - [HA]$$

A cualquier punto de titulación, el producto de $OH^- - alk$ y el volumen total de la solución debe ser igual al producto de $C_{t,b}$ y el volumen del titulante requerido para la neutralización de $OH^- - alk$.

$$(V_0 + V_a + V_t)OH^- - alk = (V_t - V_w)C_{t,b}$$

Para $f > 1$, $OH^- - alk = [OH^-]$

$$(V_0 + V_a + V_t)[OH^-] = (V_t - V_w)C_{t,b}$$

Definimos la gran función F_4

$$F_4 = \frac{(V_0 + V_a + V_t)10^{pH}}{K_w} = \frac{(V_t - V_w)C_{t,b}}{K_w}$$

El valor de F_4 es conocido (calculado) en todos los puntos durante la titulación. Si graficamos F_4 contra V_t , el valor de F_4 tenderá a cero linealmente con una pendiente de $C_{t,b}/K_w$, cuando V_t tiende a V_w . Esta ecuación también indica que el gráfico F_4 contra V_t pasará por el eje X a $V_t = V_w$. Así, la localización de esta intersección determinará V_w .

En el caso de $H_2CO_3^*$

Podemos considerar los siguientes volúmenes como:

- V_s -- Volumen agregado para llegar el PE de ácido fuerte/ $H_2CO_3^*$
- V_m -- Volumen agregado para llegar el PE de $H_2CO_3^*/HCO_3^-$
- V_w -- Volumen agregado para llegar el PE de HCO_3^-/CO_3^{2-}

Así las funciones pueden ser definidas como:

$$F_1 = (V_0 + V_a + V_t)10^{-pH} = (V_s - V_t)C_{t,b}$$

$$F_2 = (V_t - V_s)10^{-pH} = (V_m - V_t)K_1$$

$$F_3 = (V_t - V_m)10^{-pH} = (V_w - V_t)K_2$$

$$F_4 = \frac{(V_0 + V_a + V_t)10^{pH}}{K_w} = \frac{(V_t - V_w)C_{t,b}}{K_w}$$

$$F_5 = (V_w - V_t)10^{pH} = (V_t - V_w) / K_2$$

$$F_6 = (V_m - V_t)10^{pH} = (V_t - V_s) / K_1$$

Así la alcalinidad y concentración total del ácido carbónico disuelto serán:

$$alk_0 = -(V_s C_{t,b} - V_a C_{t,a})$$

$$A_{T,0} = \frac{(V_m - V_s)C_{t,b}}{V_0}$$

4. METODOS ISOTÓPICOS

Para la determinación del contenido isotópico ($\delta^{18}O$ y δD) de la lluvia se requieren 100 ml de la muestra de un mes, la cual se obtuvo mezclando cantidades proporcionales de las muestras de la lluvia recolectada diariamente. Paralelamente, se recolectaron 100 l de muestra para análisis isotópico de sulfato disuelto ($\delta^{18}O$ y $\delta^{34}S$).

Para extraer el SO_4^{2-} disuelto en los 100 l de muestra, ésta se filtra a través de una columna que contiene bio-resina AX2-8-50. La bio-resina tiene la propiedad de capturar el ion sulfato. De esta forma el sulfato de la muestra queda atrapado en la resina. La liberación del sulfato de la resina se realiza, pasando 100 ml

de una solución de NaCl y después 100 ml de agua destilada a través de la columna. De este modo se queda concentrado el sulfato de 100 l de muestra en una solución de 200 ml. Finalmente, el sulfato se precipita como sulfato de bario agregándose cloruro de bario. El sulfato de bario así obtenido es empleado para el análisis de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{34}\text{S}$. Los detalles de la técnica están reportados por Nehring et al (1987).

Las fuentes de azufre en los sulfatos disueltos en la lluvia, son principalmente: i. SO_2 producido por las industrias, ii. H_2S producido por bacterias anaerobias y iii. partículas nohigroscópicas de SO_4^{2-} emitidas por el mar. Los contenidos isotópicos de oxígeno-18 y azufre-34 del sulfato pueden predecir las fuentes y los mecanismos de la formación de acidez en las lluvias.

5. CONCLUSIONES

Las especies nitrato y sulfato contribuyen a la acidez en la lluvia, pero su concentración no es un indicador confiable de la acidez. Se necesita la determinación de acidez (ó alcalinidad) en las lluvias. Debido a que la lluvia contiene muy baja concentración de especie carbónica total (ó CO_2 disuelto total), no es posible analizar la alcalinidad por el método de titulación tradicional. Por esta razón, se implementó un procedimiento llamado "Gran Titulación" para la determinación de la alcalinidad (ó acidez) y de la especiación carbónica en las muestras de lluvia.

Para contar con datos confiables, se requiere monitorear los datos químicos e isotópicos de la lluvia en Los Azufres por lo menos durante cinco años. Los métodos isotópicos son de gran utilidad para encontrar las fuentes de las especies químicas disueltas como sulfato en la lluvia. Para esto se necesita un constante monitoreo de la composición isotópica de azufre-34 en diferentes fuentes, tales como, petróleo, fábricas que emitan SO_2 , fuentes naturales como erupción volcánica en la zona, etc.

Agradecimiento: Este trabajo es parte de los proyectos de cooperación técnica MEX/8/020 y un contrato de investigación no. 8810/RO, financiados por el OIEA, Viena y el proyecto 10288 financiado por la CFE. Así, le agradezco al personal de la CFE por su apoyo en el desarrollo de este trabajo.

REFERENCES

- Baez A.P., Padilla D.G. and González O.G. (1986) Acid rain over Mexico City Valley and surrounding rural areas. Geof. Inter. Vol. 25, 315-346.
- Elson D.M. (1992), "Atmospheric Pollution: a global problem" Black Well, Great Britain.
- García L., Páramo V.H. and Angel F.C. (1993) Precipitaciones ácidas en el periodo 1987-1991 en el área metropolitana de la Cd. de México. Ciencia y Desarrollo. 31-39.
- Goddard W.B. and Goddard C.B. (1990), "Energy fuel and their contribution to recent global air pollution trends", Geother. Resour. Coun. Trans., Vol. 14, 643-649.
- Nehring N.L., Bowen P.A. and Truesdell A.H. (1977) Techniques for the conversion to carbon dioxide of oxygen from dissolved sulfate in thermal waters. Geothermics, Vol. 5, 63-66.
- Pankow, J.F. (1994) Aquatic Chemistry, Titan Press, Or. USA
- Páramo V.H., Guerrero M.A., Morales M.L., Morales R.E., and Contreras D.B. (1987) Acidez de las precipitaciones en el Distrito Federal. Ciencia y Desarrollo, 59-67.
- Stumm, W., and Morgan, J.J. (1981) Aquatic Chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters, 2nd Edition, John Wiley & Sons. N.Y. 780p.
- Verma, M.P. (1995) Isotopic methods to determine rain quality, Actas INAGEQ, vol. 1, 23-27.