

LA CONCENTRACION DE NUCLEOS HIGROSCOPICOS GIGANTES DE SULFATOS Y CLORUROS EN EL AEROSOL ATMOSFERICO DE BUENOS AIRES¹

EMILIO A. CAIMI
Departamento de Meteorología,
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad de Buenos Aires

Mediante el método de impacto sobre gelatinas sensibilizadas se determinaron en 26 oportunidades, durante el verano 1972-73, las concentraciones de partículas de sulfatos y de cloruros presentes en el aerosol atmosférico de la ciudad de Buenos Aires.

Salvo para partículas iguales o mayores que 6 micrones o gotas iguales o mayores que 11 micrones de radio, para las que se encontraron concentraciones del mismo orden, los valores de concentración de partículas de cloruros prevalecen sobre los de sulfatos de manera muy marcada.

Las concentraciones mayores de partículas de cloruros se obtuvieron para tamaños comprendidos entre 0,6 y menores que 2 micrones de radio (gotas de solución saturada entre 1,2 y menores que 3,5 micrones). Los valores de concentración son muy variables para ambas especies de partículas, pero el rango en que varían las concentraciones de cloruros es mucho mayor y llega hasta tres órdenes de magnitud.

By means of impact methods on sensitized gelatins it has been determined on twenty six occasions during the summer of 1972-73 the concentration of chloride and sulphate giant particles present in the atmospheric aerosol of the Buenos Aires City.

Except for those particles that are equal to or greater than 6 microns or droplets equal to or greater than 11 microns in radius, for which it has been found concentrations of the same order, the concentration values of chloride particles prevail over those of sulphates remarkably.

The greatest concentrations of chloride particles were obtained for sizes between 0,6 and 2 microns of radius (droplets of saturated solutions within 1,2 and less than 3,5 microns).

The concentration values for both sorts of particles are greatly variable but the range in which chloride concentrations changes is by far larger and reaches three orders of magnitude.

¹ Subsidio del Fondo Especial para la Investigación Científica de la Universidad Nacional de Buenos Aires, Res (CS) n. 1440/70.

INTRODUCCION

Es algo bien establecido que la condensación del vapor de agua en la atmósfera se produce por la presencia en el aerosol de la misma de ciertas partículas de sales solubles o que tienen en su constitución sales solubles tales como el cloruro de sodio o el sulfato de amonio, capaces de condensar el vapor aun con humedades relativas menores que 100% (Mason, 1971; Garland, 1969). Dichas partículas son conocidas con el nombre de núcleos de condensación o higroscópicos.

En especial las partículas de sal marina y las de sulfatos solubles presentan un interés muy grande en el estudio de los procesos de precipitación de aquellas nubes cuyos toques se encuentran a niveles en que la temperatura no es suficientemente baja para que se pueda formar la fase hielo. En efecto, los núcleos de condensación cuyo radio es mayor que un micrón constituyen los llamados núcleos gigantes, sobre los cuales pueden formarse las gotas grandes iniciadoras del proceso de colisión-coalescencia y que conduce a la formación de gotas de lluvia.

Partículas de cloruro de sodio y de sulfato de amonio con una masa de 10^{-12} gramos comienzan a condensar vapor de agua con humedades relativas menores de 80% y alcanzan un tamaño crítico con sobresaturaciones muy pequeñas, a partir del cual la gota formada crece espontáneamente si la atmósfera se mantiene saturada.

Desde el punto de vista de la física de las nubes, los sulfatos y los cloruros, por el papel que desempeñan, forman una parte importante del aerosol atmosférico. Heard y Wiffen (1969) demostraron en muchas ocasiones que casi todas las partículas presentes en las brumas son de sulfato de amonio; Eggleton y Aitkins (1969) encontraron una correlación inversa entre la visibilidad en el aire y su contenido de sulfato de amonio.

Según Georgii (1972) aún se conoce muy poco sobre la naturaleza química de los núcleos activos que forman las nubes, aunque hay muchos indicios que señalan al sulfato de amonio como uno de los núcleos predominantes. Existen evidencias cada vez mayores, según el mismo autor, de que las partículas de sulfato tienen un papel muy activo como agentes de la condensación del vapor de agua, incluso en el aire que se halla sobre los océanos.

Medidas de la concentración de núcleos gigantes de sulfatos y de cloruros efectuadas en distintas regiones del hemisferio norte indican una gran variabilidad de las mismas (Durbin et al., 1959; Meszaros, 1964; Podzimek et al., 1959; Vittori, 1956).

En nuestro país se hicieron medidas de la concentración de núcleos higroscópicos gigantes y su distribución a distintos niveles durante las experiencias efectuadas en Mendoza entre 1958 y 1964 (Pena et al., 1968), como parte del plan de investigaciones para la supresión del granizo, pero en esa oportunidad no se determinó la naturaleza química de los mismos sino que se los consideró a todos indistintamente como de cloruro de sodio. En 1970 se hicieron medidas de las concentraciones de núcleos gigantes de cloruros a distintos niveles en Buenos Aires (Caimi et al., 1970).

En el trabajo que aquí se presenta se ha fijado como objetivo estudiar las características de las concentraciones de núcleos gigantes de cloruros y simultá-

neamente de sulfatos que se manifiestan en el aerosol atmosférico de la ciudad de Buenos Aires.

TOMA DE LAS MUESTRAS

Las partículas del aerosol fueron captadas por el método de impacto sobre películas de gelatinas sensibilizadas. Para tal fin se instalaron al aire libre, durante el verano 1972-73, dos impactores en cascada "Casella" de 4 etapas a una altura de 10 metros sobre el nivel del suelo y en las proximidades de la costa del Río de la Plata. Ambos impactores funcionaron simultáneamente durante la toma de las muestras, utilizándose uno de ellos para el reconocimiento de partículas de sulfatos y el otro para las de cloruros.

Una característica de estos instrumentos es que en cada etapa captan partículas con una eficacia del ciento por ciento a partir de un cierto tamaño y, si la densidad es de un gramo por centímetro cúbico, la primera etapa capta con esa eficiencia partículas de diámetro igual o mayor que 22 micrones; la segunda etapa a partir de los siete micrones, la tercera desde 2,2 y la cuarta desde 0,7 (Orr et al., 1970).

Según Mason (1971), los aerosoles captados en campo abierto consisten de partículas sólidas pequeñas y en parte de gotitas de solución que han permanecido líquidas aun con humedades relativas tan bajas como 40 ó 50%. Cabe pensar pues que, dadas las humedades relativas comunes en Buenos Aires, las partículas captadas e identificadas luego como sulfatos o cloruros por la reacción química producida en la gelatina eran en realidad gotitas de solución. En ese caso, suponiendo que las gotitas fuesen de solución saturada de cloruro de sodio o de sulfato de amonio, los núcleos higroscópicos llamados gigantes habrán quedado captados casi en su totalidad en las tres primeras etapas de los impactores. Un simple cálculo muestra que, para esas condiciones, las gotas de solución saturada de cloruro de sodio se habrán formado sobre partículas de un radio mínimo igual a 0,6 micrones, mientras que las de sulfato de amonio lo hicieron sobre partículas de 0,8 micrones de radio.

IDENTIFICACION DE LAS PARTICULAS

La identificación de las partículas se logra mediante el agregado a la gelatina de reactivos químicos específicos para cada suerte de las mismas. Esta técnica fue empleada por Fedele y Vittori (1953) y por Lodge y Fanzo (1954), y se basa en una reacción fisicoquímica en la gelatina descrita por primera vez en 1896 por Liesegang (1898).

Algunas sustancias solubles, ya sea en forma de partículas o de pequeñas gotas de solución muy concentrada, reaccionan con las sustancias disueltas en la gelatina; si sobre un portaobjetos de vidrio se extiende una delgada película de esa gelatina, toda partícula o gota de solución de la sustancia por identificar que choque sobre la misma dará un precipitado, producto de la reacción química, que se distribuye en forma de anillo alrededor del punto de impacto; son los llamados anillos de Liesegang.

Para la preparación de las gelatinas se siguieron los métodos aconsejados por Vittori (1956) y por Lodge y Fanzoi (1954), con algunas variantes en lo referente a la concentración de los reactivos como resultado de ensayos previos de laboratorio con aerosolos de gotas de solución de cloruro de sodio y de sulfato de amonio.

Para la identificación de sulfatos se utilizó una película de gelatina preparada de la siguiente manera: en un pequeño vaso de precipitados se colocan dos gramos de gelatina en polvo purificada y 5 mililitros de agua destilada. Se deja hidratar la gelatina y se coloca todo en una estufa a 75°C hasta la disolución total de la gelatina. Mientras el líquido se mantiene caliente se agregan 1,5 gramos de cloruro de bario y se agita hasta que se disuelva. Se lleva nuevamente a estufa durante unos 10 minutos y por último se agregan 5 mililitros de glicerina y dos gotas de ácido clorhídrico concentrado. Se agita para homogeneizar y se deja enfriar hasta que el sistema gelifique.

Sobre cada plaqueta de vidrio por colocar en el impactor se extendió una delgada película de esa gelatina, empleando para ello una varilla cilíndrica de vidrio de 3,5 milímetros de diámetro. Para poder revelar mejor las partículas de sulfatos captadas se colocaron las plaquetas sobre las que se depositaron las muestras en una atmósfera saturada de vapor de agua; de esa manera los anillos de sulfato de bario se ponen más en evidencia. Un trozo de papel de filtro empapado en agua y colocado dentro de una cápsula de Petri junto a las muestras es lo más adecuado.

En cuanto a la gelatina para la identificación de cloruros se prepara colocando en un pequeño vaso de precipitados dos gramos de gelatina en polvo purificada y 10 mililitros de agua destilada. Se deja en estufa a 75°C hasta la disolución total de la gelatina y mientras se mantiene caliente se agregan 0,5 gramos de nitrato de plata y una gota de ácido nítrico diluido 1:1 Finalmente, se adicionan 5 mililitros de glicerina y se agita hasta la disolución del nitrato de plata y la obtención de una solución homogénea. Se deja enfriar y se preparan los extendidos de gelatina en la misma forma que se describió para identificar los sulfatos.

Una vez ubicadas las plaquetas en sus respectivos impactores, se los hizo funcionar en forma simultánea.

La identificación de las partículas debe hacerse por observación microscópica de las muestras captadas. En las Figuras 1, 2 y 3 se ve el aspecto de los anillos formados en la gelatina alrededor de partículas de sulfatos y de cloruros según la técnica que se acaba de describir.

Es de hacer notar que, debido a la distinta naturaleza de estructura y de formación de los precipitados de sulfato de bario y de cloruro de plata, la identificación de cloruros resulta sumamente fácil para las muestras recogidas en las tres primeras etapas del impactor. Ello se debe al color pardo rojizo sobre fondo amarillo que toma el disco formado alrededor de la partícula o gota después de ser expuesto un corto tiempo a la acción de la luz. Dicho color tiene como causa la descomposición fotoquímica del cloruro de plata formado.

Para las partículas captadas en la cuarta etapa la identificación se torna dificultosa debido al pequeño tamaño de los anillos, lo que hace necesario el empleo de objetivos de mucho aumento. Esta consideración vale también cuando se busca identificar partículas de sulfatos.

Esta tarea es sumamente laboriosa en cualquiera de las etapas, dado que el disco o anillo de sulfato de bario no da reacción coloreada y sí puede presentar aspectos muy variados como los que se observan en la Figura 4. Se hicieron ensayos agregando rhodizonato de sodio o permanganato de potasio a la gelatina, pero sin obtener una mejora sensible en el método.

Según Podzimek y Cernoch (1961) el aspecto simple de algunos anillos se debe a que las partículas captadas son gotas de ácido sulfúrico que se encuentran a menudo unidas a corpúsculos de hollín, cenizas u otros de naturaleza insoluble.

A veces, aun tratándose de aerosoles de sulfatos solubles, se forman anillos muy ténues, difíciles de distinguir y que exigen una buena experiencia en su observación para identificarlos.

Se determinaron concentraciones de núcleos gigantes de sulfatos y cloruros en veintiséis oportunidades entre el 15 de diciembre de 1972 y el 1 de febrero de 1973. En la Tabla 1 están sintetizadas las características más singulares de los valores de concentración obtenidos.

CONCLUSIONES

De los datos obtenidos en nuestras mediciones se deduce que en el aerosol de Buenos Aires, en el lugar y en las condiciones en que se efectuaron las determinaciones, la concentración de partículas gigantes de cloruros prevalece sobre la de sulfatos de manera muy preponderante.

Solamente en el caso de las partículas captadas en la primera etapa las concentraciones llegan a ser del mismo orden. Este resultado probaría que las partículas de sulfatos pueden desempeñar un papel tan importante como las de cloruros en la formación de las gotas grandes de las nubes necesarias para la iniciación del proceso de lluvia por coalescencia.

A medida que los tamaños decrecen la concentración de partículas de cloruros aumenta en forma muy pronunciada, no así la de sulfatos. Las máximas concentraciones de cloruros se encuentran en el rango de 0,6 a 2 micrones de radio para partículas, o de 1,2 a 3,5 micrones para gotas, y llegan a valores de 10^6 por metro cúbico de aire. Esto concuerda con observaciones hechas por Rau en Alemania, quién ya había notado que las concentraciones de cloruros aumentan a medida que decrecen los tamaños, (Rau, 1955).

En nuestro caso esa tendencia queda interrumpida para las concentraciones halladas en la última etapa del impactor tanto para cloruros como para sulfatos; los valores hallados para esos tamaños (los más pequeños captados por el instrumento) son generalmente menores con respecto a los de la tercera etapa. Esto se explica puesto que los tamaños comprendidos entre 0,1 y 0,5 micrones de radio no pueden ser evaluados con el microscopio, ya que el límite de resolución de éste se halla alrededor de los 0,3 micrones de radio (Junge, 1963).

Para el caso de partículas de cloruros vale también la observación hecha por Simpson de que aún en aire marítimo las partículas de sal marina no son un constituyente importante del aerosol atmosférico dentro del rango de unas pocas décimas de micrón de radio (Junge, 1963).

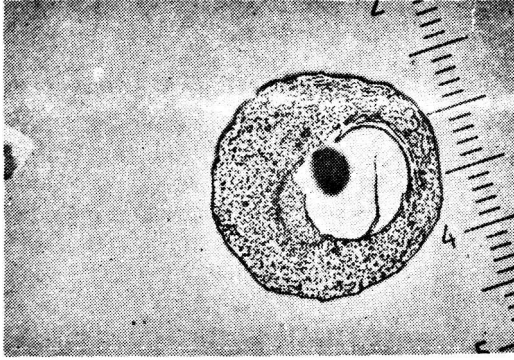
Otro aspecto que merece destacarse es la gran variabilidad de los valores de concentración, especialmente en lo concerniente a las partículas de cloruros, que

oscila entre 10^3 y 10^6 núcleos por metro cúbico; la concentración de sulfatos tiende en cambio a ser más constante y nunca sobrepasa el valor de 2×10^3 .

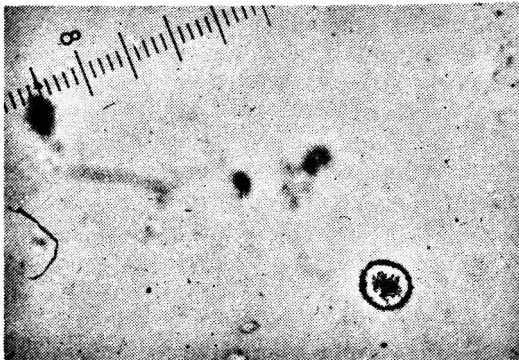
Sería de mucho interés investigar si existe una correlación entre las situaciones meteorológicas y la historia de las masas de aire presentes en el momento de la toma de muestras, con las variaciones de concentración observadas. De existir dicha correlación tal vez se podría obtener alguna información sobre las posibles fuentes de partículas. Esto será motivo de un trabajo posterior.

AGRADECIMIENTOS

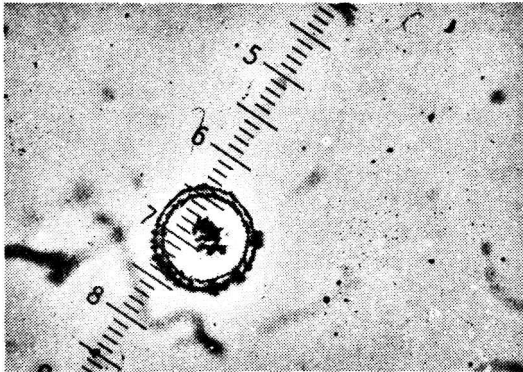
El autor agradece la valiosa colaboración de la señorita Noemí Ploper por su intervención tanto en la toma de las muestras como en el reconocimiento, identificación y recuento de las partículas.



a)



b)



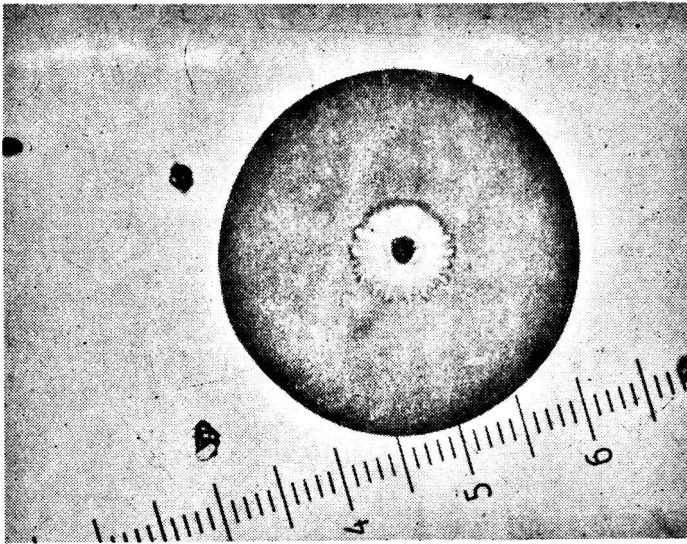
c)

Figura 1: Distintos aspectos de anillos de Liesegang debidos a partículas de sulfatos del aerosol atmosférico.

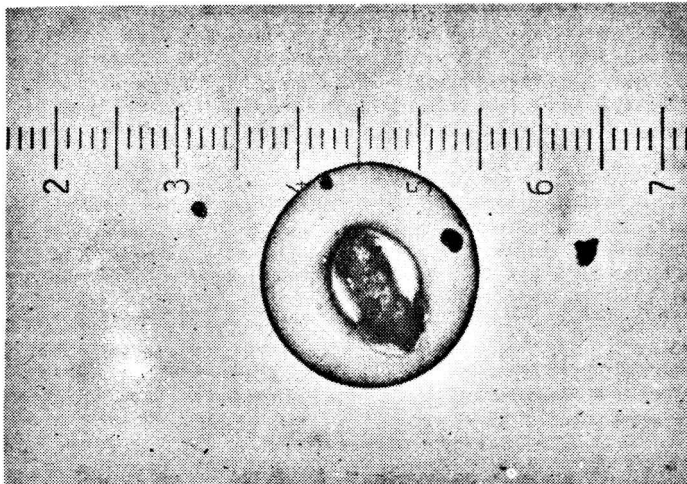
a) Partícula captada en la primera etapa del impactor. Cada división pequeña de la escala equivale a 10 micrones. Se trata posiblemente de una partícula mixta cuya parte no soluble quedó en el lugar del impacto.

b) Partícula captada en la segunda etapa del impactor. Cada división pequeña de la escala equivale a 2,5 micrones. Se trata quizás de una gota de ácido sulfúrico.

c) Partícula captada en la primera etapa del impactor. Cada división pequeña de la escala equivale a 2,5 micrones.



a)

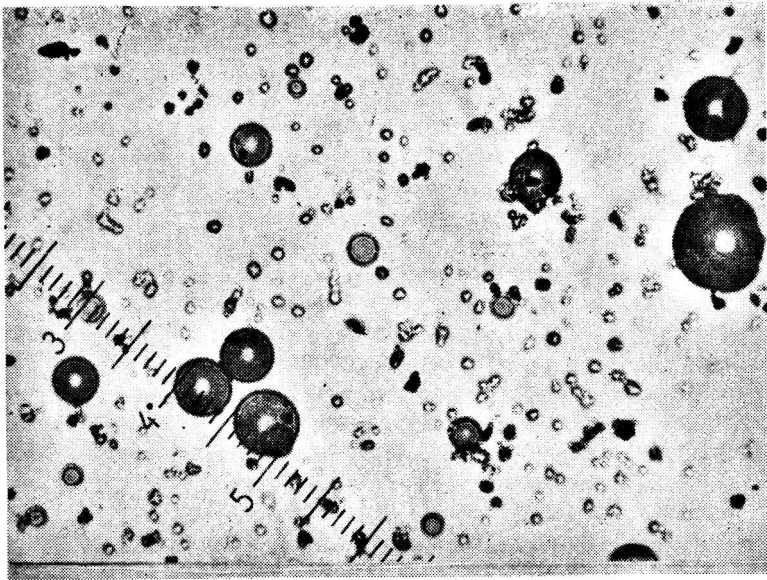


b)

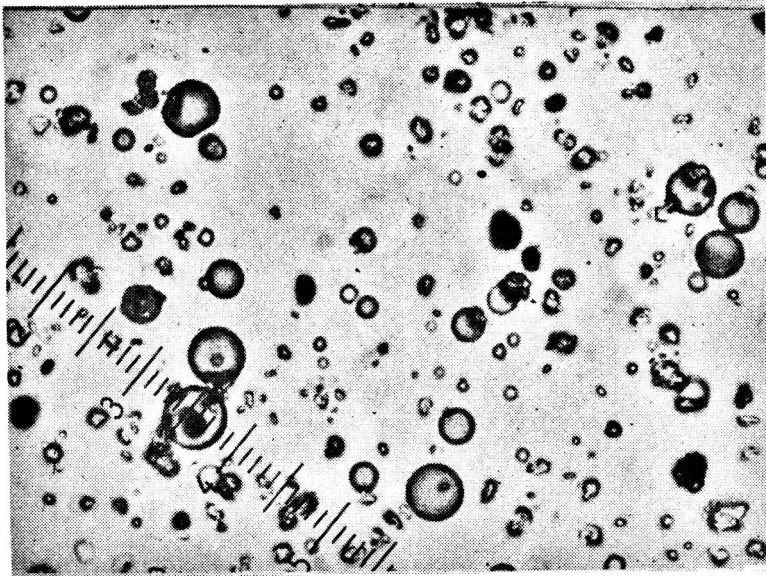
Figura 2: Distintos aspectos de anillos de Liesegang debidos a partículas de cloruros del aerosol atmosférico.

a) Partícula captada en la primera etapa del impactor. Cada división pequeña de la escala equivale a 10 micrones.

b) Partícula captada en la primera etapa del impactor. Se trata de una partícula mixta de la que se ve la parte insoluble. Cada división pequeña de la escala equivale a 10 micrones.



a)

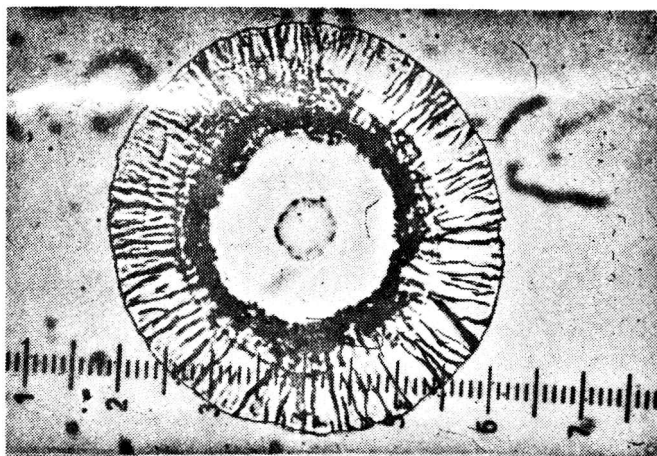


b)

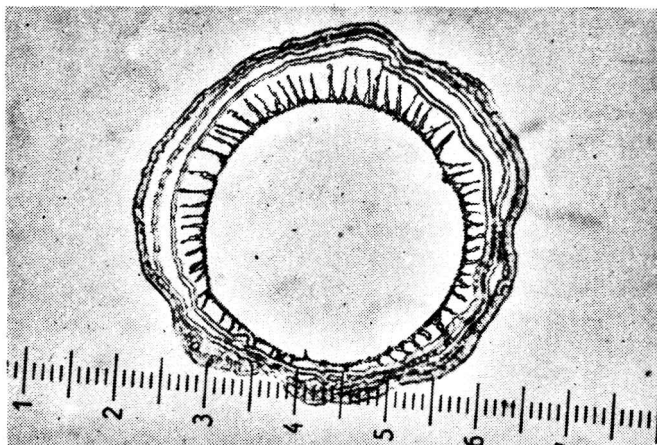
Figura 3: Anillos de Liesegang formados por partículas de cloruros del aerosol atmosférico.

a) Partículas captadas en la segunda etapa del impactor. Cada división pequeña de la escala corresponde a 10 micrones.

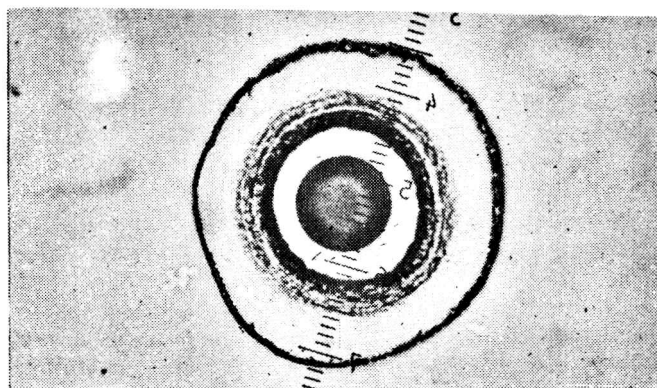
b) Partículas captadas en la tercera etapa del impactor. Cada división pequeña de la escala corresponde a 2,5 micrones.



a)



b)



c)

Figura 4: Diversos aspectos de anillos de Liesegang formados alrededor de gotas de solución de sulfato de amonio de un aerosol experimental y captados en la primera etapa del impactor.

Tabla 1

CONCENTRACION DE PARTICULAS POR METRO CUBICO DE AIRE

Radio (micrones)	Naturaleza	Valores máximos	Valores mínimos	Valores más frecuentes
gotas: $r \geq 11$ partículas: $r \geq 6$	sulfatos	$1,3 \times 10^3$	< 6 (a)	$10 < N < 10^2$
	cloruros	$3,4 \times 10^3$ (1) $2,0 \times 10^3$ $1,5 \times 10^3$ $1,0 \times 10^3$	< 6 (2)	$10^2 < N < 10^3$
gotas: $3,5 \leq r < 11$ partículas: $2,0 \leq r < 6,0$	sulfatos	$1,1 \times 10^3$ 930 720	< 8 (b)	$10^2 < N < 10^3$
	cloruros	$7,0 \times 10^5$ $5,7 \times 10^5$ $1,7 \times 10^5$	57 73	$10^3 < N < 10^5$
gotas: $1,2 \leq r < 3,5$ partículas: $0,6 \leq r < 2,0$	sulfatos	$1,8 \times 10^3$ $1,0 \times 10^3$ 880	< 16	$50 < N < 10^3$
	cloruros	$2,0 \times 10^6$ $1,5 \times 10^6$ $1,4 \times 10^6$ $1,0 \times 10^6$	660	$10^3 < N < 10^6$
gotas: $0,4 \leq r$ partículas: $0,2 \leq r$	sulfatos	$1,5 \times 10^3$ $1,2 \times 10^3$ $1,0 \times 10^3$ 780	< 23 (c) 23 (d)	$23 < N < 100$
	cloruros	$6,3 \times 10^5$ $6,0 \times 10^5$	280	$10^3 < N < 5 \times 10^5$

(1): La fecha de la concentración máxima de sulfatos coincide con la del máximo de cloruros.

(2): La fecha del mínimo coincide con uno de los mínimos de concentración de sulfatos.

(a): Valor obtenido en 3 oportunidades

(b): " " " 2 "

(c): " " " 4 "

(d): " " " 5 "

BIBLIOGRAFIA

- Caimi, E. y Flores, A., 1970: *Núcleos gigantes de sal en la baja atmósfera del Gran Buenos Aires. Meteorológica*, v. 1, n. 2.
- Durbin, W. G. y White, G. D., 1959: *Measurements of the vertical distribution of atmospheric chloride particles. Tellus*, v. 11.
- Eggleston, A. E. J. y Aitkins, D. H. F., 1969: *The chemical composition of atmospheric aerosol on Teeside and its relation to visibility. Atmospheric Environment*, v. 3.
- Fedele, D. y Vittori, O. A., 1953: *Determinazione delle particelle di cloruro nell'atmosfera e metodi di misura. Rivista di Meteorologia Aeronáutica*, v. 13 n. 4.
- Garland, J. A., 1969: *Condensation on ammonium sulphate particles and its effect on the visibility. Atmospheric Environment*, v. 3.
- Georgii, H. W., 1972: *Problems of cloud and condensation nuclei research. International Cloud Physics Conference. Londres.*
- Heard, N. J. y Wiffern, R. D., 1969: *Electron microscopy of natural aerosols and the identification of particulate ammonium sulphates. Atmospheric Environment*, v. 3.
- Junge, Ch. E., 1963: *Air Chemistry and Radioactivity. International Geophysics Series, Academic Press, Nueva York.*
- Liesegang, R. E., 1898: *Chemical reactions in gels. Dusseldorf.*
- Lodge, J. P. y Fanzoi, H. M., 1954: *Extension of the gelatin method for the detection of micron-sized particles. Analytical Chemistry*, v. 26, n 11.
- Mason, B. J., 1971: *The physics of clouds, Oxford, Clarendon Press.*
- Meszaros, E., 1964: *Repartition verticale de la concentration des particules de chlorures dans le bas couches de l'atmosphère. Jr. de Recherches Atmosphériques*, v. 1.
- Orr, C. y Dallavalle, J. M., 1960: *Fine particle measurement, The Macmillan Company. Nueva York.*
- Pena, J., Caimi, E. e Iribarne, J., 1968: *Concentración de núcleos higroscópicos gigantes en Mendoza, Contribuciones Científicas, Serie Meteorología*, v. 2, n. 2, Fac. de Cs. Ex y Nat. UBA.
- Podzimek, J. y Cernoch, I., 1959: *Measurement of the concentration of giant condensation nuclei from chlorides in the lower levels of the atmosphere. Geofys. sbornik NCSAV*, v. 96. Praga.
- Podzimek, J. y Cernoch, I., 1961: *Measurements of the concentration of giant condensation sulphate nuclei in the lower levels of the atmosphere. Travaux de l'Institut Géophysique de l'Académie Tchecoslovaque des Sciences*, n. 161.
- Rau, W., 1955: *Groesse und Haeufigkeit der Chloridteilchen im kontinentalen Aerosol und ihre Beziehungen zum Gefrierkerngehalt. Meteorol. Rundschau*, v. 8.