

Ácidos orgánicos durante el período noviembre 2008-abril 2010 en las lluvias de Cuba

Organic acids in rainwater of Cuba during the period November 2008-April 2010

Dra. Rosemary López Lee | rosemary.lopez@insmet.cu | Centro de Contaminación y Química de la Atmósfera

Recibido: febrero 1ro., 2014; aceptado: abril 4, 2014.

Resumen

Con el objetivo de analizar la contribución de los ácidos orgánicos a la acidificación de las lluvias, durante el período comprendido entre noviembre de 2008 y abril de 2010, se realizaron mediciones de los ácidos orgánicos presentes en muestras mensuales de agua de lluvia provenientes de once estaciones de vigilancia de la contaminación atmosférica en Cuba. Para ello, mediante cromatografía de intercambio iónico se cuantificaron los iones sulfato, nitrato, así como los compuestos orgánicos formiato y acetato. Se determinó que las especies orgánicas: formiato y acetato contribuyeron más a la acidez de la lluvia en las estaciones rurales que en las urbanas, en particular, en las zonas donde, probablemente, ocurre quema de biomasa.

PALABRAS CLAVE: Lluvia, ácidos orgánicos, ácido acético, ácido fórmico, acidez, Cuba.

Abstract

During the period November 2008-April 2010 measurements of organic acids were carried out in rainwater monthly samples collected at 11 pollution monitoring stations for Cuba's atmosphere. The objective of this study was to analyze the contribution of organic acids to the acid rain. For this reason, the

sulfate ions, nitrate and organic compounds was quantified by ion exchange chromatography. It was determined that the organic species, formate and acetate contributed more to the acidity of rain in rural stations than in urban areas, mainly in areas where biomass burning is likely to occur.

KEYWORDS: Rainwater, organic acids, formic acid, acetic acid, acidity, Cuba.

Introducción

La lluvia en una atmósfera libre de contaminantes tiene un pH de 5,6, debido a la presencia de dióxido de carbono atmosférico y vapor de agua que se combinan para formar ácido carbónico. Por esta razón, durante muchos años los valores de pH inferiores a 5,6 se han utilizado para distinguir las lluvias ácidas de las no ácidas (Galloway *et al.*, 1984; Loÿe-Pilot *et al.*, 1986; Seinfeld y Pandis, 2006).

Los valores de pH menores de 5.0 se alcanzan, principalmente, dada la presencia de ácidos fuertes: ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3), los cuales se producen por la reacción del dióxido de azufre y el dióxido de nitrógeno con el agua atmosférica (Seinfeld y Pandis, 2006).

Según Okuda *et al.* (2005), los valores de pH inferiores a 5.0 identifican, en general, un alejamiento de las condiciones naturales. En zonas bajo la influencia de fuentes de contaminación local, los iones SO_4^{2-} y NO_3^- son los contribuyentes principales a la acidez de la lluvia (Medha *et al.*, 2002). Se ha observado un incremento de emisiones de dióxido de azufre por el elevado uso de carbón y petróleo en la generación de electricidad y(o) actividades industriales (como la producción primaria de metales), así como un incremento de óxidos de nitrógeno dado el aumento de vehículos automotores asociados a la frecuencia de lluvias ácidas, así como a las concentraciones de sulfato no marino y nitrato (Okuda *et al.*, 2005 y Tang *et al.*, 2005).

No obstante, en regiones remotas del planeta se ha observado eventos de precipitación con 4.0 de valor para el pH. Tales mediciones sugieren que los ácidos orgánicos (fórmico, acético, etc.) influyen en la acidez natural del agua de lluvia (Galloway *et al.*, 1984). Por su parte, Fornaro y Gutz (2003) y Sanhueza *et al.* (1996) señalan que, en las regiones tropicales, estas sustancias ácidas son de tanta importancia como las emisiones locales de óxidos de azufre y nitrógeno provenientes de la industria y el transporte.

La fuente de estos ácidos carboxílicos no está bien establecida, aunque se asume su formación a partir

de la oxidación fotoquímica de compuestos orgánicos volátiles biogénicos, y la quema de biomasa y combustible fósil (Sanhueza *et al.*, 2001; Peña *et al.*, 2002 y Sanhueza *et al.*, 2003). Además, estos compuestos presentan una reactividad baja en la atmósfera (no participan de modo significativo en reacciones de fase gaseosa), por lo cual su principal vía de remoción son las deposiciones húmeda o seca (Fornaro y Gutz, 2003).

En Cuba no existen estudios anteriores acerca del papel de los ácidos orgánicos en las lluvias ácidas; por esta razón, el objetivo de este trabajo fue analizar la contribución de estos a la acidificación de las lluvias. Para ello, se colectaron muestras de agua de lluvia mensuales durante el período noviembre 2008-abril 2010 en once estaciones de la red para la vigilancia de la contaminación atmosférica en Cuba (Tabla 1).

La cuantificación de las especies químicas nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), acetato (CH_3COO^-) y formiato (CHOO^-) se realizó en un cromatógrafo de intercambio iónico ICS-3000, según López (2012). Se obtuvo que la contribución a la acidez total en las estaciones semiurbanas y urbanas varía para los ácidos minerales (sulfúrico y nítrico) entre 80 % y 90 %, mientras que para los ácidos orgánicos (fórmico y acético) lo hace entre 10 % y 20 % (Fig. 1).

Tabla 1. Ubicación geográfica de las estaciones de monitoreo

Estación	Provincia	Tipo	Latitud (°)	Longitud (°)	Altitud (m)
La Palma	Pinar del Río	Rural	22°45.59	83°33.41	47.39
Santiago de las Vegas	Ciudad Habana	Suburbana	22°58.40	82°23.18	77.50
Casablanca	Ciudad Habana	Urbano-industrial	23°08.35	82°20.30	50.80
Colón	Matanzas	Rural	22°41.04	80°55.30	35.00
Nuevititas	Camagüey	Urbano-industrial	21°33.36	77°14.52	19.0
Palo Seco	Camagüey	Rural	21°08.45	77°19.16	95.55
Contramaestre	Santiago de Cuba	Rural	20°17.42	76°15.59	100.00
Pinares de Mayarí	Holguín	Rural	20°29.14	75°47.26	646.04
Universidad de Oriente	Santiago de Cuba	Urbana	20°02.40	75°49.01	38.00
Gran Piedra	Santiago de Cuba	Rural	20°00.45	75°38.06	1130.00
Guantánamo	Guantánamo	Rural	20°08.04	75°14.02	55.06

Sin embargo, en la figura 2 se observa que la contribución de los ácidos orgánicos a la acidez total en las estaciones rurales se encuentra entre 20 % y 45 %, entre tanto, para los ácidos minerales se halla entre 55 % y 80 %, con excepción de la estación Pinares de Mayarí, donde solo 10 % corresponde a los ácidos orgánicos y 90 % a los ácidos minerales. Este comportamiento de la estación rural de Pinares de Mayarí la clasifica como una estación con características urbanas, dada la influencia directa de los vientos provenientes de la costa norte oriental, donde se encuentra ubicada la zona industrial Moa-Nicaró y la termoelectrica Felton, que se encuentra entre las principales emisoras de dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno en Cuba (Collazo, 2011).

Las contribuciones mayores de los ácidos orgánicos a la acidificación se observaron en estaciones cuyas inmediaciones cuentan con grandes extensiones de cultivo de caña de azúcar: Contramaestre y Guantánamo, probablemente a causa de la quema de biomasa durante el corte de la caña y(o) sus residuos al finalizar la cosecha; la estación de La Palma y Gran Piedra, donde se observa una contribución importante de los ácidos fórmico y acético a la acidez, tal vez por incendios ocurridos en los bosques cercanos. Los ácidos fórmico y acético son reconocidos como marcadores de quema de biomasa (Sanhueza *et al.*, 2003 y Coelho *et al.*, 2008).

En sentido general, estos resultados concuerdan con los de Tiwari *et al.* (2007), quienes informaron que en la localidad rural de Santana, India, 29 % de las lluvias ácidas se atribuyó al aporte de ácidos orgánicos débiles provenientes de la oxidación fotoquímica de compuestos orgánicos volátiles biogénicos emitidos por la vegetación exuberante de la zona. Asimismo, coinciden con lo obtenido por Mphepya *et al.* (2004) en Louis Trichardt, una localidad rural en la sabana semiárida del sur de África, quienes observaron que los ácidos fórmico y acético (HCOOH y CH_3COOH) contribuyen a la acidez de las precipi-

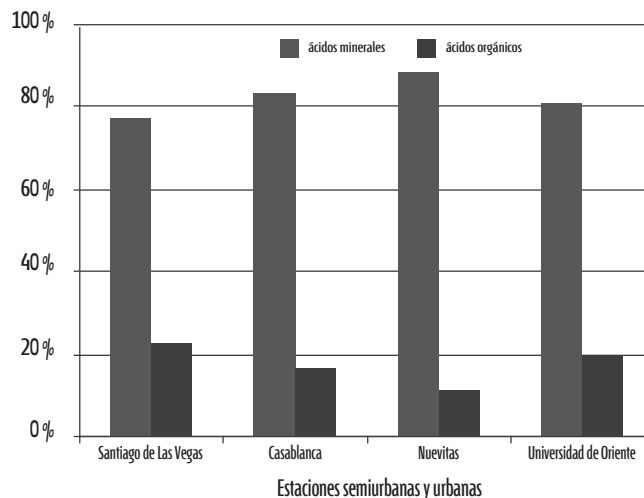


Fig. 1 Contribución de los ácidos minerales y orgánicos a la acidez total en estaciones de monitoreo semiurbanas y urbanas de vigilancia de la contaminación de la atmósfera en Cuba.

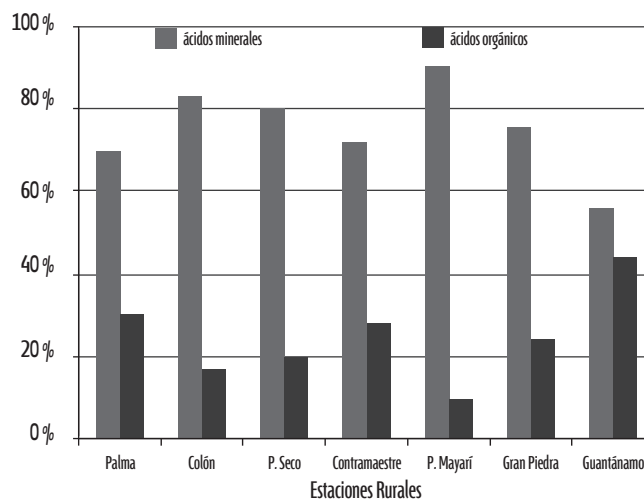


Fig. 2 Contribución de los ácidos minerales y orgánicos a la acidez total en estaciones de monitoreo rurales de vigilancia de la contaminación de la atmósfera en Cuba.

taciones en igual cantidad que los ácidos minerales (H_2SO_4 y HNO_3).

Con estos resultados puede concluirse que las especies orgánicas acetato y formiato contribuyeron más a la acidez de la lluvia en las estaciones rurales que en las urbanas. De ahí que evitar la quema de biomasa constituye una de las medidas prioritarias que ha de implementarse por los agricultores con la finalidad de prevenir las lluvias ácidas y sus efectos nefastos.

Referencias bibliográficas

- COELHO, C. H., FRANCISCO J. G., NOGUEIRA R. F. P. Y CAMPOS M. L. A. M., 2008: 'Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning', *Atmospheric Environment*, 42: 7115-7121.
- COLLAZO, A., 2011: *Análisis de la contaminación transfronteriza y local de contaminantes gaseosos precursores de la depositación ácida húmeda y formación de ozono en Cuba*. Tesis para optar al grado de magíster en Gestión y Planificación Ambiental, Santiago de Chile, 92 pp.
- FORNARO, A. Y GUTZ I., 2003: 'Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil. Part 2: Contribution of formic and acetic acids', *Atmospheric Environment*, 37, 1: 117-123.
- GALLOWAY, J. N., LIKENS, G. E. Y HAWLEY M. E., 1984: 'Acid precipitation: natural versus anthropogenic components', *Science*, 226: 829-831.
- LÓPEZ, R., 2012: 'Componentes iónicos de la lluvia, fuentes de emisión y condiciones meteorológicas estacionales en cuba' *Revista Cubana de Meteorología*, 18, 2:59-75.
- LOÏE-PILOT, M. D., MARTIN J. M. Y MORELLI J., 1986: 'Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input on the Mediterranean', *Nature*, 321, 427-428.
- MEDHA, S., MOMIN G., RAO P. S., SAFAI P. Y ALI K., 2002: 'Chemical composition of rainwater around an industrial region in Mumbai', *Current Science*, 82, 9: 33-42.
- MPHEPYA, J. N., PIENAAR J. J., GALY-LACAUX C., HELD G. Y TURNER C. R., 2004: 'Precipitation Chemistry in Semi-Arid Areas of Southern Africa: A Case Study of a Rural and an Industrial Site', *Journal of Atmospheric Chemistry*, 47: 1-24.
- OKUDA, T., IWASE T., UEDA H., SUDA Y., TANAKA S., DOKIYA Y., FUSHIMI K. Y HOSOE M., 2005: 'Long-term trend of chemical constituents in precipitation in Tokyo metropolitan area, Japan, from 1990 to 2002', *Science of the Total Environment*, 339: 127-141.
- PEÑA, R., GARCÍA S., HERRERO C., LOSADA M., VÁZQUEZ A. Y LUCAS T., 2002: 'Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain', *Atmospheric Environment*, 36: 5277-5288.
- SANHUEZA, E., ALFONSO Y. Y SANTANA M., 2003: 'Compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la Gran Sabana. II: HCHO, HCOOH y CH₃COOH en lluvias', *Interciencia*, 28: 29-35.
- SANHUEZA, E., FIGUEROA L. Y HERMOSO M., 1996: 'Atmospheric formic acetic acids in Venezuela', *Atmospheric Environment*, 30, 10-11: 1861-1873.
- SANHUEZA, E., HOLZINGER R., DONOSO L., SANTANA M., FERNÁNDEZ E. Y ROMERO J., 2001: 'Compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la Gran Sabana I: Concentraciones y química atmosférica', *Interciencia*, 26: 597-605.
- SEINFELD, J. H. Y PANDIS S. N., 2006: *Wet deposition in Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change: from air pollution to climate change*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2nd. ed., pp. 932-979.
- TANG, A., ZHUANG G., WANG Y., YUANA H. Y SUNA Y., 2005: 'The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing', *Atmospheric Environment*, 39: 3397-3406.
- TIWARI, S., KULSHRESTHAB U. Y PADMANABHAMURTYC B., 2007: 'Monsoon rain chemistry and source apportionment using receptor modeling in and around National Capital Region, NCR of Delhi, India', *Atmospheric Environment*, 41, 27: 5595-5604.