

Uso del isótopo ^{14}C como trazador de fuentes de emisión de CO_2

Manzano Melquiades Zaira¹, Ortiz Romero Vargas María Elba^{1*}, Corina Solís Rosales²,
Gómez Chávez Violeta²

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

²Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, C.P. 04510, México

*Autor para correspondencia meorv@azc.uam.mx

Recibido:

10/junio/2021

Aceptado:

23/octubre/2021

Palabras clave:

Radiocarbono,
 CO_2 ,
aerosoles

Keywords:

Radiocarbon,
 CO_2 ,
aerosols

RESUMEN

En la ciudad de México, se capturó CO_2 atmosférico para determinar la concentración de ^{14}C . Se utilizó una solución alcalina para transportar los átomos de C provenientes del CO_2 atmosférico como material carbonoso, para luego procesarlos hasta extraerlos como grafito, y analizarlos mediante la técnica de Espectrometría de Masas Aceleradora (AMS) para determinar la concentración de ^{14}C . Fue posible determinar la concentración de CO_2 en ppm y su contenido de ^{14}C como una fracción del carbono moderno (fM). Esto se realizó en diciembre de 2019, durante la temporada seca y fría en un período de 37 días.

ABSTRACT

In Mexico City, atmospheric CO_2 was captured to determine the concentration of ^{14}C . An alkaline solution was used to transport the C atoms from atmospheric CO_2 as carbonaceous material, to then process them until they were extracted as graphite, and analyzed using the Accelerating Mass Spectrometry (AMS) technique to determine the concentration of ^{14}C . It was possible to determine the CO_2 concentration in ppm and its ^{14}C content as a fraction of modern carbon (fM). These were carried out in December 2019, during the dry and cold season in a period of 37 days.

Introducción

A partir de 1950, se han observado cambios en los sistemas naturales; la atmósfera y los océanos se han calentado, los niveles del mar han incrementado y los volúmenes de hielo y nieve han disminuido. Esto, debido a la influencia humana en el sistema climático y a las emisiones recientes de CO_2 (IPCC, 2014).

México es uno de los países más vulnerables ante el cambio climático debido a sus características geográficas, las condiciones socioeconómicas desfavorables que viven algunos sectores de su población y a su poca capacidad de resiliencia (INECC, 2013).

En 2016 México ratificó el Acuerdo de París, hasta ahora el instrumento internacional más relevante en la lucha contra el cambio climático. En este pacto se comprometió a preparar, comunicar y mantener acciones para mitigar las emisiones de CO_2 (UNFCCC, 2015).

Cabe destacar que para analizar si las medidas de mitigación que se han puesto en marcha están siendo efectivas es imprescindible contar con un sistema de consulta de información que provea de datos confiables a lo largo del tiempo y esto se logra implementando un método eficaz y preciso de muestreo, separación y rastreo de CO_2 .

En el sistema terrestre es posible encontrar al carbono en distintas formas dependiendo de en qué parte de su ciclo se encuentra. Este elemento es la característica principal de la química orgánica, está presente en todo ser vivo. Por su parte, el dióxido de carbono CO_2 es el cuarto gas más abundante en la atmósfera. Una porción del ciclo de CO_2 , la que tiene interacción directa con los seres vivos, inicia cuando las plantas, al realizar el proceso de fotosíntesis, transforman el dióxido de carbono gaseoso de la atmósfera en oxígeno y azúcares como se muestra en la siguiente ecuación:



donde CO_2 representa al dióxido de carbono gaseoso en la atmósfera, H_2O agua, $C_6H_{12}O_6$ glucosa, O_2 el oxígeno y la energía proviene de los fotones que llegan desde el sol.

El carbono entra al resto de los seres vivos al alimentarse de las plantas. Posteriormente, animales y plantas regresan a la atmósfera parte del carbono en forma de CO_2 , deshecho de la respiración. Otra parte se integra al organismo y se utiliza para la síntesis de proteínas, azúcares y componentes de carbono para formar piel, músculos, dientes y huesos entre otras

estructuras. Al morir, el carbono regresa a la atmósfera a través del proceso de descomposición de los cuerpos.

Se conoce como isótopos a átomos del mismo elemento con distinto número de neutrones. Para el caso del carbono existen los isótopos ^{12}C , ^{13}C y ^{14}C , todos con 6 protones y 6 electrones, el cambio en su estructura atómica radica en el número de neutrones, siendo este de 6, 7 y 8 respectivamente. Aunque en la naturaleza es posible encontrar a estos 3 isótopos del carbono, sólo el ^{14}C es inestable y radiactivo. Con tiempo de vida media de 5 730 años. En la atmósfera, la abundancia relativa de los tres isótopos es 98.9, 1.1 y 1×10^{-10} por ciento.

El isótopo de ^{14}C se forma en la atmósfera superior, como producto del choque de neutrones de rayos cósmicos con átomos de nitrógeno. La colisión desprende un protón y genera el ^{14}C .

La concentración de ^{14}C en la atmósfera puede verse afectada por dos aspectos antropogénicos globales. Primero, por la dilución del ^{14}C atmosférico debido al aumento de CO_2 emitido por la quema de combustibles fósiles y por su combustión incompleta (Infobae, 2019). En segundo lugar, por la liberación de ^{14}C durante las pruebas de armas nucleares (Levin et al, 2010). Sin embargo, la gran mayoría de estas pruebas se llevaron a cabo durante la guerra fría (1950-1970). (Heal, 2014) (Levin et al., 2010). Por lo tanto, para la investigación actual, se ha propuesto el uso de ^{14}C como un trazador indirecto del consumo de combustibles fósiles, los cuales por su antigüedad no contienen ^{14}C .

El uso intensivo de fuegos artificiales puede incrementar la concentración de ^{14}C , esto es debido a los materiales que se emplean en su composición, generalmente se suele mencionar el uso de pólvora mezclada con sales metálicas para obtener intensos colores al momento del estallido, todos estos materiales inorgánicos tienden a separarse. Sin embargo, para mantener los materiales unidos se emplea una pasta cuyo material base es aserrín (Partículas finas de madera), de ahí que el CO_2 emitido en la combustión presente una gran fracción de ^{14}C .

En México, la pirotecnia es una actividad regulada por la Ley Federal de Armas de Fuego y Explosivos, publicada en 1972, aunque la última reforma fue publicada en el Diario Oficial de la Federación en el año 2015. En esta se manifiesta que se trata de una actividad legal y lícita, siempre y cuando se adquieran los artificios pirotécnicos autorizados por la Secretaría de la Defensa Nacional. Por ley, las personas mayores de 18 años están autorizadas a portar hasta 10 kg de pirotecnia (LFAFE, 2015).

Dicha ley no hace distinción alguna, regula a la pirotecnia de la misma manera que a las armas de fuego y a los explosivos. Además, no regula los efectos de la pirotecnia sobre el ambiente (Retama, 2019). Por otra parte, existe una iniciativa de ley que regula la actividad pirotécnica en exclusiva llamada Ley Federal de Pirotecnia cuyo objeto es regular la fabricación, importación, exportación, almacenamiento y comercialización de materias y artificios pirotécnicos. En ella se clasifican las materias primas y los productos terminados de acuerdo con su uso y grado de peligrosidad (Gobierno de México, 2011).

En el Laboratorio Nacional de Espectrometría de Masas con Aceleradores (LEMA) del Instituto de Física de la UNAM se han desarrollado diversas técnicas para el análisis de ^{14}C en aerosoles atmosféricos y se ha utilizado como trazador de fuentes emisoras, lo que permite identificar su origen (fósil o contemporáneo) (Gómez, et al., 2018) (Gómez, 2020).

A nivel regional, la concentración de ^{14}C en la atmósfera puede aumentar debido a la quema intensiva de fuegos artificiales (Gómez, et al., 2018). Anualmente, en la Ciudad de México, hay un aumento en las emisiones de CO_2 y partículas en suspensión durante las vacaciones de diciembre debido a la quema de pirotecnia (Retama et al, 2019). Las partículas en suspensión emitidas son principalmente carbono negro orgánico y equivalente, en consecuencia, aumenta la concentración de ^{14}C en la atmósfera local de esta ciudad.

Debido al alto contenido de materia orgánica en pirotecnia a partir de madera, esta investigación propone el uso del isótopo ^{14}C como trazador de fuentes de emisión de CO_2 durante la quema de fuegos artificiales en la Ciudad de México.

Metodología

Área de estudio y condiciones de muestreo de CO_2 .

La campaña de monitoreo se llevó a cabo en un área predominantemente residencial y comercial denominada Estación de Cannes. Desde el 28 de noviembre de 2019 al 3 de enero de 2020. Se tomó una muestra diaria a las 08:00 horas. Durante los días de mayor contaminación ambiental, también se muestreó a las 21:00 horas. (Figura 1).



Figura 1. Estación de monitoreo.

Captura de CO_2 . Se realizó la captura de la fracción de CO_2 contenida en el aire atmosférico. Usando una bomba de vacío, se burbujeó aire en una solución de KOH que producía carbonato de potasio (K_2CO_3). Posteriormente se realizó la extracción de carbonato sólido de muestras atmosféricas.

Liofilización: Una vez obtenido el carbonato sólido, se extrajo agua de la muestra por liofilización. Este proceso funciona congelando la muestra hasta que pierde el agua residual, que luego se retira del vial con la ayuda de una bomba de vacío. Los viales se congelaron con nitrógeno líquido y se liofilizaron durante 24 horas.

Grafitización de los carbonatos. El proceso de grafitización se llevó a cabo en dos pasos el carbonato se oxidó a CO_2 y posteriormente, mediante una reducción catalítica, se convirtió en grafito con la ayuda del equipo de manipulación de carbonato Ion Plus (Figura 2). Se inyectó un ml de ácido ortofosfórico a la muestra, dejándola reaccionar durante 10 min a 70°C para liberar CO_2 en estado gaseoso de los carbonatos.



Figura 2. Sistema de manejo de carbonatos Ion Plus.

A continuación, el CO_2 fue transportado por un flujo de helio a un equipo automatizado de grafitización AGE III (Figura 3), que tiene una trampa de zeolita X13 que adsorbe el CO_2 . Luego, el CO_2 se desorbe a $450\text{ }^\circ\text{C}$, para ser inyectado en los tubos Duran. A continuación, estos tubos se expusieron a una temperatura de $580\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 minutos para formar grafito. (Gómez et al, 2016).



Figura 3. Sistema de grafitización.

Técnica AMS: El contenido de ^{14}C y ^{12}C fue determinado por AMS. Se midieron muestras de blancos y se emplearon estándares para la normalización. Las muestras, los estándares y los blancos eran de tamaños similares. Los resultados de ^{14}C se expresan de tres maneras: como f_M (fracción moderna); o como la relación $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ de la muestra relacionada con la relación isotópica en el año 1950, o bien como porcentaje de carbono moderno pMC. (Solís et al, 2015).

Resultados y discusión

La Figura 4 muestra la concentración determinada para CO_2 en ppm. La concentración máxima observada fue de 673 ppm para la mañana de Navidad (25 de diciembre de 2019), mientras que el punto mínimo fue equivalente a 25 ppm para la mañana del 16 de diciembre de 2019. Las noches con mayores concentraciones de ppm de CO_2 , fueron el 12 de diciembre (Día de la Virgen de Guadalupe) y el 24 de diciembre (Nochebuena).

Los resultados de la medición de ^{14}C se informan en la Figura 5 como fracción de carbono moderno. Los picos corresponden a los días con mayor quema de biomasa, mientras que los puntos mínimos se obtienen en los días con mayor actividad de transporte o uso de combustibles fósiles. Se observa un aumento progresivo hacia el final del período de recolección, probablemente debido a la acumulación de CO_2 de origen biogénico. El pico máximo se alcanzó en la mañana del 1 de enero de 2020.

Las altas concentraciones de CO_2 y partículas en suspensión resultantes de la quema intensiva de fuegos artificiales representan un importante riesgo para la salud de los habitantes de la ciudad. Las autoridades

ambientales (SIMAT) reportaron mala calidad del aire durante la noche del 24 de diciembre de 2019, peor aún el 25 de diciembre alcanzando una concentración de 112 ppm. Cuando se excede el estándar, se aplican fases preventivas de contingencia ambiental para tomar medidas para proteger el bienestar del ciudadano. La concentración de $PM_{2.5}$ medida ese día resultó nociva para la salud (Comisión Ambiental de la Megalópolis, 2018), por lo que en la mañana del 25 de diciembre de 2019 se activó la fase preventiva de contingencia ambiental. El aumento de concentración de $PM_{2.5}$ fue consecuencia de emisiones extraordinarias generadas principalmente por la quema de fuegos artificiales, hogueras y quema de otros materiales [Infobae, 2019].

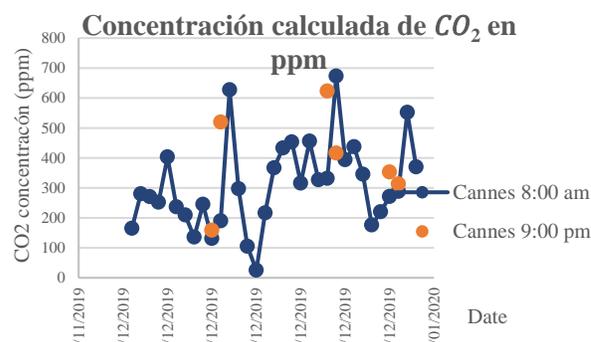


Figura 4. Concentración de CO_2 en ppm

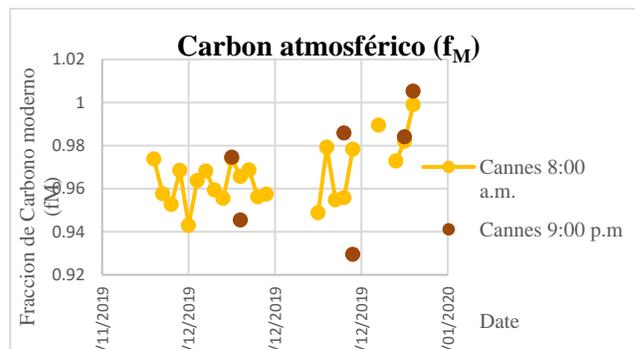


Figura 5. Carbono atmosférico expresado como la fracción de carbono moderno (f_M).

Conclusiones

Los resultados indican que las concentraciones más altas de contenido de CO_2 y ^{14}C están directamente relacionadas con las festividades mexicanas, particularmente el Día de la Virgen María, Nochebuena, Navidad y Nochevieja. Cabe señalar que durante el período de monitoreo ocurrieron dos grandes incendios, por lo que también se analizó el comportamiento de ^{14}C durante estos eventos. Los resultados funcionaron como se esperaba, ya que los fuegos artificiales en las fiestas de Nochebuena aumentaron la fracción de carbono moderno.

Además, se presenta un análisis del efecto de la meteorología durante el muestreo. El uso de ^{14}C como trazador de fuentes abre la puerta a la realización de múltiples estudios utilizando nuevos métodos o modificando los que ya se han utilizado, con el fin de consolidar técnicas que ayuden a la humanidad a detectar con precisión la emisión de CO_2 fuentes y proporcionar información útil a los responsables políticos para legislar y gestionar acciones que reduzcan las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera y contribuyan a hacer frente al cambio climático.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por apoyar la realización de este proyecto por medio del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) Proyecto AG100619: Al Laboratorio Nacional de Espectrometría de Masas con Aceleradores (LEMA) del Instituto de Física de la UNAM. En especial a la Dra. María Guadalupe Rodríguez Ceja y al Sr. Sergio Martínez González.

Referencias

- Dávila, A., (2019). Pirotecnia y contaminación en Navidad y Año Nuevo. Green Peace. <https://www.greenpeace.org/mexico/blog/3754/pirotecnia-y-contaminacion-en-navidad-y-ano-nuevo/> visitado el 11 junio 2020.
- INECC, (2013). Vulnerabilidad al cambio climático en los municipios de México. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Dirección General de Investigación de Ordenamiento Ecológico y Conservación de Ecosistemas. México.
- UNFCCC, (2015). Acuerdo de París. <https://unfccc.int/es/news/final-cop21> visitado 20 septiembre 2019.
- Infobae (2019). Contingencia ambiental en la CDMX: se activó la fase preventiva. <https://www.infobae.com/america/mexico/> last accessed 2020/06/26.
- Gobierno de México (2011). Con proyecto de decreto que crea la Ley Federal de Pirotecnia. No. de Reg: 339/102/01, Presentada por Diputado: Rodrigo David Mireles Pérez del Partido Acción Nacional http://www.diputados.gob.mx/servicios/datorele/cmp_rtv/iniciativas/Inic/339/2.htm visitado el 27 de julio del 2020.
- Gómez V., C. Solís, E. Chávez, E. Andrade, M.E. Ortiz, A. Huerta, J. Aragón, M. Rodríguez-Ceja, M.A. Martínez-Carrillo, E. Ortiz. (2016). ^{14}C Content in Aerosols in Mexico City. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 371, 365–369.
- Gómez V., Ortiz E., Solís C. (2018). Espectrometría de masas con aceleradores: Laboratorio Nacional (LEMA)/coordinadores M. E. Ortiz -Salazar, C. Solís Rosales, E. Chávez Lomelí. Cap. 5: Carbono catorce en la contaminación ambiental. 1ª edición. Ciudad de México: Universidad Autónoma Nacional de México, Facultad de Ciencias. 260:125-150.
- Heal M. R., (2014). The Application of Carbon-14 Analyses to the Source Apportionment of Atmospheric Carbonaceous Particulate Matter: A Review, *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 406:81-98.
- Levin I., Naegler T., Kromer B., Diehl M., Francey R., Gomez-Pelaez J., Steele L. P., Wagenbach D., Weller R., Worthy D. E. (2010). Observations and modelling of the global distribution and long-term trend of atmospheric $^{14}\text{CO}_2$. *Tellus B*, 62: 26-46. Doi:10.1111/j.1600-0889.2009.00446.x.
- LFAFE, (2015). Ley Federal de Armas de Fuego y Explosivos. http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/102_12nov15.pdf visitado el 24 de julio del 2020.
- IPCC (2014). Cambio climático 2014: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático [Equipo principal de redacción, R.K. Pachauri y L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Ginebra, Suiza, 157.
- Retama A., Neria-Hernández A., Jaimes-Palomera M., Rivera-Hernández O., Sánchez-Rodríguez M., López-Medina A., Velasco, E. (2019). Fireworks: A major source of inorganic and organic aerosols during Christmas and New Year in Mexico City. *Elsevier Journal. Atmospheric Environment*: x2100013,
- Sánchez A. J., (2011). La Química de los fuegos artificiales. http://www.cvatocha.com/documentos/quimica/fuego_s.pdf visitado el 24 de julio del 2020.
- Solís C., Chávez E., Ortiz M. E., Andrade E., Ortíz E., Szidat S., Wacker, L. (2015). AMS-C14 analysis of graphite obtained with an Automated Graphitization Equipment (AGE III) from aerosol collected on quartz filters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 361, 419-422.
- Solís C., V Gómez E Ortíz E Chávez J Miranda J Aragón MA Martínez- Carrillo T Castro O Peralta. (2017). AMS- ^{14}C and chemical composition of atmospheric aerosols from Mexico City. *Radiocarbon*, 59, 321-332