



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
AMBIENTAL – AIRE

ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE MERCURIO A LA ATMÓSFERA Y SU
MODELACIÓN PARA EVALUAR LA CALIDAD DEL AIRE POR LA OPERACIÓN DE
CENTRALES CARBOELÉCTRICAS EN MÉXICO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M. I. GILBERTO FUENTES GARCÍA

TUTOR PRINCIPAL:
DR. RODOLFO SOSA ECHEVERRÍA, CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

COMITÉ TUTOR:
DR. ENRIQUE CÉSAR VALDEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA
DR. ARMANDO AGUILAR MÁRQUEZ, FES CUAUTITLÁN.

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., octubre 2017

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Aguilar Márquez Armando

Secretario: Dr. César Valdez Enrique

1^{er} Vocal: Dr. Páramo Figueroa Víctor Hugo

2^{do} Vocal: Dr. García Reynoso José Agustín

3^{er} Vocal: Dr. Sosa Echeverría Rodolfo

Lugar donde se realizó la tesis:

**SECCIÓN DE CONTAMINACIÓN AMBIENTAL DEL CENTRO DE CIENCIAS DE LA
ATMÓSFERA, UNAM**

TUTOR DE TESIS:

DR. RODOLFO SOSA ECHEVERRÍA

FIRMA

A la memoria del Dr. Humberto Bravo Álvarez

Una de las cosas que imaginé que pasarían fue la culminación de este proyecto doctoral junto a la tutoría del Dr. Humberto Bravo, quien me brindó su apoyo incondicional para la realización de este estudio; sin embargo, no somos inmortales, pero desde donde quiera que esté el Jefe de la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera sabe que su trabajo sobre el tema de mercurio en nuestro país está culminado y gracias a su visión inalcanzable aún seguimos relacionando el tema de mercurio con otras disciplinas, tal y como lo sugirió el Dr. Bravo.

No hay manera ni si quiera palabras que cubran un infinito GRACIAS a toda la experiencia profesional, ética y académica que el Dr. Bravo siempre me brindó desde mi servicio social hasta la defensa de grado de este estudio, y sobre todo ser un candidato más para trabajar en conjunto con el personal académico de la Sección de Contaminación Ambiental, que sin duda redoblabamos esfuerzos por mantenernos unidos defendiendo el legado del Dr. Bravo.

Dr. Humberto, donde quiera que se encuentre, le agradezco infinitamente todo su apoyo incondicional en la realización de este estudio doctoral, ahora resta defender este estudio y sé que desde el cielo usted estará en ese momento porque seguirá siendo parte de todo este trabajo que hoy culmina y a su vez nos abre nuevos retos. Infinitamente, gracias.

Dedicatorias

A Dios por permitirme una vez más terminar satisfactoriamente mis estudios profesionales y académicos dentro de la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, esta vez grado doctor; así como cuidar a mi familia en las horas de ausencia.

A mis seres queridos que en este año ya no están conmigo, pero siempre los llevaré en mi corazón: Abue Abi y Abue Cri, también para ustedes tíos: Arely, Armando y Gerardo.

A toda mi familia que siempre ha estado conmigo siguiendo mi trayectoria profesional y académica. Gracias por todo su apoyo. Dedicado principalmente a Dany y Angelito.

A mi esposa que ha sabido comprender todo mi tiempo dedicado a este proyecto doctoral, gracias por tu apoyo y sobre todo por entender que los retos son una prioridad en mi vida profesional.

A mi mamá que siempre ha estado en las buenas y en las malas, a ella le debo todo lo que soy; sin duda, todo su apoyo ha sido fructífero para que siga mi carrera profesional.

A mi papá que, por su experiencia profesional y académica por más de 35 años, ha sabido guiarme y trasmitirme todo su conocimiento para que mis estudios profesionales sean una prioridad para fortalecer toda mi trayectoria profesional.

A mi hermana que siempre ha sabido entender mis objetivos y metas, gracias por estar con vos en las buenas y en las malas, gracias por todo tu apoyo.

A mis amigos de generación en CCH Sur: Nancy y Araceli; sin duda a mis amigos de generación de la Facultad de Química: Elena, Sandy, Alex, Sergio y Jon.

A la SCA-CCA-UNAM, que hasta el día de hoy estamos unidos y seguiremos unidos fortaleciendo el grupo y defender el legado del Dr. Bravo, gracias por todo su apoyo incondicional.

Agradecimientos

Dr. Humberto Bravo Álvarez por su invaluable apoyo en la realización de este proyecto doctoral, su experiencia y ética profesional me permitieron presentar una entrevista y un examen de candidatura a grado doctor con grandes avances referente al tema de estudio.

Dr. Rodolfo Sosa Echeverría por su invaluable apoyo en la realización de este proyecto doctoral; así como las revisiones y sugerencias, las cuales permitieron fortalecer este proyecto y publicar un manuscrito derivado de este estudio a nivel internacional, y sobre todo seguir apoyándome en mi carrera profesional y académica.

Comité Tutor: Dr. Armando Aguilar Márquez y Dr. Enrique César Valdez por sus revisiones y sugerencias a este trabajo doctoral; así como estar presente en cada avance semestral, lo cual permitió terminar satisfactoriamente este estudio.

Jurado ampliado: Dr. Agustín García Reynoso y Dr. Víctor Hugo Páramo Figueroa por sus revisiones y sugerencias a este estudio; así como haber participado en mi examen de candidatura doctoral.

M. en I. Ana Luisa Alarcón Jiménez por su apoyo en química analítica referente al análisis de mercurio en el carbón mineral en el laboratorio de la Sección de Contaminación Ambiental, y las revisiones a este estudio.

Q. María del Carmen Torres Barrera por su apoyo en química analítica referente al análisis de mercurio en el carbón mineral en el laboratorio de la Sección de Contaminación Ambiental, y las revisiones a este estudio.

Dr. Ciro Márquez Herrera de la Facultad de Química del edificio D de la UNAM por su apoyo y capacitación referente al uso de su equipo de microondas para realizar las digestiones en medio ácido del carbón mineral, ceniza y escoria.

M en C. Antonio Huerta Cerdán y Téc. Antonio Salazar Pérez de la Facultad de Química del edificio D (Área de Beneficio de Materiales) de la UNAM por su apoyo y capacitación en el

uso de un molino de guijarros para realizar la pulverización del carbón mineral de acuerdo a los protocolos de la American for Testing and Materials.

Dr. Víctor Magaña Rueda, Dr. Ernesto Caetano Dos Santos e Ing. Gustavo Vázquez Cruz del Instituto de Geografía de la UNAM por su apoyo y capacitación en el uso del modelo de meso-escala MM5, actividad indispensable para usar el modelo de dispersión CALPUFF en este estudio.

Dr. Elías Granados Hernández, Biol. Pablo Sánchez Álvarez y Adm. María de los Ángeles López Portillo de la Sección de Contaminación Ambiental por sus revisiones y sugerencias a este estudio.

Dr. Sergio Rosas de Alba, Ing. Norma Popoca Méndez y M. en I. Iris Violeta Cureño González de la Comisión Federal de Electricidad por su apoyo en la información técnica de la termoeléctrica en estudio; así como en la disponibilidad de proporcionar la muestra de carbón, ceniza y escoria para su análisis fortaleciendo este estudio doctoral.

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo en la manutención de mis estudios a nivel doctoral a través de la Beca CONACyT desde 2013 a 2017, y el apoyo económico brindado para la asistencia a un congreso a nivel internacional.

Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Científica (PAPIIT) por su apoyo en la adquisición de materiales de laboratorio para terminar satisfactoriamente mi diseño experimental.

Contenido

Glosario de términos	vi
Lista de Tablas	vii
Lista de Figuras	ix
RESUMEN	xi
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Contribuciones	3
1.2. Limitaciones	4
1.3. Justificación	5
1.4. Objetivo general	6
1.4.1. Objetivos específicos	6
1.5. Hipótesis	7
Capítulo 2. ANTECEDENTES.....	8
2.1. ¿Qué es el mercurio y por qué es considerado un problema?	8
2.2. ¿De dónde proviene la contaminación por mercurio?	11
2.3. ¿Hacia dónde se dirige el mercurio?.....	16
2.4. Ciclo biogeoquímico del mercurio	18
2.5. Marco de la exposición al mercurio	19
2.5.1. Toxicidad por mercurio.....	20
2.5.1.1. Mercurio en el ambiente.....	20
2.5.1.2. Evaluación del riesgo	21
2.5.1.3. Rutas de exposición a mercurio	22
2.5.1.4. Efecto en la salud de las personas	22
2.5.1.5. Grupos susceptibles por mercurio	24
2.5.1.6. Niveles de referencia por mercurio	24
2.6. Efectos del mercurio en la salud	25
2.6.1. Mercurio elemental, Hg^0	25
2.6.2. Mercurio inorgánico, Hg^{2+}	26
2.6.3. Metilmercurio, MeHg	26
2.6.4. Fracción respirable por mercurio, Hg^0	27
2.6.5. Niveles de referencia para mercurio	28
2.7. Convenio de Minamata, Japón.....	29
2.7.1. El incidente de Minamata, Japón	29
2.8. Mercurio elemental, Hg^0	31
2.8.1. Emisión de mercurio a la atmósfera	31
2.8.2. Sistema de control de emisiones para mercurio elemental, Hg^0	33
2.8.3. Estimación de la emisión de mercurio a la atmósfera	35
2.9. Medición de mercurio en el ambiente y su depósito atmosférico	38
2.10. Aplicación de modelos de calidad del aire para identificar el transporte por mercurio	41
2.11. Mercurio en México.....	44
2.11.1 Estudios sobre mercurio en México	44
2.11.2. Generación de electricidad en México	46
2.11.3. Emisión de mercurio en México	48

2.11.4. Información técnica de las carboeléctricas instaladas en México	53
2.11.5. Estado del arte de mercurio: Hg^0 , Hg^{2+} y Hg_p para México	53
2.11.6. Balance de masa para mercurio en México	55
2.12. Características del carbón mineral, combustión, análisis y muestreo	57
2.12.1. Combustión del carbón mineral	60
2.12.2. Análisis de mercurio en carbón mineral	61
2.12.3. Muestreo del carbón mineral: muestra representativa para su análisis	65
2.12.3.1. Muestreo de carbón mineral en bandas transportadoras.....	68
2.12.3.2. Muestreo de carbón en pilas (carbón en reposo)	69
Capítulo 3. DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO.....	70
Capítulo 4. METODOLOGÍA.....	74
4.1. Cálculo de la emisión de mercurio a la atmósfera	74
4.2. Concentración de mercurio en fase vapor y depósito seco aplicando el modelo CALPUFF	76
4.3. Determinación de mercurio en carbón, ceniza y escoria proveniente de la CETEPEC	79
Capítulo 5. APLICACIÓN DEL MODELO CALPUFF EN LA ZONA DE ESTUDIO	80
5.1. Modelo de meso-escala MM5.....	80
5.1.1. Estructura del modelo MM5.....	80
5.1.1.1. Módulo Terrain.....	81
5.1.1.2. Módulo Regrid	81
5.1.1.3. Módulo RAWINS/Little_R	81
5.1.1.4. Módulo INTERPF	82
5.1.1.5. Módulo MM5.....	82
5.1.1.6. Módulo NESTDOWN	82
5.1.1.7. Módulo INTERPB.....	82
5.1.1.8. Módulo Graph/RIP.....	82
5.2. Modelo de dispersión CALPUFF	82
5.2.1. Estructura del modelo CALPUFF	83
5.2.1.1. Módulo CALMET.....	84
5.2.1.1.1. Datos requeridos por el módulo de CALMET	84
5.2.1.2. Módulo CALPUFF	85
5.2.1.2.1. Características del módulo CALPUFF	86
5.2.1.2.2. Emisiones y condiciones meteorológicas, No Estacionario:	86
5.2.1.2.3. Coeficiente de dispersión (y, z):.....	86
5.2.1.2.4. Efecto de la pluma.....	86
5.2.1.2.5. Depósito seco	87
5.2.1.2.6. Interacción con la costa y sobre el mar.....	87
5.2.1.2.7. Transformación química.....	87
5.2.1.3. Módulo CALPOST	87
5.2.2. Ecuaciones que integra el modelo CALPUFF	87
5.2.2.1. Ecuación básica, puff a receptor. Concentración.	87
5.2.2.2. Ecuación de una pluma simétrica, $\sigma_x = \sigma_y$. Concentración.	88
5.2.2.3. Ecuación para determinar el depósito seco	88
5.3. Resultados obtenidos sobre el dominio de la meteorología en MM5 y diseño de malla en CALPUFF para la zona de estudio	89
5.3.1. Módulo CALMET	91
5.3.2. Módulo CALPUFF	91
5.4.3. Módulo CALPOST	92

Capítulo 6. RESULTADOS	93
6.1. Emisión de mercurio a la atmósfera y su variabilidad temporal	96
6.2. Variabilidad de la emisión de Hg por unidad de generación eléctrica	107
6.3. Generación de energía por unidad de generación y capacidad de carga	108
6.4. Consumo de combustible y generación de energía en 2013	110
6.5. Variabilidad temporal y espacial de las concentraciones de mercurio	111
6.6. Variabilidad temporal y espacial del depósito seco por mercurio	120
6.7. Estimación del depósito húmedo por mercurio	125
6.8. Fracción respirable por mercurio	126
6.9. Emisión de Hg^0 , Hg^{2+} y Hg_p	128
6.10. Balance de materia para mercurio	129
6.11. Contenido de mercurio en carbón mineral, ceniza y escoria	131
Capítulo 7. EVALUACIÓN DE RESULTADOS	134
Capítulo 8. CONCLUSIONES.....	137
Capítulo 9. RECOMENDACIONES.....	140
Capítulo 10. REFERENCIAS	142
ANEXO I.....	161
Ejemplo de la aplicación del modelo CALPUFF	161
ANEXO II.....	162
Rosas de viento para cada mes del año de 2013. (a) enero, (b) febrero, (c) marzo, (d) abril, (e) mayo, (f) junio, (g) julio, (h) agosto, (i) septiembre, (j) octubre, (k) noviembre, (l) diciembre y (m) anual. Creado en WRPlot Lakes Environmental Software.	162
ANEXO III.....	165
Manuscrito publicado.....	165

Glosario de términos

ACGIH: *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*
 AMAP: *Arctic Monitoring and Assessment Programme*
 AMnet: *Atmospheric Mercury Network*
 ATSDR: *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*
 ASTM: *American for Testing and Materials*
 CALPUFF: *modelo de dispersión para calidad del aire, diseñado en US California*
 CEC: *Commission for Environmental Cooperation*
 CENACE: *Centro Nacional de Control de Energía en México*
 CETEPEC: *Termoeléctrica Presidente Plutarco Elías Calles*
 CFE: *Comisión Federal de Electricidad*
 ECOCARBON: *Normas generales sobre el muestreo y análisis de carbones*
 ESP: *precipitador electrostático*
 FEMs: *Factores de Emisión Modificados*
 FGD: *Flue-Gas Desulfurization*
 FR: *fracción respirable*
 Hg^0 : *mercurio elemental o en fase vapor*
 Hg^{2+} : *mercurio reactivo o inorgánico*
 Hg_p : *mercurio en forma de partícula*
 IDLH: *Immediately Dangerous to Life and Health*
 MDN: *Mercury Deposition Network*
 MeHg: *Metilmercurio*
 MMS: *modelo de meteorología, Meso-scale Model v5*
 NIOSH: *National Institute of Occupational Safety and Health*
 NOM: *Norma Oficial Mexicana*
 NOx: *Bióxido de nitrógeno*
 OSHA: *Occupational Safety and Health Administration*
 RfC: *Concentración de referencia*
 RfDs: *Dosis de Referencia*
 SCA-CCA-UNAM: *Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM*
 SEMARNAT: *Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales*
 SENER: *Secretaría de Energía en México*
 SO₂: *Bióxido de azufre*
 STPS: *Secretaría del Trabajo y Previsión Social*
 U1: *Unidad 1 de generación de electricidad de la CETEPEC*
 U2: *Unidad 2 de generación de electricidad de la CETEPEC*
 U3: *Unidad 3 de generación de electricidad de la CETEPEC*
 U4: *Unidad 4 de generación de electricidad de la CETEPEC*
 U5: *Unidad 5 de generación de electricidad de la CETEPEC*
 U6: *Unidad 6 de generación de electricidad de la CETEPEC*
 U7: *Unidad 7 de generación de electricidad de la CETEPEC*
 UNEP: *United Nations Environment Programme*
 US AP-42: *US Compilation Factors of Air Pollutants Document 42*
 US DHHS: *US Department for Health and Human Services*
 US EPA: *US Environmental Protection Agency*
 US FDA: *US Food and Drug Administration*
 US IRIS: *US Integrated Risk Information System*
 US NADP: *US National Atmospheric Deposition Program*
 US NAS: *US National Academy of Sciences.*
 US NCEP: *US National Centers for Environmental Predictions*
 US NEI: *US National Emission Inventory.*
 US NRC: *US National Research Council.*
 USGS: *US Geological Survey*
 WHO: *World Health Organization*
 WQC: *Water Quality Criteria*

Lista de Tablas

Tabla 1. Características físico-químicas del mercurio elemental ^a .	9
Tabla 2. Emisión total de mercurio debido a diversas fuentes de emisión, Pirrone et al., 2001a.	13
Tabla 3. Producción (Mg) de mercurio a nivel mundial reportado por USGS (Jasinski, 1994; Reese, 1997-1999).	15
Tabla 4. Emisiones de mercurio (Mg) provenientes de Estados Unidos, Canadá y México en 2002, Pirrone et al., 1996 y 2001b.	16
Tabla 5. Concentración de referencia para mercurio total.	28
Tabla 6. Concentración de referencia para mercurio elemental.	29
Tabla 7. Factores de emisión modificados (FEMs) de acuerdo a la USEPA (1997).	37
Tabla 8. Datos técnicos de cada carboeléctrica instalada en México.	51
Tabla 9. Emisión de mercurio correspondiente al año de 2012 y 2013 obtenido por Sosa et al. (2014), utilizando el contenido de mercurio en el carbón, USEPA (1997).	51
Tabla 10. Estudio de emisiones de mercurio a la atmósfera debido a la generación de energía a base de carbón mineral.	52
Tabla 11. Mercurio (kg) proveniente de la carboeléctrica Carbón I, correspondiente al año 2012 y 2013. La emisión de mercurio es total anual.	54
Tabla 12. Mercurio (kg) proveniente de la carboeléctrica Carbón II, correspondiente al año 2012 y 2013. La emisión de mercurio es total anual.	54
Tabla 13. Mercurio (kg) proveniente de la carboeléctrica CETEPEC, correspondiente al año 2012 y 2013. La emisión de mercurio es total anual.	55
Tabla 14. Balance de materia para mercurio: caso estudio CETEPEC.	56
Tabla 15. Balance de materia para mercurio: caso estudio Carbón I.	57
Tabla 16. Balance de materia para mercurio: caso estudio Carbón II.	57
Tabla 17. Clasificación del carbón mineral de acuerdo a su poder calorífico, USEPA (1997).	58
Tabla 18. Concentración promedio del contenido de mercurio en el carbón de Estados Unidos, USEPA (1997) y Brooks (1989).	59
Tabla 19. Contenido de mercurio en el carbón (ppm) en diferentes regiones del mundo.	60
Tabla 20. Número de muestras para suministros de hasta 1,000ton de carbón.	66
Tabla 21. Tamaño de las muestras de carbón respecto al número de muestras representativas, considerando lotes de carbón mayor a 10,000ton.	67
Tabla 22. Datos técnicos de cada unidad de generación eléctrica de la CETEPEC.	73
Tabla 23. Información meteorológica requerida por CALMET para el procesamiento de datos.	85
Tabla 24. Parámetros estadísticos asociados a los resultados obtenidos referente a mercurio.	94
Tabla 25. Consumo de combustible (Mg) para la generación de electricidad de la CETEPEC por día y por unidad de generación eléctrica para el año de 2013. Caso ejemplo: enero de 2013.	97
Tabla 26. Resultados obtenidos de la emisión de mercurio en fase vapor (kg/día) y por unidad de generación eléctrica. Caso ejemplo: enero de 2013.	100
Tabla 27. Información estadística para cada mes de acuerdo a la emisión de mercurio del año de 2013.	106
Tabla 28. Información estadística para cada unidad de generación eléctrica referente a la emisión de mercurio, kg/año, 2013.	108
Tabla 29. Generación de electricidad (GW-hr) para cada unidad de generación eléctrica de la CETEPEC correspondiente al año de 2013.	109
Tabla 30. Información estadística referente a la concentración de mercurio en fase vapor.	113
Tabla 31. Dirección y velocidad de viento mensual de 2013.	120
Tabla 32. Información estadística referente al depósito seco por mercurio, ng/m ² s, correspondiente al año de 2013.	123
Tabla 33. Depósito húmedo por mercurio ± 2 ng/m ² mes por mes del año de 2013, considerando una concentración típica de mercurio en fase vapor en equilibrio con la fase líquida de 27×10^{-3} ng/L.	126
Tabla 34. Fracción respirable por mercurio, mg/kg, en las comunidades aledañas a la CETEPEC durante el año de 2013.	127

Tabla 35. Emisión de mercurio proveniente de la carboeléctrica CETEPEC, correspondiente al año de 2013. La emisión de mercurio es total anual. 129

Tabla 36. Balance de materia para mercurio de la CETEPEC..... 130

Tabla 37. Concentración de mercurio en fase vapor a carga normal y crítica de la CETEPEC..... 131

Tabla 38. Contenido de mercurio en el carbón mineral, ceniza y escoria por la técnica de generador de hidruros con la presencia de vapor frío. 133

Lista de Figuras

Figura 1. Distribución de mercurio proveniente de diversas fuentes de contaminación. Adaptado de UNEP 2012....	11
Figura 2. Transporte de largo alcance para mercurio, AMAP/UNEP (2008).	17
Figura 3. Ciclo biogeoquímico del mercurio.	19
Figura 4. Exposición a mercurio de acuerdo a WHO (2008).	20
Figura 5. Exposición a mercurio de forma general y ocupacional y sus principales efectos en el organismo de acuerdo a WHO (2012).	23
Figura 6. Emisión de mercurio en fase vapor, reactivo y partícula, así como su depósito atmosférico proveniente de diferentes fuentes de emisión.	38
Figura 7. Medición de mercurio en el ambiente de acuerdo a la tecnología Tekran Company Canadá. a) componentes principales, b) compuestos de mercurio se adhieren, c) calentamiento de la superficie de oro, y d) detección de mercurio.	39
Figura 8. Equipo para el muestreo del depósito húmedo para mercurio utilizado en la red US NADP/MDN, estación ID NM 10, Caballo/Sierra, Nuevo México. Ubicación: latitud 33.0625 y longitud -107.2917.....	40
Figura 9. Generación de electricidad en México desde 2010 a 2014 considerando el tipo de industria.	46
Figura 10. Aporte de la generación de electricidad en México desde 2010 a 2014 respecto al tipo de industria.	47
Figura 11. Variabilidad temporal del consumo de combustible y la generación de energía en México a base de carbón mineral.	47
Figura 12. Ubicación de las tres carboeléctricas instaladas en México para la generación de electricidad.	48
Figura 13. Esquema representativo del suministro, lote y muestra bruta de carbón. ECOCARBON, 1995.	66
Figura 14. Muestreo de carbón en banda transportadora. ECOCARBON, 1995.....	68
Figura 15. Dispositivos utilizados para el muestreo de carbón en una banda transportadora, (a) cucharón y (b) pala. ECOCARBON, 1995.	69
Figura 16. Muestreo de carbón en una pila. Ramírez, 1984.....	69
Figura 17. Ubicación de la CETEPEC instalada en la localidad de Petacalco en el municipio de la Unión en el estado de Guerrero, México.	71
Figura 18. CETEPEC: (a) panorama general de la CETEPEC y (b) unidades de generación eléctrica.....	73
Figura 19. Etapas del modelo CALPUFF de acuerdo a Scire et al., 2000.....	77
Figura 20. Estructura del modelo MM5.....	81
Figura 21. Estructura del modelo de dispersión CALPUFF.	83
Figura 22. Representación del diseño de los dominios utilizados en MM5.	90
Figura 23. Representación del dominio procesado en la 1era. del modelo CALPUFF.....	91
Figura 24. Variabilidad temporal de las emisiones de mercurio en fase vapor por día para cada mes del año de 2013, y por unidad de generación eléctrica.	103
Figura 25. Variabilidad temporal de las emisiones de mercurio en fase vapor provenientes de la CETEPEC a partir del 1 de enero al 31 de diciembre de 2013.....	104
Figura 26. Variabilidad temporal de las emisiones de mercurio por mes del año de 2013.	105
Figura 27. Variabilidad temporal de las emisiones de mercurio para cada unidad de generación eléctrica del año de 2013.	107
Figura 28. Generación de energía (GW-hr) para cada unidad de generación eléctrica por mes de la CETEPEC correspondiente al año de 2013.....	109
Figura 29. Capacidad de carga (%) para cada unidad de generación eléctrica de la CETEPEC a partir del mes de enero a diciembre de 2013.	110
Figura 30. Comportamiento del consumo de combustible y la generación de electricidad por mes correspondiente al año de 2013 de la CETEPEC.	111
Figura 31. Variabilidad temporal de la concentración de mercurio en fase vapor del 1 de enero al 31 de diciembre de 2013 proveniente de la CETEPEC aplicando el modelo CALPUFF.....	111
Figura 32. Variabilidad temporal de la concentración de mercurio en fase vapor proveniente de la CETEPEC del año de 2013.....	112

Figura 33. Variabilidad espacial de las concentraciones de mercurio para el día de cada mes en que fue máxima de acuerdo al modelo CALPUFF.....116

Figura 34. Vientos de calma para los días en que se registraron concentraciones altas de mercurio para el año de 2013. Creado en WRPlot Lakes Environmental Software.117

Figura 35. Variabilidad espacial de las concentraciones de mercurio para los días en que se presentaron niveles altos de mercurio provenientes de la CETEPEC.119

Figura 36. Variabilidad temporal del depósito seco por mercurio del 1 de enero al 31 de diciembre de 2013, de acuerdo al modelo CALPUFF.....121

Figura 37. Variabilidad temporal del depósito seco por mercurio proveniente de la CETEPEC por mes del año de 2013.121

Figura 38. Variabilidad espacial del depósito seco por mercurio en la región de estudio proveniente de la CETEPEC124

Figura 39. Fracción respirable por mercurio, caso ejemplo: comunidad Lázaro Cárdenas, del 1 de enero al 31 de diciembre de 2013.128

RESUMEN

Este estudio representa un avance para nuestro país respecto al conocimiento de la emisión de mercurio en fase vapor proveniente de una termoeléctrica, considerada como una de la más grandes a nivel Latino-América, termoeléctrica presidente Plutarco Elías Calles perteneciente a Comisión Federal de Electricidad (CFE), conocida como la CETEPEC, la cual está ubicada en la costa del Pacífico Sur en el estado de Guerrero, municipio de la Unión en la comunidad de Petacalco. La CETEPEC utilizó carbón mineral tipo subbituminoso importado de las minas de Kansas de Estados Unidos para la generación de electricidad correspondiente al año de 2013.

Las actividades fundamentales llevadas a cabo en este proyecto doctoral fueron: estimar la emisión de mercurio a la atmósfera, identificar el nivel de concentración de mercurio y su dispersión en la región de estudio, mediante la aplicación de un modelo de dispersión; así como analizar una muestra de carbón mineral, ceniza y escoria proveniente de la carboeléctrica mediante los protocolos de la American Society for Testing and Materials (ASTM). Los datos usados sobre el consumo de combustible por día y por cada unidad de generación eléctrica fueron proporcionados directamente por CFE. Es importante señalar que el procesamiento de la información fue con base a la metodología de US Environmental Protection Agency (USEPA) debido a que en nuestro país aún no se tienen metodologías para el cálculo de la emisión de mercurio proveniente de sus carboeléctricas.

Los resultados de la concentración por mercurio indican que la calidad del aire fue satisfactoria en la región de estudio en 2013, de acuerdo al modelo de dispersión, ya que no se rebasó la concentración de referencia de 300 ng/m^3 establecida por US Department for Health and Human Services (US DHHS) e Integrated Risk Information System (US IRIS), promedio anual; ya que se encontró una concentración anual de 2.8 ng/m^3 .

La emisión total de mercurio proveniente de la CETEPEC en 2013 fue de 1.9 Mg, la cual, comparada con las carboeléctricas de Estados Unidos y Canadá, ese valor es bajo considerando que la CETEPEC tiene en cada unidad de generación eléctrica un precipitador electrostático, como sistema de control, el cual no retiene por completo el mercurio en fase vapor.

La unidad de generación número siete de la CETEPEC es considerada como una unidad supercrítica debido a que tiene una capacidad de 678 MW, y es la que emitió mayor cantidad de mercurio respecto al resto de las unidades, en promedio, esta unidad de generación emitió 2 kg de mercurio por día; mientras que de la unidad uno a la seis, con la misma capacidad de energía (350 MW) se encontró una emisión promedio anual de 1.2 kg.

La identificación del contenido de mercurio en carbón, ceniza y escoria fueron 0.335, 0.148 y 0.017 mg/kg, respectivamente, la muestra analizada en el laboratorio de la SCA-CCA-UNAM fue proporcionada directamente por CFE. El carbón mineral analizado fue proveniente de las minas de Kansas de Estados Unidos. Los resultados indican que el contenido de mercurio es alto respecto a otros carbones minerales, los cuales están en un intervalo de 0.01 a 0.1 mg/kg, tal es el caso del carbón de Australia.

La emisión de mercurio elemental o vapor (Hg^0), mercurio reactivo (Hg^{2+}) y mercurio en forma de partícula (Hg_p) para nuestro país determinado en este estudio fue 577, 83 y 0.40 kg, respectivamente, durante el año de 2013, considerando que los sistemas de control de emisiones en la CETEPEC corresponden a precipitadores electrostáticos para cada unidad de generación eléctrica y a través de la información de la USEPA se identificaron esos niveles de emisión para las tres formas de mercurio en la atmósfera. Estos resultados indican que el mercurio en fase vapor se emite en mayor proporción, debido a que el sistema de control usado en la CETEPEC es sólo para partículas y no para gases.

Al trabajar con datos reales de consumo de combustible por día y para cada unidad de generación eléctrica fue posible comparar los niveles de concentración de mercurio en la región de estudio con la concentración de referencia establecida por US DHHS; asimismo conocer la información a detalle sobre el funcionamiento de cada unidad de generación eléctrica.

Los resultados obtenidos representan un avance a nivel nacional e internacional en cuanto al conocimiento de la emisión de mercurio, así como su concentración y depósito atmosférico con respecto al Convenio de Minatama del cuál nuestro país es participante desde 2013.

El uso de los factores de emisión para mercurio de la USEPA son una herramienta importante para identificar el nivel de mercurio proveniente de la CETEPEC; sin embargo, es importante que en nuestro país se inicie con el diseño y planificación para generar factores de emisión nacionales respecto a sus carboeléctricas, ya que el funcionamiento de las carboeléctricas es distinto para cada país.

Considerando que las siete unidades de generación de la CETEPEC estuvieran funcionando los 365 días a carga máxima (caso crítico) y teniendo en cuenta la meteorología de la zona de estudio, no se llegaría a rebasar el factor de riesgo establecido por US DHHS, debido a que la meteorología del lugar es un factor importante para que no se llegue a rebasar dicho valor.

Se encontró que la emisión de mercurio en 2013 proveniente de las tres carboeléctricas instaladas en México fue de 1.6 Mg, aportando la central Carbón I con 505 kg, Carbón II con 472 kg y la CETEPEC con 659 kg; asimismo, la emisión de mercurio en fase vapor fue mayor que el mercurio reactivo y partícula, debido a que las tres carboeléctricas tienen como sistema de control de emisiones a precipitadores electrostáticos para cada unidad de generación de energía.

De acuerdo a la metodología empleada por Sosa et al. 2016, obtuvieron una emisión de mercurio en 2013 para la CETEPEC de 660 kg (considerando un contenido de mercurio de 0.113 mg/kg), mientras que en este estudio la CETEPEC emitió 1.9 Mg (considerando un contenido de mercurio de 0.333 mg/kg).

Mediante este estudio se pueden proponer medidas de prevención y minimización sobre las emisiones de mercurio indicando a CETEPEC el nivel de carga (consumo de combustible) para cada unidad de generación eléctrica de acuerdo al pronóstico de la meteorología para evitar eventos de contaminación atmosférica por mercurio y otros contaminantes, usando datos horarios de parámetros meteorológicos.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

El estado del arte por mercurio a nivel internacional ha cobrado gran relevancia debido a que el mercurio en fase gaseosa (Hg^0), reactivo (Hg^{2+}) y partícula (Hg_p) se han identificado como especies bioacumulables, persistentes y tóxicas para los diferentes ecosistemas, sedimentos, y en la salud de las personas; generalmente, estas especies de mercurio existen en la atmósfera a bajas concentraciones, y se ha identificado que mediante la combustión del carbón mineral para la generación de electricidad se emiten cantidades traza de esas especies a la atmósfera; es decir, el carbón mineral contiene cantidades traza de mercurio.

Debido a la persistencia del mercurio en la atmósfera, éste puede reaccionar con otras especies de la atmósfera y viajar a grandes distancias desde la fuente de emisión, a nivel internacional, este efecto es conocido como efecto global por mercurio. El mercurio en fase vapor tiene efectos globales y su persistencia en la atmósfera es de aproximadamente un año; mientras que el mercurio en fase reactiva tiene efecto local-regional y tiene una persistencia en la atmósfera de algunos días o meses, al igual que el mercurio en forma de partícula, y los dos se depositan cerca de la fuente de emisión.

Teniendo en cuenta lo bioacumulable, persistente y tóxico del mercurio en la atmósfera, en este estudio se identificó el nivel de emisión de mercurio proveniente de la termoeléctrica presidente Plutarco Elías Calles, conocida como la CETEPEC, correspondiente al año de 2013, utilizando información real del consumo de combustible por día y por unidad de generación eléctrica aplicando la información oficial de la USEPA, considerando el contenido de mercurio de acuerdo a los resultados obtenidos por la Dra. Violeta Mugica para nuestro país; asimismo se determinó el nivel de concentración por mercurio en fase vapor en la región de estudio a escala regional empleando un modelo de dispersión de calidad del aire para comparar la concentración

de referencia establecida por US DHHS, debido a que en nuestro país no hay un valor de referencia que se aplique a ambientes exteriores.

Fue importante considerar el depósito atmosférico por mercurio tanto seco y húmedo en la zona de estudio debido a que en nuestro país no hay muchos estudios sobre estos parámetros en el ambiente para mercurio, para ello se utilizó el modulo correspondiente en el modelo de dispersión para determinar el depósito seco por mercurio de acuerdo a los parámetros sugeridos por el modelo de dispersión. Para el depósito húmedo por mercurio se utilizaron datos de lluvia mensuales correspondientes al año de 2013, utilizando la concentración típica de mercurio en fase vapor en equilibrio con el agua.

Considerando el consumo de carbón mineral de cada unidad de generación eléctrica de la CETEPEC en 2013, las cuales tienen como sistema de control a un precipitador electrostático, se determinó el nivel de emisión de mercurio en fase vapor, reactivo y partícula para cada unidad de generación empleando la información oficial de la USEPA para este propósito; asimismo se realizó un balance de materia para mercurio empleando datos de análisis de mercurio en carbón mineral, ceniza y escoria, realizados en el laboratorio de la SCA-CCA-UNAM, así como la información técnica de la CETEPEC proporcionada por CFE.

Referente al análisis del contenido de mercurio en el carbón mineral, ceniza y escoria, se aplicó el protocolo de la ASTM D2013 empleando un equipo de absorción atómica acoplado a un equipo de generador de hidruros y a través de la presencia de un vapor frío se determinó la concentración de mercurio en las muestras proporcionadas por CFE provenientes de la CETEPEC.

1.1. Contribuciones

Ampliar el conocimiento sobre un contaminante tóxico, persistente y bioacumulable en los diferentes ecosistemas, como es el mercurio, debido a que hay pocos estudios sobre dicho contaminante realizados en nuestro país referente a la generación de electricidad a base de carbón.

Conocer los niveles de emisión de mercurio por unidad de generación eléctrica de la CETEPEC por día y con consumos de combustible diarios proporcionados directamente por la CFE del año de 2013, ya que a nivel internacional existen pocos estudios sobre utilizar datos diarios de emisión.

Identificar el nivel de concentración de mercurio en fase vapor debido a la generación de energía utilizando carbón mineral, considerando un modelo de dispersión; así como el depósito atmosférico por mercurio, para identificar las áreas sensibles que necesitan protección.

Analizar carbón mineral, ceniza y escoria provenientes de la administración de la CFE de la CETEPEC para determinar el contenido de mercurio en esas muestras por la técnica de vapor frío utilizando un equipo de absorción atómica, y conocer qué tan limpio es el combustible que se utiliza para la generación de electricidad en México.

Conocer la cantidad de mercurio en fase vapor que se vierte a la atmósfera mediante un balance de masa para mercurio, considerando aspectos técnicos de la CETEPEC.

Identificar la cantidad de mercurio en fase vapor, reactivo y partícula producto del funcionamiento de la CETEPEC de cada unidad de generación eléctrica para el año de 2013, usando datos de consumo de combustible por día y teniendo en cuenta el sistema de control: precipitador electrostático.

1.2. Limitaciones

Es importante trabajar en conjunto con la industria debido a que en este estudio sólo se trabajó con datos del año de 2013; mientras que una pregunta sigue sin atenderse: ¿Qué sucedió antes y después de 2013 respecto a las emisiones de mercurio?, por ello, es necesario reunir toda la información posible para que en estudios posteriores esa pregunta sea contestada utilizando datos proporcionados directamente por la industria y a detalle; es decir, datos de consumo por día y por unidad de generación. No sólo contemplando a la CETEPEC sino también a las dos carboeléctricas instaladas en la parte norte de nuestro país. Y de esta manera, cubrir con el propósito de continuar con el estudio de mercurio de acuerdo al Convenio de Minamata de manera permanente.

En este estudio se analizó una muestra de carbón mineral proveniente de las minas de Kansas, Estados Unidos, así como de ceniza y escoria. Por tal razón, es necesario incluir más muestras de carbón, ceniza y escoria de diferentes lotes o de la banda transportadora que alimenta a las unidades de generación de la CETEPEC, para tener un estudio mucho más representativo en cuanto al contenido de mercurio, y teniendo más datos en consideración se puede elaborar un buen balance de masa para mercurio de la CETEPEC.

Al no contemplar datos completos de los eventos de lluvia en la región de estudio, no se realizó la simulación del depósito húmedo por mercurio, ya que es un parámetro importante para que el modelo de dispersión puede calcular adecuadamente el depósito húmedo, por lo cual, es importante que las instituciones encargadas para ese propósito realicen adecuadamente el monitoreo de lluvia en las diferentes regiones de nuestro país de manera permanente.

1.3. Justificación

Desde el año de 2013, nuestro país tiene el compromiso y la responsabilidad de reducir sus las emisiones de mercurio a la atmósfera debido a la generación de electricidad a base de carbón mineral de acuerdo al artículo 8 establecido en el Convenio de Minamata. Por ello, es necesario avanzar en la identificación de las emisiones de mercurio provenientes de centrales eléctricas que utilizan carbón mineral como combustible en nuestro país, así como determinar el contenido de mercurio en el carbón mineral ya que es una actividad fundamental para estimar las emisiones de mercurio debido a que el contenido de mercurio en el carbón es directamente proporcional a la emisión de mercurio.

De acuerdo a la información internacional sobre un contaminante tóxico, persistente y bioacumulable, como es el caso del mercurio, es necesario identificar su transporte, dispersión y concentración, ya que el mercurio en fase vapor puede recorrer grandes distancias desde la fuente de emisión, y el mercurio en forma reactiva y partícula caen cerca de la fuente de emisión, dando lugar a que organismos vivos en suelo, agua y sedimentos conviertan el mercurio en forma de partícula en un agente mucho más tóxico, el metilmercurio, el cual llega por consumo humano de peces, vegetales, frutas, etc., y provocar efectos adversos a la salud de las personas, debido a que el mercurio tiene la facilidad de ser bioacumulable en la cadena alimenticia.

A través de la información proporcionada por la administración de la CETEPEC sobre el consumo de combustible por día y por unidad de generación eléctrica para una de las centrales eléctricas de mayor capacidad en México, CETEPEC, se puede identificar el transporte y dispersión de la emisión de mercurio por día, así como su concentración y en donde ocurre el impacto en la calidad del aire identificando las zonas aledañas a la CETEPEC que son sensibles

y necesitan protección. Obtener concentraciones por día para mercurio es una fase importante debido a que se puede comparar con niveles de referencia para mercurio por día y anual.

Una actividad que a nivel internacional ha cobrado gran interés y relevancia es identificar la fracción respirable por mercurio. En este caso, la fracción respirable no se puede comparar con niveles de referencia sólo indica que cantidad de mercurio es inhalada por las personas expuestas a este contaminante teniendo como dato importante la concentración y emisión de mercurio; es decir, los datos proporcionados por la administración de la CFE son fundamentales para conocer e interpretar muchos de los resultados a detalle. A continuación, se enlistan los objetivos llevados a cabo en este proyecto doctoral, así como el planteamiento de la hipótesis.

1.4. Objetivo general

Estimar la emisión de mercurio a la atmósfera producto de las centrales termoeléctricas en México e identificar el impacto en la calidad del aire en la región de Petacalco, Gro., producto de la operación de la termoeléctrica presidente Plutarco Elías Calles (CETEPEC), utilizando el modelo de dispersión de contaminantes atmosféricos, CALPUFF.

1.4.1. Objetivos específicos

Estimar la emisión de mercurio a la atmósfera, contemplando la información oficial sobre el factor de emisión para dicho contaminante y el contenido de mercurio en el carbón, determinados por la USEPA, así como de la información disponible por las centrales termoeléctricas instaladas en México (consumo de combustible, sistema de control de emisiones y el contenido de mercurio en el carbón).

Determinar el impacto en la calidad del aire por las emisiones de mercurio a la atmósfera en la región de Petacalco, ubicación de la CETEPEC, aplicando el modelo de dispersión de contaminantes atmosféricos, CALPUFF.

Conocer la concentración de mercurio en la atmósfera en la región de Petacalco, Gro., por medio de la simulación y comparar dicha concentración con la concentración de referencia establecida por US Department of Health and Human Services (US DHHS), e Integrated Risk Information System (US IRIS).

Determinar el contenido de mercurio en el carbón mineral, cenizas y escoria de la CETEPEC, por Absorción Atómica, mediante los protocolos ASTM, con el propósito de utilizar dicho valor para el cálculo de la estimación de emisiones de mercurio en México.

1.5. Hipótesis

La concentración de mercurio en fase de vapor, que se encuentra en la localidad de Petacalco, Gro., está debajo de la concentración de referencia de 300 ng/m^3 promedio anual, establecida por US Department of Health and Human Services (US DHHS) e Integrated Risk Information System (US IRIS).

Capítulo 2. ANTECEDENTES

2.1. ¿Qué es el mercurio y porqué es considerado un problema?

El mercurio es un elemento natural que se encuentra en las rocas de la corteza terrestre, como en los depósitos de carbón. En la tabla periódica, tiene el símbolo "Hg" y el número atómico es 80. Existe en diversas formas: metilmercurio (MeHg) y otros compuestos orgánicos, mercurio elemental (metálico) y compuestos de mercurio inorgánico (USEPA, 2015b, 2016). En la Tabla 1 se presentan algunas propiedades físico-químicas del mercurio elemental.

El mercurio elemental o metálico es un metal plateado brillante y líquido a temperatura ambiente, se utiliza en los termómetros, bombillas de luz fluorescente y algunos interruptores eléctricos. Cuando cae al suelo, se divide en gotas más pequeñas que pueden filtrarse en grietas o adherirse fuertemente a ciertos materiales. A temperatura ambiente, puede evaporarse hasta convertirse en un vapor tóxico invisible e inodoro, y si se calienta, es un gas incoloro e inodoro.

Los compuestos de mercurio inorgánico adoptan la forma de sales de mercurio y, por lo general, son cristales o un polvo color blanco, con la excepción del sulfuro de mercurio (cinabrio), que es color rojo. El mercurio existe en cantidades trazas en la capa de tierra, a través de los procesos naturales y las actividades humanas pueden movilizarse en el ambiente y transformarse en un contaminante tóxico, es liberado naturalmente al ambiente debido a la erupción de volcanes, así como la rotura de rocas mediante el proceso de meteorización y otros procesos (UNEP 2003). Mediante la actividad humana se ha extraído mercurio durante miles de años para su uso en productos tales como pinturas y termómetros, y procesos como la extracción de oro.

Tabla 1. Características físico-químicas del mercurio elemental^a.

Propiedad	Valor reportado
Masa atómica	200.59
Temperatura de congelación, °C	-38.87
Temperatura de ebullición, °C	356.9
Densidad a 20 °C, g/cm ³	13.546
^b Presión de vapor a 20 °C, mm Hg	0.002
^c Solubilidad en agua, µM	0.303
Potencial estándar de reducción, V	
$Hg^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Hg^0$	0.851
$2Hg^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Hg_2^{2+}$	0.920
$2Hg_2^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Hg^0$	0.798
^d Potencial de ionización, kcal/mol	
1 ^{er} electrón	241
2 ^{do} electrón	432
3 ^{er} electrón	789
^e Coeficiente de Henry, M/atm	0.11
Longitud de onda, nm	253.56

^a Grayson (1981); ^b Budavari et al. (1989); ^c Clever et al.

(1985); ^d Lide and Frederikse (1997); ^e Seigneur et al. (1994)

Antes de la era industrial, la mayoría de estos usos liberaban sólo pequeñas cantidades de mercurio al ambiente. Sin embargo, las actividades humanas en las últimas décadas son responsables de un aumento de tres veces en el depósito mundial de mercurio (UNEP 2003). Ese aumento alcanza de cuatro a seis veces en el noreste de los Estados Unidos, como se refleja en el aumento de mercurio depositado en los sedimentos de los lagos (Perry et al., 2005). Como elemento químico fundamental, el mercurio es persistente en el ambiente y no se descompone o se degrada.

Dentro de las cuencas hidrográficas y los lagos, el mercurio es procesado por bacterias que lo convierten en metilmercurio, una forma que se absorbe más fácilmente en el sistema digestivo de los animales y se biomagnifica a altos niveles en la red alimenticia.

En las poblaciones, las personas más expuestas al riesgo y sensibles incluyen mujeres en edad fértil que pueden quedar embarazadas, madres lactantes y niños menores de doce años de edad. Las personas más expuestas, debido a los hábitos de consumo de pescado, incluyen: pescadores recreativos y sus familias, algunas poblaciones nativas americanas, asiáticos e isleños del Pacífico. La USEPA estima que entre 200,000 y 400,000 niños nacen cada año en los Estados Unidos con exposición prenatal al metilmercurio suficiente para ponerlos en riesgo de deterioro neurológico debido al consumo de peces por la madre (Mahaffey, 2005). Estos niños pueden experimentar una menor capacidad de desempeño en la escuela, una disminución de las funciones visuales y espaciales, un déficit en la capacidad de recordar y procesar la información y una disminución general de la inteligencia (NAS, 2000).

Para hacer frente a las crecientes preocupaciones por la contaminación de peces y la exposición humana a la alta concentración por mercurio, la USEPA y US Food and Drug Administration (US FDA) establecieron un criterio de salud humana para el metilmercurio en el tejido de pescado de 0.3 ppm (0.3 partes por millón), medido en peso húmedo de pescado. El criterio representa la máxima concentración recomendable de metilmercurio en peces de agua dulce que protege al consumidor promedio de pescado y marisco de la población en general. Canadá y los estados de Maine y Minnesota han optado por establecer un estándar más estricto de 0.2 ppm para proteger la salud humana (Evers et al., 2004).

2.2. ¿De dónde proviene la contaminación por mercurio?

De acuerdo a la Figura 1, el mercurio es liberado a nivel global de varias maneras, pero la manera dominante es por medio de las emisiones al aire y su depósito atmosférico (UNEP 2003). La combustión de combustibles fósiles y la incineración de residuos ocupan el primer lugar entre las fuentes antropogénicas de emisiones de mercurio a nivel mundial (UNEP 2003). Las centrales eléctricas a base de carbón son la principal fuente de emisiones antropogénicas de mercurio en Estados Unidos (NEI 2002).

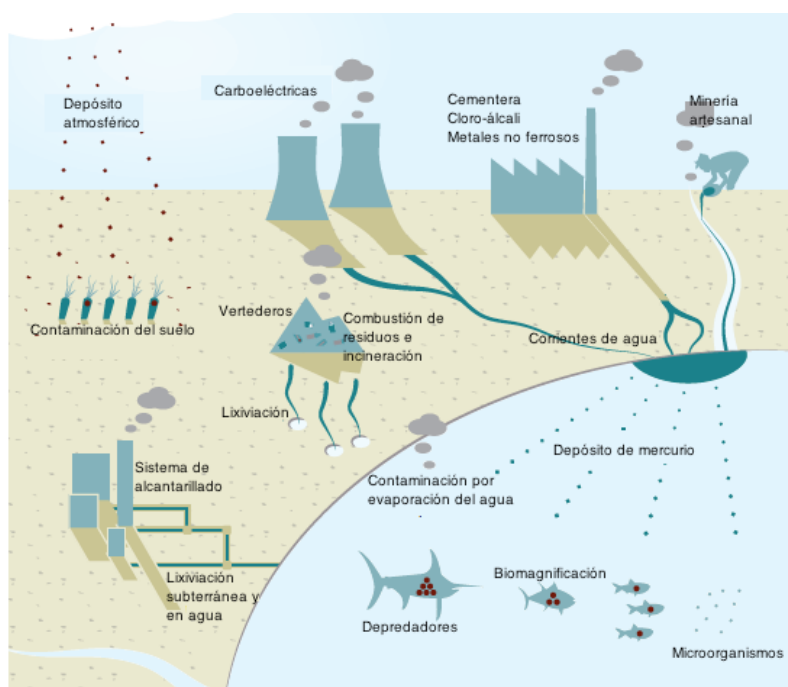


Figura 1. Distribución de mercurio proveniente de diversas fuentes de contaminación. Adaptado de UNEP 2012.

En Estados Unidos, las fuentes no puntuales incluyen la lixiviación del mercurio en los suelos contaminados asociados con las instalaciones industriales y los vertederos. La cantidad total de mercurio liberado a la atmósfera en todo el mundo es de aproximadamente 7,000 Mg, de las cuales dos tercios provienen de fuentes humanas actuales y pasadas. El tercio restante es emitido por los volcanes, y otras fuentes naturales. Las emisiones globales asociadas con las

actividades humanas actuales aumentaron aproximadamente un 15 % entre 1990 y 2002, con una contribución cada vez mayor de Asia y África (UNEP 2003).

Las emisiones de mercurio en Estados Unidos han disminuido de 245 Mg en 1990 a 114 Mg en 2002, debido en gran parte a los sistemas de control utilizados en los incineradores de residuos municipales y médicos (NEI 1999, NEI 2002). Los estudios regionales muestran que las fuentes de emisión de mercurio en los Estados Unidos pueden desempeñar un papel importante en la contaminación por mercurio, como lo demuestran estudios de Keeler et al. (2006).

La información sobre la magnitud de las fuentes de mercurio antropogénicas, combinada con el impacto de diversas tecnologías de control y otros enfoques sobre la emisión de mercurio, especialmente de las reducciones de emisiones en Europa y América del Norte, ha contribuido a nuevos avances en la evaluación de los impactos regionales de mercurio, terrestre y acuático (Pirrone et al., 2001; Lindberg et al., 2007).

Al mismo tiempo, como se analiza en detalle a continuación, las principales actividades internacionales se han centrado en evaluar las relaciones fuente-receptor para el mercurio en el ambiente, y éstas son el núcleo de muchos esfuerzos y convenciones internacionales. Estas fuentes naturales, que incluyen la contribución de los océanos y otras aguas superficiales, rocas, suelos y vegetación, volcanes y otras actividades geotérmicas y también incendios forestales, emiten anualmente 5,207 Mg de Hg, como se indica en la Tabla 2 (Pirrone et al., 2001a). Los valores reportados en esa tabla son valores derivados de la evaluación de la literatura.

Tabla 2. Emisión total de mercurio debido a diversas fuentes de emisión, Pirrone et al., 2001a.

Fuente	Emisión Hg, Mg/año
Natural	
Océanos	2,682
Lagos	96
Bosques	342
Tundra/sabana/chaparral	448
Desiertos/zonas no vegetales	546
Zonas agrícolas	128
Depósitos de mercurio abandonados	200
Quema de biomasa	675
Volcanes a áreas geotérmica	90
Total, Natural	5,207
Antropogénica	
Combustión del carbón y combustóleo	1,422
Producción de hierro	31
Producción de metales no ferrosos	156
Producción de sosa caustica	65
Producción de cemento	140
Quemadores de carbón	6
Residuos	166
Producción de mercurio	50
Producción artesanal de oro	400
Otros	65
Total, Antropogénica	2,503
TOTAL	7,710

Las contribución de las distintas fuentes varían en función del tiempo y del espacio, dependiendo de varios factores, como la presencia (distribución heterogénea) de los cinturones

volcánicos o la actividad geotérmica, las formaciones geológicas con alta concentración de mercurio (depósitos de cinabrio), altas emisiones de intercambio de mercurio elemental entre agua y la atmósfera, la re-emisión de mercurio previamente depositado al suelo y la evasión mediada por las plantas (procesos de evaporación/interfase) y los incendios forestales (Pirrone et al., 2001a, Ferrara et al. , 2000, Gustin et al., 2002, Mason, 2008).

La quema de biomasa es un insumo importante y el mercurio de esta fuente es, obviamente, una mezcla de liberación de mercurio debido a los procesos naturales y a la quema inducida por el hombre (Cinnirella and Pirrone, 2006). Recientemente, el conocimiento mejorado del comportamiento de la fuente natural (es decir, las emisiones de los océanos y la vegetación) ha resultado en mejores estimaciones, y estas estimaciones están respaldadas por los resultados actualizados de la literatura.

En la Tabla 3 se presenta la información sobre la producción primaria mundial de mercurio registrada desde 1981. También hay informes sobre la extracción artesanal de mercurio en pequeña escala en China, Rusia (Siberia), Mongolia, Perú y México. Es probable que esta producción responda a una fuerte demanda local de mercurio, a menudo para la minería artesanal de oro, ya sea legal o ilegal. La producción mundial de mercurio está disminuyendo debido a la política de prohibición adoptada en varios países. La producción actual de mercurio anual muestra que en el año 2000 se produjeron casi 1,800 Mg de mercurio.

La combustión del carbón y la incineración de residuos sólidos representan la mayor parte de las emisiones estimadas en el inventario de los Estados Unidos, mientras que la producción de metales no ferrosos representa la mayor parte de las emisiones de mercurio estimadas en Canadá y México, tal y como se muestra en la Tabla 4. (Pirrone et al., 1996 y 2001b).

Tabla 3. Producción (Mg) de mercurio a nivel mundial reportado por USGS (Jasinski, 1994; Reese, 1997-1999).

País	1981-1985	1986-1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Algeria	386-877	587-764	637	431	476	459	414	292	368	447	224	200	240
China	800	850-1,200	1,000	760	580	520	470	780	510	830	230	200	200
Finlandia	65-130	135-160	141	74	85	98	89	90	88	63	80	80	45
Kirguistán	-	-	-	-	300	1,000	379	380	584	610	620	620	600
México	221-394	124-651	735	340	21	12	12	15	15	15	15	15	25
Rusia	-	-	-	-	70	60	50	50	50	50	50	50	-
Checoslovaquia	144-58	131-168	126	75	60	50	50	-	-	-	20	-	-
Eslovenia	-	-	-	-	7	-	6	-	5	5	5	-	-
España	1,416-1,560	967-,1471	-	-	-	643	393	1,497	862	863	675	600	237
Tayikistán	-	-	-	-	100	80	55	50	45	40	35	35	40
Ucrania	-	-	-	-	100	50	50	40	30	25	20	-	-
Estados Unidos	570-962	140-520	562	58	64	-	-	-	65	-	-	-	15
Unión Soviética	1,600-1,700	1,500-1,650	800	750	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Yugoslavia	0-88	51-75	37	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Otros	200-400	100-200	-	-	-	-	223	200	-	-	830	380	448
Total	5,500-7,100	4,900-6,700	4,000	2,500	1,900	3,000	2,200	3,400	2,600	2,900	2,800	2,200	1,850

Tabla 4. Emisiones de mercurio (Mg) provenientes de Estados Unidos, Canadá y México en 2002, Pirrone et al., 1996 y 2001b

Tipo	Estados Unidos	Canadá	.
Combustión de carbón	55	2.4	2.19
Combustión combustóleo	5	-	0.68
Producción de metales no ferrosos	10.7	1.3	22.83
Industria del acero e hierro	12.3	0.4	-
Planta de cloro-álcali	5.4	-	4.90
Fuentes de manufactura	-	0.8	0.67
Manufactura de cemento	6.6	0.4	-
Incineración de residuos	11.6	1.4	0.03
Otros	-	0.3	-
Total	118.6	6.9	31.29

2.3. ¿Hacia dónde se dirige el mercurio?

El mercurio es considerado como un contaminante tóxico que, cuando se emite a la atmósfera, viaja lejos de su fuente de emisión. Por esa razón, el mercurio ha sido considerado un "contaminante global" con impactos de largo alcance, pero a efectos locales mínimos. A nivel internacional se ha cambiado la opinión dominante del mercurio como un contaminante estrictamente global a un contaminante global, regional y local, y mediante la Figura 2 podemos identificar el transporte de mercurio a largo alcance.

El destino final de las emisiones de mercurio está controlado en gran parte por las distancias de transporte de diferentes "especies" de mercurio. Las tres formas principales de mercurio en la atmósfera son el mercurio elemental gaseoso (Hg^0), el mercurio gaseoso reactivo (Hg^{2+}) y el mercurio en partícula (Hg_p). Cada forma de mercurio tiene características físicas y químicas específicas que determinan hasta dónde viaja en la atmósfera antes de depositarse de vuelta al suelo.

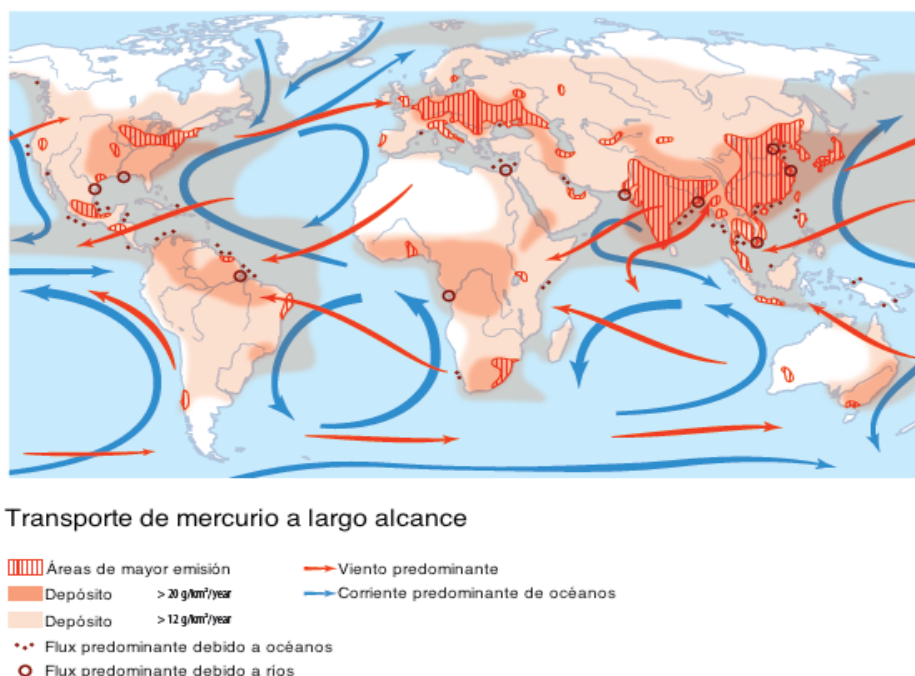


Figura 2. Transporte de largo alcance para mercurio, AMAP/UNEP (2008).

El mercurio elemental en la atmósfera es relativamente inerte y no se disuelve fácilmente en agua. Esta forma puede ser transportada a una distancia considerable. El mercurio gaseoso reactivo (también denominado "mercurio oxidado") es químicamente reactivo y más soluble que el mercurio elemental, y por lo tanto se deposita más rápido y cerca de la fuente de emisión. El mercurio en forma de partícula puede viajar a distancias cortas a moderadas.

La emisión y el depósito atmosférico de mercurio son sólo dos pasos en una serie de procesos que convierten el mercurio de un elemento inerte en la corteza terrestre a un contaminante dañino para los peces, la fauna silvestre y la población en general. La mayor parte del mercurio depositado en la atmósfera se presenta como mercurio inorgánico que generalmente existe a concentraciones muy bajas que no plantean ningún riesgo directo para la salud. Sin embargo, como esta forma de mercurio es transportada a través del ambiente, puede ser procesada por bacterias en suelos, humedales y sedimentos de lagos o ríos y convertirse a una forma conocida como metilmercurio. El metilmercurio se produce a bajas concentraciones en el

agua <1 ppb (<1 parte por billón), pero luego se bioacumula a través de la red alimentaria acuática y alcanza niveles tóxicos en los peces.

El depósito húmedo y seco constituyen el depósito total de mercurio. Por ejemplo, el depósito húmedo en lluvia o nieve se mide en una red de 92 estaciones, en su mayoría rurales en América del Norte conocida como la Red de Depósito de Mercurio (MDN). MDN es parte del Programa Nacional de Depósito Atmosférico (US NADP) que mide las concentraciones de mercurio de fondo en áreas generalmente distantes de grandes fuentes, y es operado como una colaboración público-privada, coordinada principalmente por el gobierno federal. Según mediciones de MDN, el depósito húmedo promedio en los Estados Unidos oscila entre 2 y 20 ng/m²año. El depósito seco incluye el depósito de mercurio asociada con gases y partículas, no se mide sistemáticamente en los Estados Unidos debido a retos técnicos, pero se ha estimado en algunos sitios de investigación.

2.4. Ciclo biogeoquímico del mercurio

El ciclo biogeoquímico del mercurio se muestra en la Figura 3, en la cual se puede identificar la interacción del mercurio con otras especies de la atmósfera en el aire, suelo, cuerpos de agua y sedimentos. Todo inicia mediante una fuente antropogénica, la cual emite mercurio en fase vapor (Hg^0), reactivo (Hg^{2+}), y partícula (Hg_p) al ambiente; así como mercurio en fase acuosa que se dirige a los océanos, ríos, lagunas, etc., mediante su proceso industrial. Se puede identificar que el mercurio es un agente tóxico, persistente y bioacumulable para los diferentes ecosistemas.

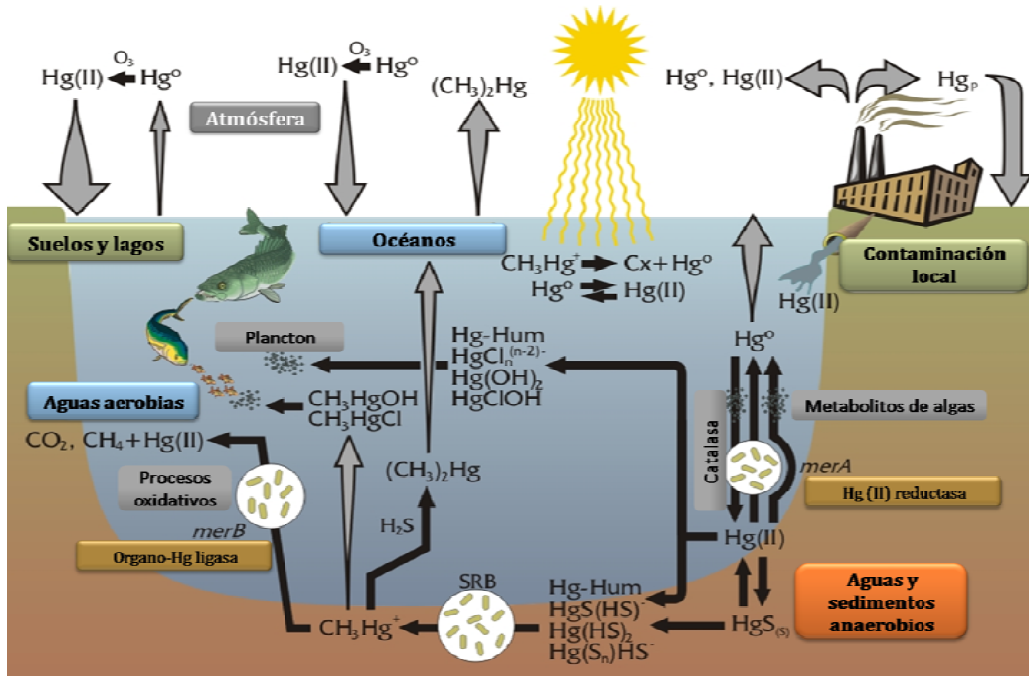


Figura 3. Ciclo biogeoquímico del mercurio.

Debido a que el mercurio depositado en suelo, agua y sedimentos no es digerido completamente por los microorganismos y plancton existente en el agua, mediante el proceso de su respiración transforman este mercurio en forma de partícula en ($MeHg$), un agente más nocivo (que otras formas de mercurio) para la salud de las personas que consumen peces. En este caso, el mercurio se va acumulando a través de la cadena trófica y llegar hasta las personas, las cuales pueden tener un efecto severo de intoxicación por metilmercurio. Los parámetros de luz ultravioleta, ozono, bromo, cloro y la reemisión de mercurio desde el suelo propician la generación de mercurio reactivo y vapor.

2.5. Marco de la exposición al mercurio

Es importante identificar todas las fuentes de exposición a mercurio, ya que deben ser significativas entre los individuos expuestos. En la Figura 4 se resumen las vías frecuentes de exposición al mercurio, la vía de exposición y su biomarcador de acuerdo a WHO (2008).

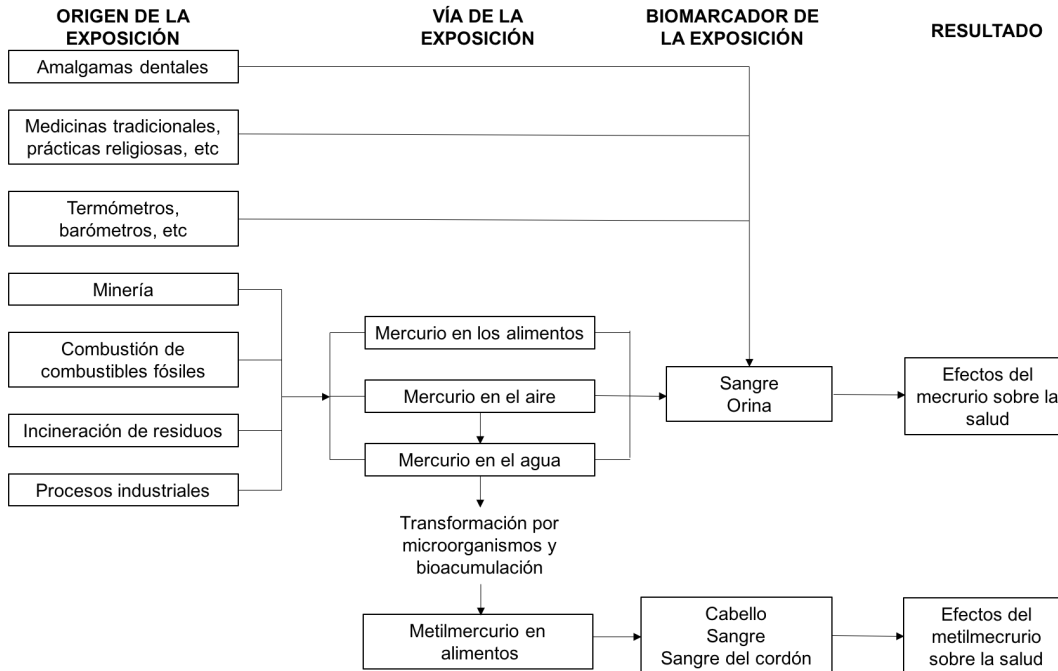


Figura 4. Exposición a mercurio de acuerdo a WHO (2008).

2.5.1. Toxicidad por mercurio

2.5.1.1. Mercurio en el ambiente

Como se describe en UNEP 2003 Global Mercury Assessment, el mercurio se libera al ambiente de diversas fuentes industriales que movilizan impurezas de mercurio en sus materiales (tales como combustibles y materias primas). Dichas fuentes incluyen centrales eléctricas a carbón, fundiciones de metales no ferrosos e industrias de producción de cemento, que están entre las categorías con las mayores emisiones de mercurio. Estas emisiones conducen a la contaminación ambiental y a la exposición humana. El grado de emisiones y niveles de exposición debidos a una instalación depende de varios factores, incluyendo los niveles de mercurio en el combustible o las materias primas, los dispositivos de control de emisiones presentes en las industrias, las alturas de la pila de almacenamiento del combustible, el tamaño de la operación y otros factores.

2.5.1.2. Evaluación del riesgo

Una evaluación del riesgo para la salud humana proveniente de los productos químicos es generalmente un estudio para estimar la probabilidad de efectos adversos para la salud que ocurren en un individuo y en la población debido a la exposición de algún producto químico (como el mercurio). La evaluación del riesgo consta de cuatro pasos principales: 1) identificación de peligros; 2) caracterización de los peligros, incluida la evaluación de la dosis-respuesta; 3) evaluación de la exposición; y 4) caracterización del riesgo (WHO, 2008).

La identificación de peligros es la revisión de información toxicológica, biológica y química relevante para identificar los efectos adversos para la salud asociados con un contaminante en varios escenarios de exposición. Estudios epidemiológicos y de animales son parte de la información examinada. La caracterización de los peligros incluye una evaluación dosis-respuesta, que define la relación entre el grado de exposición (o cantidad de dosis) observado en estudios en animales o humanos y la magnitud de los efectos adversos observados en la salud. Esto generalmente se expresa como una medida cuantitativa de efectos adversos para la salud para una gama de dosis (ATSDR, 1999).

De acuerdo a US DHHS, en una evaluación de la exposición, la extensión, la duración, la frecuencia y la magnitud de las exposiciones a un contaminante (o contaminantes múltiples) se estiman a través de diversas vías (ingestión, inhalación, exposición dérmica, etc.) para individuos o poblaciones. Las exposiciones se pueden estimar midiendo los niveles de contaminantes en diversos tejidos corporales (como el pelo, la sangre, la orina o las uñas) como biomarcadores o usando varios modelos matemáticos junto con datos de entrada (como información sobre la liberación de mercurio de una fuente de contaminación, niveles de mercurio en los pescados, etc.). La caracterización del riesgo es la integración de la identificación de peligros,

caracterización de peligros, especialmente dosis-respuesta, y evaluaciones de exposición para describir la naturaleza y magnitud del riesgo para la salud en una población dada. Una vez completada la caracterización del riesgo, los resultados junto con otra información se pueden utilizar para desarrollar prioridades, estrategias y programas para proteger a las poblaciones en riesgo (WHO, 2008).

2.5.1.3. Rutas de exposición a mercurio

USEPA (1992) indica que las personas pueden estar expuestas al mercurio elemental e inorgánico a través de la inhalación del aire ambiente durante las actividades ocupacionales y de las amalgamas dentales. Las exposiciones ocupacionales pueden ocurrir cuando el mercurio o los compuestos del mercurio se producen, se utilizan en procesos, o se incorporan en productos. Se han reportado exposiciones ocupacionales de plantas de cloro-álcali, minas de mercurio, minería de oro y plata a pequeña escala basada en mercurio, refinерías, fábricas de termómetro y clínicas dentales con malas prácticas de manipulación de mercurio. Las exposiciones al mercurio elemental o a las formas inorgánicas de mercurio también pueden ocurrir debido al uso de algunas cremas y jabones clarificadores de la piel, la presencia de mercurio en algunas medicinas tradicionales, el uso de mercurio en prácticas culturales y debido a varios derrames accidentales de mercurio en hogares, escuelas u otros lugares.

2.5.1.4. Efecto en la salud de las personas

De acuerdo a la Figura 5, todos los seres humanos estamos expuestos a algunos niveles bajos de mercurio. Los factores que determinan la ocurrencia y gravedad de los efectos adversos para la salud incluyen: la forma química del mercurio, la dosis, la edad o etapa de desarrollo de la persona expuesta (el feto es considerado como el más susceptible), la duración de la exposición, y la vía de exposición (inhalación, ingestión y contacto dérmico).

Los patrones dietéticos pueden aumentar la exposición a una población que consumen peces cuando están contaminados con mercurio. Los objetivos principales para la toxicidad del mercurio y los compuestos de mercurio son el sistema nervioso, los riñones y el sistema cardiovascular. Generalmente, se acepta que los sistemas de órganos en desarrollo (como el sistema nervioso fetal) son los más sensibles a los efectos tóxicos del mercurio.

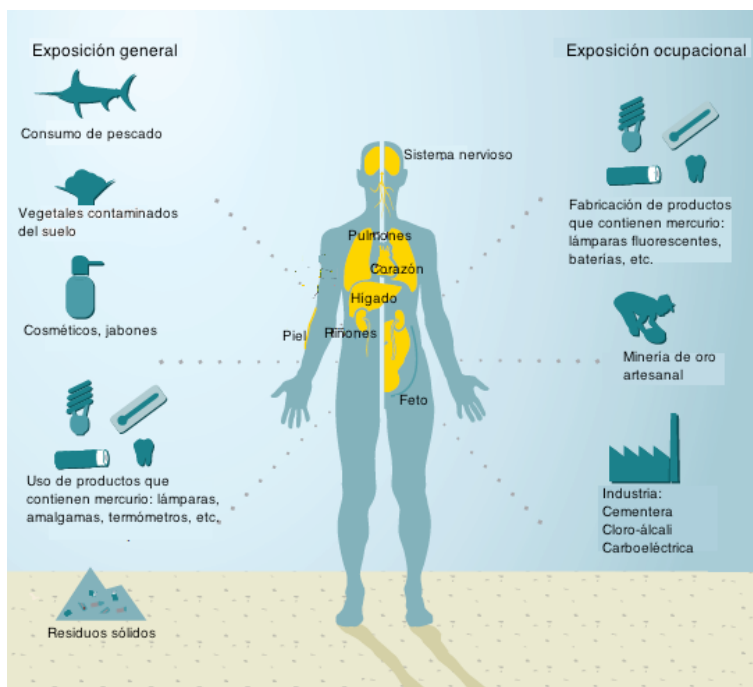


Figura 5. Exposición a mercurio de forma general y ocupacional y sus principales efectos en el organismo de acuerdo a WHO (2012).

Los niveles de mercurio cerebral fetal parecen ser más altos que en la sangre materna y el sistema nervioso central en desarrollo del feto, se considera actualmente como el principal sistema de preocupación, ya que demuestra la mayor sensibilidad. Otros sistemas que pueden ser afectados incluyen los sistemas respiratorio, gastrointestinal, hematológico, inmune y reproductivo. Los efectos sobre el sistema nervioso (especialmente el sistema nervioso en desarrollo) parecen ser el punto final toxicológico más sensible observado después de la exposición al mercurio elemental y al metilmercurio, mientras que el daño a los riñones es el punto final clave en la exposición a compuestos inorgánicos de mercurio (WHO, 2008).

2.5.1.5. Grupos susceptibles por mercurio

WHO (2008) y (2012) indican que hay dos subpoblaciones susceptibles las que son más sensibles a los efectos del mercurio y las que están expuestas a niveles más altos de mercurio. El feto, el recién nacido y los niños son especialmente susceptibles a la exposición al mercurio debido a la sensibilidad del sistema nervioso en desarrollo. Los individuos con enfermedades del hígado, del riñón, del sistema nervioso y del pulmón también corren mayor riesgo de sufrir los efectos tóxicos del mercurio.

La otra subpoblación que puede estar en mayor riesgo de toxicidad por mercurio es la que está expuesta a mayores niveles de metilmercurio debido al consumo de peces y mariscos. Además de los peces y mariscos, la exposición también puede ser significativa en las poblaciones que consumen carne (músculos y órganos) de mamíferos marinos (como focas y ballenas).

Otras poblaciones con potencial de exposición más alta que la media son los trabajadores con alta exposición ocupacional, y las personas que usan varios productos de consumo que contienen mercurio como algunas cremas y jabones de aclaramiento de la piel (WHO, 2008).

2.5.1.6. Niveles de referencia por mercurio

Con base en las evaluaciones de riesgos y otras consideraciones, varios países y organizaciones internacionales han establecido niveles de referencia para la ingesta diaria o semanal de metilmercurio o mercurio elemental. Los niveles de ingestión de referencia para las exposiciones al metilmercurio varían entre 0.7 y 2 μg por kilogramo de peso corporal por semana. También se han establecido niveles de referencia para proteger contra la inhalación de metales de mercurio y la exposición a ingestión de compuestos inorgánicos de mercurio (ATSDR, 2016).

US DHHS ha desarrollado una Dosis de Referencia (RfDs) para cloruro mercuríco de 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg-día}$, metilmercurio 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg-día}$, y una concentración de Referencia (RfC) para mercurio elemental de 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Una RfD o RfC es una estimación (con incertidumbre que abarca tal vez un orden de magnitud) de una exposición diaria a la población humana (incluyendo subgrupos sensibles) que probablemente no tenga un riesgo apreciable de efectos no cancerígenos durante la vida. No es un estimador directo del riesgo sino un punto de referencia para medir los efectos potenciales.

Los estudios realizados por US DHHS tuvieron como objetivo principal examinar e interpretar toda la información toxicológica disponible por contaminantes tóxicos y peligrosos para la salud de las personas, también se realizaron evaluaciones epidemiológicas sobre sustancias peligrosas para determinar los niveles de exposición humana significativa para la sustancia: corto, mediano y largo plazo asociados a la salud de las personas. En estos estudios también se evaluó la información sobre los efectos en la salud de cada sustancia que están en proceso de desarrollo para determinar los niveles de exposición que presentan un riesgo significativo para la salud humana.

2.6. Efectos del mercurio en la salud

2.6.1. Mercurio elemental, Hg^0

Los efectos sobre el sistema nervioso parecen ser el punto final toxicológico más sensible observado después de la exposición a Hg^0 . Se han observado trastornos neurológicos y del comportamiento en humanos tras la inhalación de vapor de Hg^0 . Los síntomas incluyen temblores, que inicialmente afectan las manos y a veces se extienden a otras partes del cuerpo, estos síntomas se caracterizan por irritabilidad, excitación, timidez excesiva, pérdida de confianza y nerviosismo; insomnio; cambios neuromusculares (como debilidad, atrofia muscular

o espasmos musculares); dolores de cabeza; polineuropatía (como parestesia, reflejos tendinosos hiperactivos, velocidades de conducción de los nervios sensoriales y motores ralentizados); y la pérdida de memoria y déficit de rendimiento en las pruebas de función cognitiva. A concentraciones más altas también se pueden observar efectos adversos en los riñones y la tiroides, disfunción pulmonar, cambios en la visión y sordera (ATSDR, 1999; USEPA, 1997; UNEP, 2003). La exposición a corto plazo a concentraciones elevadas de vapor de Hg^0 daña el revestimiento de la boca, irrita los pulmones, provoca opresión en el pecho, tos, náuseas, vómitos, diarrea y aumento de la presión arterial (ATSDR, 1999).

2.6.2. Mercurio inorgánico, Hg^{2+}

El daño a los riñones es el punto final clave en la exposición a compuestos inorgánicos de mercurio. El efecto adverso más sensible observado después de la exposición a Hg^{2+} es la inflamación del riñón. Varios estudios en animales han evaluado la posibilidad de que se produzca toxicidad en el desarrollo después de la exposición a diversas sales inorgánicas. Si bien la evidencia sugiere que los efectos del desarrollo pueden ocurrir, los estudios tenían limitaciones significativas. La ingestión accidental de cloruro de mercurio por los niños produjo efectos cardíacos: aumento de la frecuencia cardíaca y de la presión arterial (ATSDR, 1999; USEPA, 1997). El consumo o ingesta accidental de Hg inorgánico también puede causar daños considerables en el tracto digestivo y el riñón, incluso con la tasa de absorción limitada. Además, la exposición dérmica al mercurio iónico puede provocar efectos adversos en la piel como la dermatitis (ATSDR, 1999; MPP and NRDC, 2005).

2.6.3. Metilmercurio, MeHg

El objetivo crítico para la toxicidad del metilmercurio es el sistema nervioso, especialmente durante su etapa de desarrollo. La neurotoxicidad es el punto final más sensible. En los seres

humanos, los índices de neurotoxicidad incluyen déficit neuroconductual, pérdida neuronal, ataxia, trastornos visuales, alteración de la audición, parálisis y muerte (WHO and UNEP, 2008). Debido a que el conjugado metilmercurio pasa fácilmente tanto la barrera placentaria como la barrera hematoencefálica y el feto en desarrollo es especialmente sensible a los efectos tóxicos del metilmercurio, las exposiciones durante el embarazo son de mayor preocupación. Los hijos nacidos de mujeres expuestas a altos niveles de metilmercurio durante el embarazo han exhibido una variedad de anomalías neurológicas de desarrollo similares a la parálisis cerebral, entre ellas: retraso en el inicio de la marcha motora, retraso en la aparición del habla, alteración del tono muscular y reflejos tendinosos profundos resultados de las pruebas (ATSDR, 1999 y 2016; NRC, 2000; USEPA, 1992; WHO and UNEP, 2008).

2.6.4. Fracción respirable por mercurio, Hg^0

Un parámetro importante que hasta el momento ha empezado a cobrar gran interés y relevancia, a nivel internacional, es el concepto de fracción respirable, en este caso por mercurio. De acuerdo a Marshall et al. (2005) y Bennett et al. (2002), la fracción respirable indica la cantidad, que una persona o población, puede inhalar en relación a la concentración y emisión de un contaminante en particular. Considerando la ecuación (1) se puede determinar la fracción respirable por mercurio en sitios de interés, la fracción respirable se debe principalmente a la meteorología del lugar; es decir, la velocidad y dirección de viento, además de aspectos físicos de la fuente de emisión son factores importantes que se deben de tener en cuenta para el análisis de la fracción respirable por mercurio.

$$FR = \frac{\int_{población} \int_{tiempo} R(i, t) C(i, t)}{E} \quad (1)$$

Dónde:

FR : fracción respirable $\left(\frac{mg\ Hg}{Kg\ Hg}\right)$

R : volumen de aire limpio, $20 \frac{m^3}{persona\ día}$ que debe respirar una persona i en el tiempo t .

C : concentración del contaminante $\left(\frac{mg}{m^3}\right)$ al que está expuesta una persona i en el tiempo t .

E : emisión del contaminante (kg) proveniente de una fuente puntual.

2.6.5. Niveles de referencia para mercurio

En la Tabla 5 y 6 se presentan los límites máximos permitidos de diferentes instituciones internacionales para el mercurio total y elemental, respectivamente, desarrollados principalmente por la USEPA y WHO.

Tabla 5. Concentración de referencia para mercurio total.

Compuesto	Ambiente	Norma	Límite
Mercurio Total	Suelo	Ontario Soil Quality Criteria (Canadá)	10 ppm
		USEPA	23 ppm
		NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2000	23 ppm
	Cadena alimenticia	USEPA/FDA (pescado)	1 ppm
	Agua	USEPA-MCL	2 $\mu g/L$
		NOM-001-SEMARNAT-1996	0.01 $\mu g/L$
		WQC	0.044 $\mu g/L$
		WHO	1 $\mu g/L$
	Aire*	ACGIH	0.05 mg/m^3
		NIOSH	0.05 mg/m^3
		ARB	0.003 $\mu g/m^3$
OSHA		0.1 mg/m^3	

*Nota: la concentración de referencia a mercurio total en aire está vinculada a un tiempo de exposición de 8 horas en ambientes interiores.

Tabla 6. Concentración de referencia para mercurio elemental.

Compuesto	Ambiente	Norma	Límite mg/m ³
Mercurio elemental	Aire*	ACGIH-TWA	0.05
		NIOSH	0.05
		OSHA	0.1
		SUECIA-LLV	0.05
		ALEMANIA-MAK	0.1
		IDLH	28
		ARB	0.003 µg/m ³
		MEXICO-STPS	0.05

*Nota: la concentración de referencia a mercurio elemental en aire está vinculada a un tiempo de exposición de 8 horas en ambientes interiores.

2.7. Convenio de Minamata, Japón

El documento de Minamata se vincula sólo a mercurio en alusión al episodio de contaminación por mercurio que tuvo lugar en esa localidad de Japón. El texto fue adoptado en la ciudad de Kumamoto, Japón, del 10 al 11 de octubre de 2013. El convenio tiene más de 94 países firmantes siendo vigente, y nuestro país tiene la responsabilidad y el compromiso de reducir sus emisiones de mercurio a la atmósfera (UNEP 2015 y 2016).

2.7.1. El incidente de Minamata, Japón

De acuerdo a Hachiya (2006), se conoce como enfermedad de Minamata a un síndrome neurológico grave y permanente causado por envenenamiento con mercurio. Los síntomas incluyen ataxia, alteración sensorial en manos y pies, deterioro de los sentidos de la vista y el oído, debilidad y, en casos extremos, parálisis y muerte. La enfermedad de Minamata se denomina así porque en la ciudad de Minamata, Japón, fue el centro de manifestación de envenenamiento por metilmercurio en la década de los años 50s. En 1956, el año en que se detectaron los primeros casos, murieron 46 personas. Entre 1953 y 1965 se contabilizaron 111 víctimas y más de 400 casos con problemas neurológicos. Madres que no presentaban ningún síntoma dieron a luz niños gravemente afectados. En 1968, el gobierno japonés anunció

oficialmente que la causa de la enfermedad era la ingesta de peces y mariscos contaminados con mercurio, provocado por los vertidos de la empresa petroquímica Chisso. Se calcula que entre 1932 y 1968, año en que cambió el proceso industrial en Chisso por otro menos contaminante, se vertieron a la bahía 81 Mg de mercurio. Según información del Ministerio de Medio Ambiente de Japón, hasta al mes de mayo del 2013 el número total de pacientes certificados era de 2,977 de los cuales 646 seguían con vida. La empresa responsable de los vertidos continúa pagando grandes sumas de dinero en indemnizaciones, mientras que el gobierno de Japón sigue implementando medidas para mitigar las secuelas de esta contaminación, como subsidio continuo de gastos médicos a las víctimas, indemnización basada en un acuerdo para víctimas certificadas según normativa específica, etc.

Una de las principales acciones que llevaron a la creación de documento de acuerdo a la asociación mundial sobre el mercurio de la UNEP, incluye actualmente ocho áreas prioritarias que corresponden a las principales fuentes de mercurio (UNEP 2015 y 2016):

1. Reducción del uso de mercurio en la extracción de oro artesanal y en pequeña escala.
2. Control de mercurio emitido en la combustión del carbón.
3. Reducción de mercurio en el sector cloro-álcali.
4. Reducción de mercurio en productos.
5. Investigación del transporte atmosférico de mercurio y su destino en ecosistemas.
6. Gestión de residuos con mercurio.
7. Suministro y almacenamiento de mercurio.
8. Reducción del mercurio en la industria cementera.

El convenio de Minamata está organizado en 35 artículos y 5 anexos que abordan el ciclo de la vida del mercurio, desde su generación, comercialización, productos y procesos en los que se utiliza, hasta su destino final como residuo.

En el artículo 8 se trata del control, y cuando sea viable, la reducción de las emisiones de mercurio y compuestos de mercurio, mediante medidas encaminadas a controlar las emisiones procedentes de fuentes puntuales que entran en las categorías listadas en el anexo D (centrales eléctricas de carbón, calderas industriales de carbón, procesos de fundición y calcinación en la producción de metales no ferrosos, plantas de incineración de residuos y fábricas de cementos).

2.8. Mercurio elemental, Hg^0

2.8.1. Emisión de mercurio a la atmósfera

USEPA, US NADP, UNEP, y la WHO consideran que el mercurio en fase vapor (Hg^0), reactivo (Hg^{2+}) y partícula (Hg_p) son bioacumulables, persistentes y tóxicos en agua, suelo, aire y sedimentos (USEPA, 2015b; US NADP, 2015; UNEP, 2015 y WHO, 2012), asimismo el mercurio en fase vapor se encuentra en la lista de los 189 contaminantes tóxicos del aire (USEPA, 2015c). Galbreath and Zygarlicke (2000) han reportado que mediante la combustión del carbón mineral para la generación de electricidad se forman cantidades traza de mercurio en forma de partícula, reactivo y vapor. El contenido de mercurio en el carbón mineral es aproximadamente de 0.01 a 0.5 mg/kg, y es emitido a la atmósfera a una temperatura superior de los 150 °C (Hassett et al., 2002 y 2004; Heebink an Hassett, 2004 y 2005; Senior et al., 2000; Wang et al., 2010; Zhang and Wong, 2007).

El mercurio en fase vapor puede viajar cientos de kilómetros desde su fuente de emisión; es decir, este tipo de contaminante no sólo tiene un efecto a escala regional sino también global, la

vida media del mercurio en fase vapor es de aproximadamente de 0.5 a 2 años en la atmósfera debido a que tiene una baja solubilidad en agua, haciéndolo mucho más persistente en la atmósfera (Schroeder and Munthe, 1998).

El mercurio en forma de partícula cae cerca de la fuente de emisión en donde el mercurio reactivo es oxidado y reducido a otras especies de mercurio. El efecto ambiental de mercurio en forma de partícula y reactivo es a escala local y regional, su vida media en la atmósfera es de días o semanas debido a que tienen una mayor reactividad y solubilidad en agua que el mercurio en fase vapor (Pavlish et al., 2003), causando una rápido depósito seco y húmedo en suelo, agua y sedimentos (Schroeder and Munthe, 1998).

Zhang et al. (2008) demostró que el mercurio en forma de partícula y reactivo puede ser retenido a través de los sistemas de control utilizados en las termoeléctricas que utilizan carbón como combustible para la generación de electricidad: precipitadores electrostáticos, procesos de desulfuración, y cuarto de filtros; sin embargo, Wang et al. (2010) recomienda la combinación de sistemas de control (precipitador electrostático y cuarto de filtros) para reducir las emisiones de mercurio en un 73 % comparado con un 24 % si sólo se usa como sistema de control al precipitador electrostático.

Las emisiones de mercurio de cualquier carboeléctrica dependen de los sistemas de control que se utilicen para reducir esas emisiones, y a nivel internacional el uso de precipitadores electrostáticos acompañado con cuarto de filtros es el sistema más utilizado para reducir al máximo las emisiones de mercurio a la atmósfera. El proceso de desulfuración puede ser utilizado también como sistema de control, pero no es recomendable usarlo en países en desarrollo o que tengan una economía en transición (Pirrone et al., 2001 y 2010). Durante la combustión del carbón mineral, el 90 % corresponde a la emisión del mercurio en fase vapor

(Yudovich and Ketris, 2005a). El lavado del carbón mineral previo a su combustión no es considerado como un sistema de control de emisiones, pero es una buena actividad para ayudar a remover el azufre y cenizas (UNEP, 2013).

Los niveles normales de mercurio en la atmósfera (concentración de fondo) de mercurio en fase vapor y reactivo son de 2 a 5 ng/m³ y de 0.09 a 0.19 ng/m³, respectivamente (Selgneur et al., 1994). La concentración de mercurio en fase vapor en Europa y América del Norte son de 3 y 2 ng/m³, respectivamente; mientras que en el hemisferio sur es de aproximadamente 1.3 ng/m³ (Yudovich and Ketris, 2005a y 2005b). La concentración de metilmercurio en la atmósfera es de 0.005 a 1.3 ng/m³ (Carpi, 1997).

Las emisiones de mercurio a futuro respecto a fuentes antropogénicas se encuentran de -4 a 96 % para el año de 2050, dependiendo de la tecnología que se utilice para las emisiones de mercurio durante los próximos años y décadas (Streets et al. 2009). Pacyna et al. (2010) ha reportado que mediante la combustión de combustibles fósiles existe un 45% de aporte de la actividad humana respecto al total de mercurio emitido a la atmósfera.

Cabe señalar que US NADP es una de las redes más grandes en América del Norte y a nivel internacional que ha estudiado desde 1978 el depósito atmosférico, tendencia de lluvia ácida, así como el amonio y mercurio, para ello, tiene dos redes que se encargan del estudio de mercurio atmosférico y su depósito: Atmospheric Mercury Network y Mercury Deposition Network (NADP, 2015).

2.8.2. Sistema de control de emisiones para mercurio elemental, Hg⁰

De acuerdo USEPA (1997, 2005 y 2005a), las medidas de control de las emisiones para las calderas de carbón incluyen controles basados en el diseño del quemador y prácticas operacionales dirigidas principalmente a los dispositivos de control de NOx y de partículas, y de

control de contaminación del aire diseñados para gases ácidos. Las medidas que tienen más probabilidades de afectar al control del mercurio son los sistemas de control adicionales diseñados tanto para partículas como para el control del gas ácido. Los principales tipos de dispositivos de control de partículas utilizados para la combustión del carbón incluyen ciclones múltiples, precipitadores electrostáticos, filtros de tela (bolsas) y depuradores húmedos, mientras que los sistemas de desulfuración de gases de combustión húmedos y secos (FGD) se utilizan para dióxido de azufre (SO₂). También se obtiene una cierta cantidad de control de partículas a partir de la sedimentación de cenizas en tolvas de polvo de calderas / calentadores de aire / economizadores, pero estos mecanismos no reducirán las emisiones de mercurio.

Los precipitadores electrostáticos (ESP) son los dispositivos de control de alta eficiencia más comunes utilizados en las unidades de carbón pulverizado y de ciclón. Se han medido eficiencias de retención de partículas del 99.9 % con ESP. Los filtros de tela a nivel industrial son un sistema de control de emisiones para el control de partículas y como mecanismo de recolección en sistemas FGD, logrando generalmente un control de partículas de aproximadamente 99.8 %. Los depuradores húmedos también se utilizan para controlar las emisiones de partículas, aunque su uso principal es controlar las emisiones de óxidos de azufre. Debido a que, a diferencia de los otros dispositivos de control de partículas, los depuradores húmedos reducen la temperatura de la corriente de gas, pueden ser más eficaces que los otros controles en la eliminación de partículas condensables, como el mercurio. Los otros dispositivos de control de partículas requerirían algún tipo de control de gas ácido, tal como un secador por aspersión (USEPA, 1997 y 2002).

Los colectores mecánicos, generalmente ciclones múltiples, son el principal medio de control en muchos casos; sin embargo, estos sistemas son relativamente ineficientes para

partículas finas y no es probable que proporcionen un control medible de las emisiones de mercurio, que están principalmente en el vapor y las fracciones de partículas finas del escape.

2.8.3. Estimación de la emisión de mercurio a la atmósfera

Actualmente, se tiene información internacional referente al factor de emisión para mercurio, el cual es un parámetro que permite conocer la emisión de mercurio proveniente de carboeléctricas. En el documento oficial de la USEPA: *Compilation of Air Pollutant Emission Factors (AP-42) Volume I, Fifth Edition, Chapter I External Combustion Sources, Section 1.1. Bituminous and Subbituminous Coal Combustion*, así como el documento USEPA *Locating and estimating air emissions from sources of mercury and mercury compounds* del año de 1997, indican la información requerida para el cálculo de la emisión, en este caso por mercurio.

En el documento US AP-42 se indican los factores de emisión para mercurio cuando existe o no un sistema de control para ese contaminante. La expresión general para el cálculo de la emisión de algún contaminante en particular se muestra en la ecuación (2). Considerando un sistema de control de emisión de contaminantes atmosféricos, el factor de emisión correspondiente a mercurio es 8.3×10^{-5} lb/ton; en caso de no existir sistema de control, el factor de emisión es $16 \text{ lb}/10^{12} \text{ BTU}$, el cual corresponde a un pulverizador de carbón como sistema de combustión. Cabe señalar, que el factor de emisión, cuando existe un sistema de control, es el mismo; es decir, este factor de emisión es para todos los sistemas de control, pero no todos los sistemas de control retienen la misma cantidad de mercurio.

$$E = (A)(fe) \left(\frac{1 - \eta}{100} \right) \quad (2)$$

Dónde:

E : Emisión $\left(\frac{\text{masa contaminante}}{\text{tiempo}} \right)$

η : Eficiencia del sistema de control

fe : Factor de emisión $\left(\frac{\text{masa contaminante}}{\text{masa combustible}}\right)$

A : Actividad industrial $\left(\frac{\text{masa combustible}}{\text{tiempo}}\right)$

En el documento USEPA *Locating and estimating air emissions from sources of mercury and mercury compounds* del año de 1997, se establece la ecuación (3) para calcular la emisión de mercurio, de acuerdo a otros parámetros, indicando el lavado de carbón mineral previo a su combustión, el factor de emisión modificado de acuerdo al sistema de control de emisiones y el contenido de mercurio en el carbón.

$$E = [Hg](A)(\phi)(FEM) \quad (3)$$

Donde

E : emisión $\left(\frac{\text{masa contaminante}}{\text{tiempo}}\right)$

$[Hg]$: contenido de mercurio en el carbón $\left(\frac{\text{masa contaminante}}{\text{masa combustible}}\right)$

A : actividad industrial $\left(\frac{\text{masa combustible}}{\text{tiempo}}\right)$

ϕ : lavado del carbón previo a su combustión, %

FEM : factor de emisión modificado de acuerdo a la USEPA

Los $FEMs$ se calcularon a partir de los datos de las pruebas de emisión dividiendo la cantidad de mercurio que sale de la caldera o dispositivo de control por la cantidad de mercurio que entra en la caldera. La estimación de la emisión en la caldera se calculó multiplicando la entrada de mercurio calculada por el FEM apropiado para cada dispositivo de configuración y control de la caldera. Los $FEMs$ para las diversas configuraciones y dispositivos de control de la caldera se presentan en la Tabla 7 correspondiente al Informe del Congreso sobre Mercurio de la USEPA.

Tabla 7. Factores de emisión modificados (FEMs) de acuerdo a la USEPA (1997).

Sistema de control o tipo de quemador	FEMs
Filtros de tela	0.626
Absorbedor de secado por pulverización (incluye filtro de tela)	0.701
Precipitador electrostático (lado frío)	0.684
Precipitador electrostático (lado caliente)	1.000
Precipitador electrostático (quemador de combustóleo)	0.315
Depurador de partículas	0.957
Depurador de desulfuración de gas fluidizado	0.715
Depurador de lecho fluidizado circulante	1.000
Quemador ciclónico sin control de NOx (fondo húmedo a carbón)	0.856
Quemador frontal sin control de NOx (fondo seco a carbón)	0.706
Quemador frontal sin control de NOx (fondo seco a gas)	1.000
Quemador tangencial sin control de NOx (previo a ESP lado caliente a base de carbón)	1.000
Quemador tangencial con control de NOx (previo a ESP lado caliente a base de carbón)	0.748
Quemador frontal sin control de NOx (fondo seco a base de combustóleo)	1.000
Quemador frontal con control de NOx (fondo seco a base de combustóleo)	1.000
Quemador opuesto sin control de NOx (fondo seco a base de combustóleo)	0.040
Quemador tangencial sin control de NOx (fondo seco a base de combustóleo)	1.000
Quemador tangencial con control de NOx (fondo seco a base de combustóleo)	1.000
Quemador opuesto con control de NOx (fondo seco a base de carbón)	0.812
Quemador frontal sin control de NOx (fondo húmedo a base de carbón)	0.918
Quemador tangencial sin control de NOx (fondo seco a base de carbón)	1.000
Quemador tangencial con control de NOx (fondo seco a base de carbón)	0.625
Quemador vertical con control de NOx (fondo seco base de carbón)	0.785

2.9. Medición de mercurio en el ambiente y su depósito atmosférico

De acuerdo a US NADP (2016) y AMNet el mercurio se emite por la generación de electricidad cuando se utiliza carbón mineral como combustible, esa emisión de mercurio contiene tres formas en la atmósfera: en fase vapor, reactivo y partícula; asimismo la emisión de mercurio puede provenir de otras fuentes de emisión (minera, química, eléctrica, cementera, cloro-álcali, producción de metales no ferrosos, etc.) y puede ser acumulada en una determinada región dependiendo de su topografía. Una vez que el mercurio se encuentra en la atmósfera se deposita en forma de partícula en cuerpos de agua, suelo y sedimentos mediante la precipitación y por gravedad como se observa en la Figura 6.

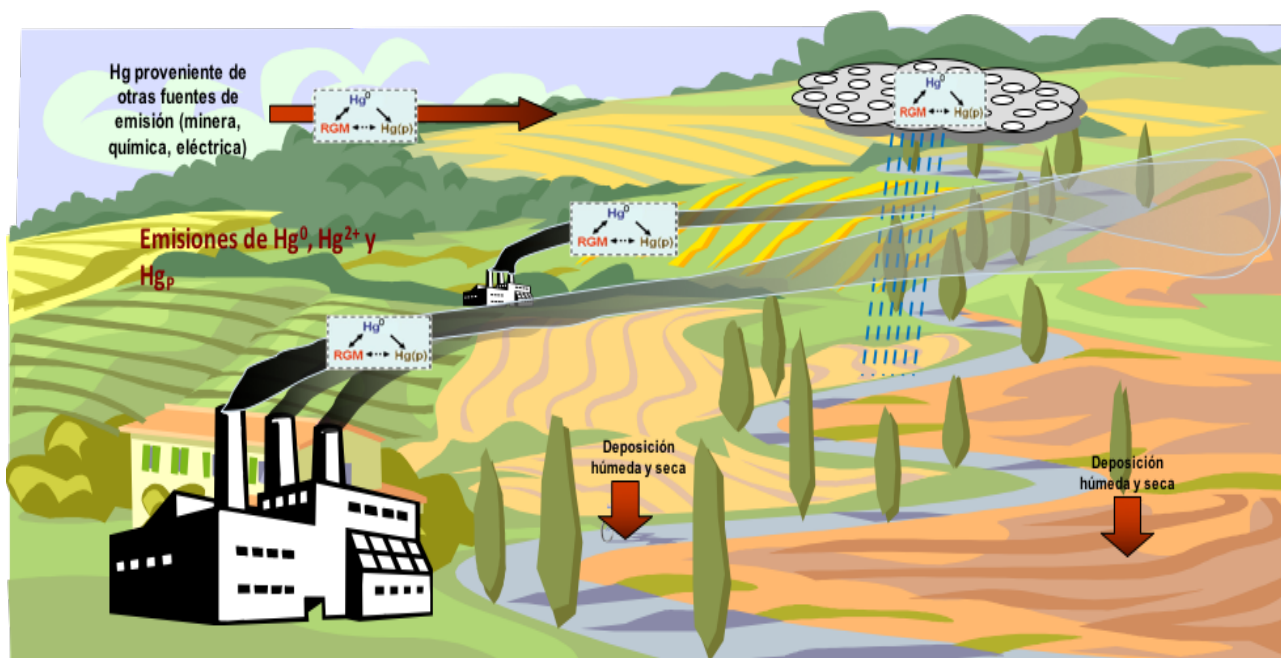


Figura 6. Emisión de mercurio en fase vapor, reactivo y partícula, así como su depósito atmosférico proveniente de diferentes fuentes de emisión.

Entendiendo lo tóxico y persistente que es el mercurio en sus diversas formas en la atmósfera es necesario medir su concentración tanto en aire, suelo, agua y sedimentos para proponer niveles de referencia que indiquen un efecto adverso para esos compartimientos ambientales.

Una forma de medir el mercurio elemental (gaseoso) en el ambiente es de acuerdo a la tecnología de Tekran Company Canada (Figura 7), la cual se basa en el principio de detección de mercurio por fluorescencia atómica empleando vapor frío. En la primera etapa, el aire del ambiente entra al equipo Tekran, dentro del equipo está una amalgama de oro, a la cual se adhieren los compuestos que contienen mercurio a temperatura ambiente del aire que entra al equipo.

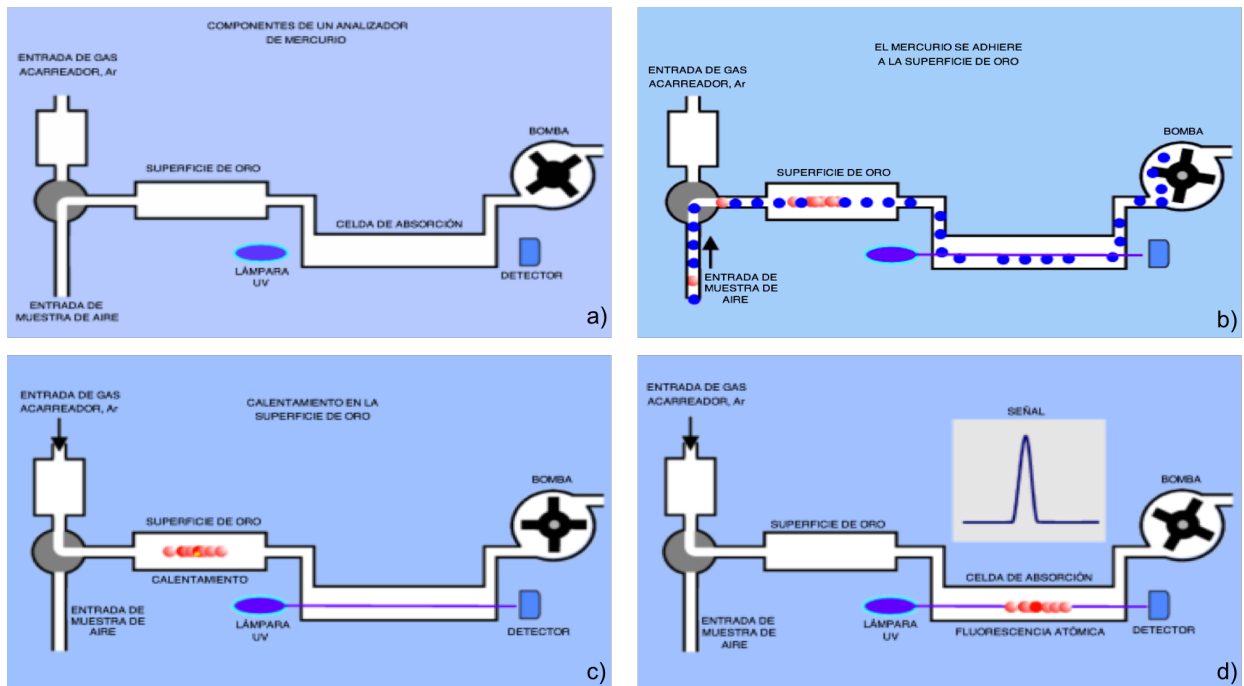


Figura 7. Medición de mercurio en el ambiente de acuerdo a la tecnología Tekran Company Canadá. a) componentes principales, b) compuestos de mercurio se adhieren, c) calentamiento de la superficie de oro, y d) detección de mercurio.

Una vez que termina el tiempo de entrada de aire al equipo, la amalgama de oro se calienta a una temperatura aproximada de 400 °C, haciendo que las partículas de mercurio se encuentren en fase vapor y utilizando gas Argón como acarreador, el mercurio en fase vapor se dirige al detector, y la señal del equipo es directamente proporcional a la concentración de mercurio que se encuentra en el ambiente.

US NADP/MDN es la única red que proporciona un registro a largo plazo de la concentración total de mercurio (Hg_T) y su depósito húmedo en Estados Unidos y Canadá. El equipo utilizado para conservar la muestra de mercurio es mostrado en la Figura 8.

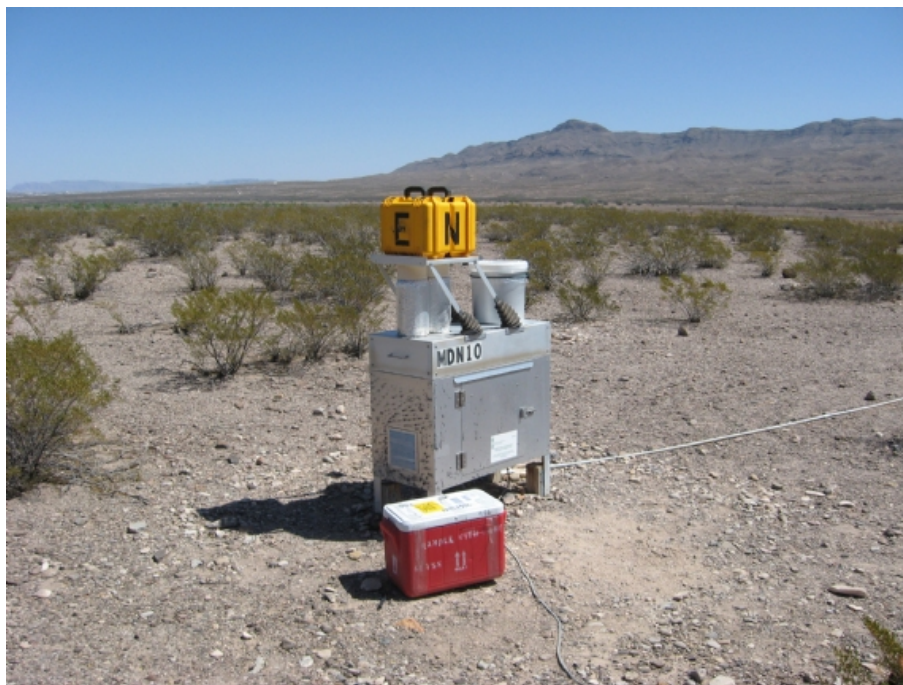


Figura 8. Equipo para el muestreo del depósito húmedo para mercurio utilizado en la red US NADP/MDN, estación ID NM 10, Caballo/Sierra, Nuevo México. Ubicación: latitud 33.0625 y longitud -107.2917.

El tren de muestreo de mercurio consiste en un embudo de vidrio de borosilicato de aproximadamente 128mm de diámetro, un tubo capilar de 3mm de diámetro y una botella de vidrio de borosilicato de 2 litros. Los frascos de muestra contienen 20 ml de ácido clorhídrico diluido (0.12 M) como conservante para prevenir la acción microbiana (US NADP, 2016).

Cada sitio está equipado con un sensor de lluvia, el cual proporciona un registro continuo de cantidades de lluvia. El pluviómetro también monitorea el equipo de precipitación, registrando si el equipo estaba debidamente abierto durante períodos húmedos y cerrado durante época de seca.

El análisis de la detección de mercurio en el laboratorio de la US NADP/MDN es a través de la USEPA referente al método 1669 y 1631. De acuerdo a esos métodos de referencia, el mercurio se concentra y se enfoca mediante la amalgamación de doble trampa de oro, y se

analiza por fluorescencia atómica en presencia de vapor frío. La cuantificación es por altura de pico. Los valores en blanco medios se determinan para cada ensayo analítico y se restan del total para determinar las concentraciones de mercurio de la muestra.

2.10. Aplicación de modelos de calidad del aire para identificar el transporte por mercurio

Los modelos de calidad del aire son herramientas útiles para examinar los impactos de las regulaciones o políticas de calidad del aire. Existen muchos tipos de modelos de calidad del aire y cada tipo tiene ventajas y desventajas para evaluar los impactos de la calidad del aire de las fuentes de emisión.

Numerosos modelos han sido desarrollados por agencias gubernamentales y empresas privadas para modelar las emisiones elementales, divalentes y de metilmercurio en el ambiente: destino, transporte y depósito en medios acuáticos y terrestres, absorción por plantas y animales, biotransformaciones; y las exposiciones de múltiples vías de los seres humanos y los receptores ecológicos. La mayoría de estos modelos son complejos, intensivos en datos, específicos del sitio y, a menudo, requieren muchos recursos (como tiempo, dinero, requisitos de computadora y experiencia). Si los recursos son limitados, los evaluadores de riesgo tal vez deseen considerar el uso de análisis menos refinados.

Los datos se utilizan para describir los escenarios de caracterización del sitio y como insumos para el modelo de destino y transporte, las evaluaciones de la exposición humana y los análisis de riesgo. Algunos datos son específicos del sitio (como datos de uso de la tierra, distribución de las cuencas hidrográficas y de los cuerpos de agua, zona del suelo, tipo y ubicación del receptor humano), algunos son regionales (meteorológicos, superficiales y acuíferos) y otros son nacionales (como los niveles de referencia, los factores de exposición

humana, las características de la unidad de gestión de residuos, los datos de la cadena alimentaria de la granja y los alimentos acuáticos). Los datos del censo nacional son útiles para caracterizar y localizar poblaciones. Además, se fijan datos químicos específicos (es decir, propiedades químicas tales como peso molecular, presión de vapor, bioabsorción y factores de bioacumulación). Estos datos químicos específicos identificados por WHO, la USEPA y otras organizaciones son apropiados para que todos los organismos gubernamentales los utilicen (para más información, véase IPCS, 2003; US EPA, 2016, 2016a, 2016b; ATSDR, 1999 y 2016).

Actualmente, el uso de modelos Eulerianos se ha aplicado para identificar el transporte, concentración e interacción del mercurio en fase vapor con otras especies de la atmósfera a escala regional y global (Bergan et al., 1999; Xu et al., 2000; Lee et al., 2001; Peterson et al., 2001; Seigneur et al., 2001). Bieser et al. (2014), Cohen et al. (2016), Dastoor et al. (2015), De Simone et al. (2014), Gencarelli et al. (2014), Jung et al. (2009), Selin et al. (2008), and Travnikov and Iiyin (2009) han aplicado modelos de calidad del aire a escala local y global para determinar la concentración de Hg^0 , Hg^{2+} y Hg_p . Adicionalmente, estos modelos de calidad del aire tienen una formulación compleja para brindar una mejor comprensión de los fenómenos que ocurren en la naturaleza.

Ryaboshapko et al. (2002) ha comparado los procesos químicos asociados por mercurio en fase vapor considerando cinco modelos fotoquímicos: GKSS, CMAQ, AER/EPRI-Hg, MSC-E y el modelo IVL; de estos cinco modelos fotoquímicos para mercurio, CMAQ es el más usado para el estudio de la interacción del mercurio en fase vapor con otras especies de la atmósfera, y estos cinco modelos difieren en la solubilidad, oxidación, absorción y adsorción por mercurio debido al mecanismo de reacción para cada modelo.

Ryaboshapko et al. (2007) menciona que el uso y la aplicación de modelos de calidad del aire y fotoquímicos son una buena herramienta para predecir la interacción del mercurio en fase vapor y acuoso con otras especies de la atmósfera a escala regional, continental y global: modelos Eulerianos (ADOM, CAMx, CMAQ-Hg, CMAQ, CTM-Hg, MSCE-HM, MSCE-HM-Hem, GEOS-Chem, ECHMERIT, MOZART, Dehm, y GLEMOS) y Lagrangianos (HYSPLIT y MTCR-Hg). En el estudio de Zysk et al. (2015) se describe la importancia del ciclo biogeoquímico del mercurio en la atmósfera porque de esta manera es como un modelo fotoquímico debe funcionar asumiendo la interacción de mercurio es fase gas, acuoso, equilibrio líquido/gas considerando su velocidad de reacción con otras especies de la atmósfera.

Los principales datos de entrada utilizados para llevar a cabo estos modelos incluyen, entre otros: las estimaciones de las emisiones de mercurio, preferiblemente para cada forma de mercurio emitido (mercurio gaseoso elemental, gaseoso divalente o mercurio unido a partículas); altura de liberación de la chimenea y velocidad de salida de los gases; temperatura del gas de la chimenea; ubicación de las instalaciones (como longitud y latitud); Datos meteorológicos, incluyendo precipitación (cantidad y tiempo de lluvia, nieve, aguanieve, etc.), dirección y velocidades del viento, etc.; y la información del terreno (plana, compleja, etc.).

USEPA (2016b) ha aprobado la aplicación de varios modelos de calidad del aire: dispersión: (AERMOD, CALPUFF, BLP, CALINE3, CTDMPLUS, and OCD) y fotoquímicos (CMAQ, CAMx, REMSAD, and UAM-V); para el estudio de meteorología, la USEPA ha aprobado el uso del modelo MM5 y WRF.

2.11. Mercurio en México

2.11.1 Estudios sobre mercurio en México

En nuestro país hay pocos estudios realizados sobre Hg^0 , Hg^{2+} y Hg_p debido a que no hay una norma oficial mexicana (NOM) o un nivel de referencia que indique los efectos de mercurio en la salud de las personas y ecosistemas.

De la Rosa et al. (2004) informaron que la concentración de Hg^0 en cuatro sitios de monitoreo –un área urbana de la Ciudad de México; una zona rural en Huejutla, Hidalgo; en la costa del Pacífico en Puerto Ángel, Oaxaca; y una zona minera en la ciudad de Zacatecas– fueron de 9.81, 1.32, 1.46 y 71.86 ng/m^3 , respectivamente. De la Rosa concluyó que las mediciones en Ciudad de México y en el área minera de la Ciudad de Zacatecas fueron más altas que las reportadas en estudios que utilizaron la misma instrumentación en ubicaciones en Europa, Norteamérica y las regiones polares.

Anne Hansen and David Gay (2013) obtuvieron concentraciones de Hg proveniente del depósito húmedo en dos sitios de muestreo en México: 8.2 ng/L en Huejutla, Hidalgo, y 7.9 ng/L en Puerto Angel, Oaxaca, aplicando las metodologías de US NADP (NADP, 2016) para esta actividad. Esos resultados indican que fueron mucho más bajos que los observados en los sitios de la Red de Depósito de Mercurio de la Costa del Golfo de los Estados Unidos (Prestbo and Gay, 2009).

Mugica et al. (2003) realizaron un estudio en México sobre la identificación de mercurio y metales pesados en cenizas provenientes de procesos de combustión e incineración, en el que se evaluaron distintos métodos de oxidación para la digestión ácida de cenizas seguidos del análisis por espectrometría de emisión de plasma analizando mercurio, cadmio, cromo, cobre, níquel, plomo y vanadio en las cenizas de combustión del carbón mineral y combustóleo, así como en

cenizas de incineración de residuos municipales, biológico-infeccioso y de lodos de plantas de tratamiento. Los resultados obtenidos por Mugica et al. (2003) indican que el contenido de carbón mineral fue de 0.333 mg/kg, el cual, comparado con el contenido de mercurio de los carbones de China, están en el mismo intervalo, mientras que el carbón mineral de Estados Unidos tiene un contenido de mercurio muy bajo comparado con los resultados de Mugica et al. (2003), debido a que en cada región el carbón mineral extraído es diferente en su composición natural.

Otros estudios que se han realizado para México son la Evaluación de los suministros de mercurio primario y secundario (CEC, 2013a), Informe final del Plan de Acción Regional de América de Norte sobre Mercurio (CEC, 2013b), Informe resumido sobre el contenido de mercurio en tejido de peces de México (CEC, 2013c), Estudio trinacional de biomonitorio (CEC, 2011a), el estudio de Martínez et al. (2013) sobre mercurio total en ecosistemas regiones mineras en México; además del estudio realizado por Gavilán et al. (2008) referente a la especiación de mercurio en suelos contaminados producto de la actividad minera en México.

Uno de los estudios más recientes sobre el estudio de las emisiones de mercurio proveniente de las carboeléctricas en México es el que realizaron Sosa et. al (2016), en ese estudio se determinó la emisión de mercurio y la tasa de emisión de este contaminante utilizando factores de emisión y el contenido de mercurio (para México, estados Unidos y Australia) considerando datos mensuales de consumo de carbón para las tres carboeléctricas de nuestro país, proporcionados directamente por la industria. Los resultados obtenidos de ese estudio indican que, dependiendo de la metodología empleada para el cálculo de la emisión se obtienen valores que quizá no sean similares cuando se utiliza otro tipo de metodología, debido a que el contenido de mercurio en el carbón es diferente cuando se utilizan factores de emisión, por ello, es

necesario analizar el combustible y que en nuestro país se inicie con la generación de factores de emisión para sus carboeléctricas.

2.11.2. Generación de electricidad en México

De acuerdo a los datos disponibles de la SENER (SENER, 2015) sobre la generación de electricidad en México desde 2010 a 2014 respecto al tipo de industria se muestra en la Figura 9, en la cual se observa que la hidroeléctrica, termoeléctrica y de ciclo combinado son las que generan mayor cantidad de energía, y de este bloque la termoeléctrica es la que genera mayor cantidad de energía eléctrica. Anualmente, la generación de energía debido a termoeléctricas es de 53,089GW-hr, ciclo combinado 37,784GW-hr e hidroeléctricas con 32,824GW-hr; mientras que las carboeléctricas generan aproximadamente 20,000GW-hr. Anualmente, la generación de electricidad en México es de aproximadamente 21,000GW-hr considerando todos los tipos de industria.

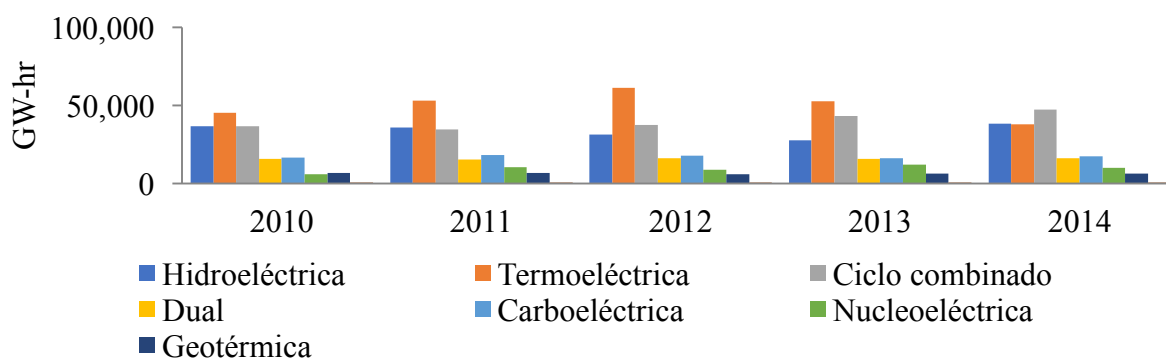


Figura 9. Generación de electricidad en México desde 2010 a 2014 considerando el tipo de industria.

Aproximadamente, el 70% de generación de energía en México es debido a hidroeléctricas con un 19 %, termoeléctricas con el 31 % y de ciclo combinado con un 22 %; mientras que las duales representan el 9 % de generación de energía, las carboeléctricas el 10 %, y finalmente, las nucleoeléctricas representan el 5 % y las geotérmicas el 4 %, la información detallada arriba se puede observar en la Figura 10.

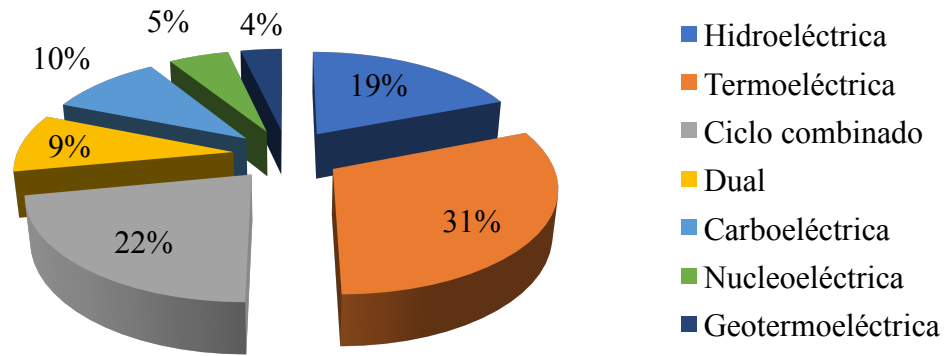


Figura 10. Aporte de la generación de electricidad en México desde 2010 a 2014 respecto al tipo de industria.

En la Figura 11 se muestra la variabilidad temporal del consumo de combustible y la generación de electricidad en México desde 2005 a 2014 a base de carbón mineral. Se puede notar que a partir de 2008 el consumo de carbón tiende a aumentar hasta 2014 manteniéndose cerca de los 15,000 millones de Mg; mientras que el comportamiento de la generación de electricidad fue disminuyendo desde 2005 hasta 2010, indicando que en este año y 2013 tuvieron los valores más bajos de generación de 16,485 y 16,044GW-hr, respectivamente, indicando que el uso de las carboeléctricas instaladas en México se usaron en menor frecuencia, y se puede observar que el comportamiento de la generación es intermitente debido a que algunas unidades de generación eléctrica estuvieron fuera de servicio de cada carboeléctrica.

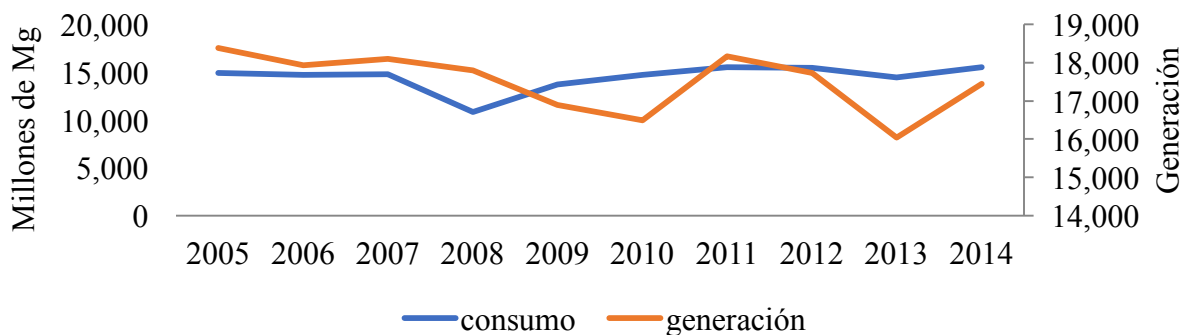


Figura 11. Variabilidad temporal del consumo de combustible y la generación de energía en México a base de carbón mineral.

2.11.3. Emisión de mercurio en México

En nuestro país están instaladas tres carboeléctricas, dos en la parte norte del territorio nacional y una en la parte sur, en la costa del Pacífico. En la Figura 12 se muestra en donde están ubicadas las carboeléctricas: en el estado de Coahuila están ubicadas dos carboeléctricas Carbón I y Carbón II, las cuáles utilizan el 90 % de carbón nacional y el 10 % es importado, principalmente de Estados Unidos. En la costa del Pacífico sur, en el estado de Guerrero está instalada la carboeléctrica más grande a nivel Latino-América conocida como la CETEPEC, la literatura indica que esta industria es dual; es decir, funciona a base de carbón y diésel, pero todos los datos de consumo de combustible proporcionados por la administración de la CETEPEC son a base de carbón mineral 100% importado de Estados Unidos, principalmente. Nuestro país también importa carbón mineral proveniente de Australia, Canadá, Sud-África y Colombia en menor cantidad.



Figura 12. Ubicación de las tres carboeléctricas instaladas en México para la generación de electricidad.

En la Tabla 8 se muestran algunos datos técnicos para cada carboeléctrica indicando su capacidad de generación, unidades de generación, sistema de control de emisiones, factor de planta y generación de energía. Mediante la Tabla 8 se puede notar que el factor de planta de Carbón I es del 88 % siendo mayor al de Carbón II y CETEPEC debido a que anualmente dicha industria genera aproximadamente 9,200GW-hr, el cual es un valor cercano a su generación si la industria trabajará los 365 días del año. La generación real es considerada desde que las carboeléctricas iniciaron sus operaciones hasta las actuales.

En nuestro país hay pocos estudios relacionados con la emisión de mercurio debido a la generación de energía a base de carbón mineral, en la Tabla 9 se presentan los resultados obtenidos por Sosa et al. (2016) referente a la emisión de mercurio producto de las tres carboeléctricas instaladas en nuestro país correspondiente al año de 2012 y 2013, utilizando datos de consumo de combustible reales por mes y por unidad de generación eléctrica, proporcionados directamente por la administración de cada carboeléctrica, considerando el contenido de mercurio en el carbón de 0.105 mg/kg de acuerdo a la metodología de la USEPA (1997). Referente a la Tabla 9, en el año de 2012 hubo mayor emisión de mercurio que en 2013, esta variación depende de los días de funcionamiento de las unidades de generación de energía, así como su capacidad de carga; asimismo en 2012 hubo mayor generación de energía aproximadamente el 7 % más que en 2013. Otro aspecto importante a considerar es el factor de planta, en este caso, Carbón I tuvo en 2012 y 2013 un factor de planta de 86 y 77 %, respectivamente, siendo mayor a Carbón II y CETEPEC. Finalmente, podemos notar que el factor de planta es menor en 2013 que en 2012.

En la Tabla 10 se muestran los estudios que se han realizado en nuestro país desde 2009 a 2013. En el año de 2004 se presentó la mayor emisión de mercurio, posteriormente dicha

emisión fue disminuyendo. Se puede notar que desde el año de 2011 no hay estudios sobre la emisión de mercurio y los datos utilizados de ese año corresponden a 2005. Considerando lo importante que es actualmente contribuir con el estudio de emisiones de mercurio a la atmósfera, así como tener en cuenta la persistencia y toxicidad de esta especie, Sosa et al. (2016) realizaron el estudio de emisiones de mercurio de las tres carboeléctricas instaladas en México considerando consumos de combustible reales por mes y por unidad de generación eléctrica para los años de 2012 y 2013.

Tabla 8. Datos técnicos de cada carboeléctrica instalada en México.

Carboeléctrica	Ubicación	Unidades de generación	Capacidad instalada, MW	Generación, GW-hr	Generación real promedio, GW-hr	Factor de planta, %	Sistema de control de emisiones
Carbón I	Coahuila	4x300MW	1,200	10,512	9,200	88	Precipitadores electrostáticos
Carbón II	Coahuila	4x350MW	1,400	12,264	10,300	84	
CETEPEC	Guerrero	6x350MW 1x678MW	2,778	24,335	18,000	74	

Tabla 9. Emisión de mercurio correspondiente al año de 2012 y 2013 obtenido por Sosa et al. (2014), utilizando el contenido de mercurio en el carbón, USEPA (1997).

Carboeléctrica	Generación, GW-hr	Generación real promedio, GW-hr, 2012	Generación real promedio, GW-hr, 2013	Factor de planta, %		Emisión Hg 2012, kg/año	Emisión Hg 2013, kg/año
				2012	2013		
Carbón I	10,512	9,019	8,106	86	77	566	505
Carbón II	12,264	8,706	7,939	71	65	515	472
CETEPEC	24,335	16,234	15,584	67	64	665	659
Total	47,111	33,959	31,629	-	-	1,746	1,636

Tabla 10. Estudio de emisiones de mercurio a la atmósfera debido a la generación de energía a base de carbón mineral.

Datos de estudio	Publicación	Año de publicación	Emisión, Mg/año	Metodología	Referencia
1999	Preliminary Atmospheric Emissions Inventory of Mercury in Mexico	2001	0.79	USEPA/ AP-42	Acosta y Asociados, 2001.
2001	Estimating air pollution emissions from fossil fuel use in the electricity sector in Mexico	2004	0.97	USEPA/ AP-42	Vijay et al., 2004.
2002			1.02		
2004	“Informe Final-Inventario Nacional de Liberaciones de Mercurio-México 2004”	2008	2.96	USEPA/ AP-42	Larralde, 2004.
2005	North American Power Plant Air Emissions	2011	1.99	USEPA/ AP-42	CEC., 2011.
2012	Estimations of mercury emissions in Mexico: Case: coal-fired power plants	2014	1.75	USEPA, 1997	Sosa et al., 2016.
2013			1.64	USEPA, 1997	

2.11.4. Información técnica de las carboeléctricas instaladas en México

Un aspecto importante y relevante es conocer a detalle la información técnica sobre las carboeléctricas instaladas en México para la generación de electricidad, en este sentido, a nivel internacional se difiere con la infraestructura para dicha generación a base de carbón.

En nuestro país, las unidades de generación eléctrica para cada carboeléctrica utilizan como sistema de control de emisiones a precipitadores electrostáticos, los cuales son utilizados para retener partículas y no gases de combustión, en este caso, no se retiene por completo el mercurio en fase vapor. Una actividad que a nivel internacional se realiza previo a la combustión del carbón mineral es el lavado de dicho combustible para reducir la ceniza, pero en nuestro país no se realiza, tampoco el proceso de desulfuración se realiza en México. El proceso de combustión de las carboeléctricas de nuestro país es el pulverizador de carbón contemplando un sistema de control de bajo NOx.

A nivel internacional, las carboeléctricas tienen como sistema de control al precipitador electrostático acompañado con sistema de control de cuarto de filtros para retener al máximo el mercurio en fase vapor, también consideran el lavado de carbón previo a su combustión, tienen sistema de desulfuración y el monitoreo continuo de emisiones de mercurio lo realizan con frecuencia.

2.11.5. Estado del arte de mercurio: Hg^0 , Hg^{2+} y Hg_p para México

Para tener un panorama general sobre la especiación de mercurio en fase vapor, reactivo y partícula proveniente de cada unidad de generación eléctrica para cada carboeléctrica instalada en México, se usaron los datos proporcionados directamente por la administración de esas carboeléctricas del año 2012 y 2013.

De acuerdo a la USEPA (2011), el perfil de Hg^0 , Hg^{2+} y Hg_p son 87.41 %, 12.52 % y 0.06 %, respectivamente, asumiendo que estas especies de mercurio son provenientes de cualquier carboeléctrica que utiliza como sistema de control al precipitador electrostático cuando se utiliza carbón mineral tipo subbituminoso para la generación de energía, y en las Tablas 11, 12 y 13 se muestran los avances respecto a la especiación de mercurio en México.

Cabe señalar, que la emisión de mercurio fue calculada con base al contenido de mercurio en el carbón, Sosa et al. (2016). En todos los casos, la emisión de Hg^0 es mayor respecto a Hg^{2+} y Hg_p , debido a que el sistema de control utilizado es para retener partículas y no el mercurio en fase vapor, por ello, siempre será mayor la emisión de mercurio en fase vapor.

Tabla 11. Mercurio (kg) proveniente de la carboeléctrica Carbón I, correspondiente al año 2012 y 2013. La emisión de mercurio es total anual.

Carboeléctrica: Carbón I. 4x300MW								
Unidad	2012				2013			
	Emisión	Hg^0	Hg^{2+}	Hg_p	Emisión	Hg^0	Hg^{2+}	Hg_p
1	148	129.37	18.53	0.09	116	101.40	14.52	0.07
2	133	116.26	16.65	0.08	129	112.76	16.15	0.08
3	155	135.49	19.41	0.09	126	110.14	15.78	0.08
4	131	114.51	16.40	0.08	133	116.26	16.65	0.08
Total	567	495.61	70.99	0.34	504	440.55	63.10	0.30

Tabla 12. Mercurio (kg) proveniente de la carboeléctrica Carbón II, correspondiente al año 2012 y 2013. La emisión de mercurio es total anual.

Carboeléctrica: Carbón II. 4x350MW								
Unidad	2012				2013			
	Emisión	Hg^0	Hg^{2+}	Hg_p	Emisión	Hg^0	Hg^{2+}	Hg_p
1	137	119.75	17.15	0.08	141	123.25	17.65	0.08
2	148	129.37	18.53	0.09	110	96.15	13.77	0.07
3	126	110.14	15.78	0.08	91	79.54	11.39	0.05
4	105	91.78	13.15	0.06	129	112.76	16.15	0.08
Total	516	451.04	64.60	0.31	471	411.70	58.97	0.28

Tabla 13. Mercurio (kg) proveniente de la carboeléctrica CETEPEC, correspondiente al año 2012 y 2013. La emisión de mercurio es total anual.

Carboeléctrica: CETEPEC. 6x350MW y 1x678MW								
Unidad	2012				2013			
	Emisión	Hg ⁰	Hg ²⁺	Hg _p	Emisión	Hg ⁰	Hg ²⁺	Hg _p
1	43	37.59	5.38	0.03	100	87.41	12.52	0.06
2	39	34.09	4.88	0.02	46	40.21	5.76	0.03
3	95	83.04	11.89	0.06	67	58.56	8.39	0.04
4	99	86.54	12.39	0.06	93	81.29	11.64	0.06
5	90	78.67	11.27	0.05	88	76.92	11.02	0.05
6	108	94.40	13.52	0.06	77	67.31	9.64	0.05
7	192	167.83	24.04	0.12	189	165.20	23.66	0.11
Total	666	582.15	83.38	0.40	660	576.91	82.63	0.40

2.11.6. Balance de masa para mercurio en México

Considerando que parte de este estudio correspondió al análisis de mercurio en el carbón, en el laboratorio de la SCA-CCA-UNAM se trabajó sobre el análisis del contenido de mercurio en carbón proveniente de la CETEPEC, así como ceniza y escoria.

Estos datos permitieron hacer un balance de materia para mercurio con el propósito de identificar qué cantidad de mercurio en fase vapor se vierte a la atmósfera. De acuerdo con la USEPA (USEPA, 2002 y 2011) el balance de materia para mercurio sólo corresponde al material sólido, el cual no fue quemado en su totalidad en las calderas y su composición es 11 % ceniza de fondo, 5 % de escoria y el 84 % corresponde a ceniza volante proveniente del precipitador electrostático.

Trabajadores de la CETEPEC indican, por su experiencia en campo, que el 16 % corresponde a ceniza de fondo y escoria; mientras que el 84 % corresponde a la ceniza volante. En 2013, la CETEPEC consumió 5,832,660 Mg, de lo cual el 10 % corresponde a la ceniza (fondo, volante y escoria).

En este caso, el 10 % del consumo de combustible fue de 583,266 Mg, y aquí es en donde inicia el balance de materia para mercurio, considerando los tipos de ceniza, y en la Tabla 14 se presentan los datos obtenidos, indicando que a la salida se obtienen 74.6 kg de ceniza (fondo, volante y escoria), el resto es de 1,867 kg que se vierten a la atmósfera como Hg⁰.

Tabla 14. Balance de materia para mercurio: caso estudio CETEPEC.

Tipo	Emisión (Mg)	Concentración promedio, Hg (mg/kg)	Entrada, Hg (kg)	Salida, Hg (kg)
Carbón mineral	-	0.333	1,942	-
Ceniza volante, 84 %	489,943	0.148	-	73
Ceniza de fondo y escoria 16 %	93,323	0.017	-	1.6

Considerando los consumos del año de 2013 para Carbón I y Carbón II se procedió al balance de materia para mercurio y en las Tablas 15 y 16, se presentan los datos obtenidos. Para el caso de Carbón I, tuvo un consumo de combustible de 4,469,405 Mg, el 10 % corresponde a ceniza (fondo, volante y escoria); es decir, 446,940 Mg. Para Carbón II, tuvo un consumo de combustible de 4,175,232 Mg, el 10 % corresponde a ceniza (fondo, volante y escoria); es decir, 417,523 Mg. Estos resultados indican que la cantidad resultante del balance de materia para Hg⁰ es mayor debido a que el sistema de control no retiene el mercurio en fase vapor. Hg⁰ que se vierte a la atmósfera proveniente de Carbón I es 1,431 kg; mientras que Carbón II vierte a la atmósfera 1,337 kg.

Tabla 15. Balance de materia para mercurio: caso estudio Carbón I.

Tipo	Emisión (Mg)	Concentración promedio, Hg (mg/kg)	Entrada, Hg (kg)	Salida, Hg (kg)
Carbón mineral	-	0.333	1,488	-
Ceniza volante, 84 %	375,430	0.148	-	56
Ceniza de fondo y escoria 16 %	71,510	0.017	-	1.2

Tabla 16. Balance de materia para mercurio: caso estudio Carbón II.

Tipo	Emisión (Mg)	Concentración promedio, Hg (mg/kg)	Entrada, Hg (kg)	Salida, Hg (kg)
Carbón mineral	-	0.333	1,390	-
Ceniza volante, 84 %	350,719	0.148	-	52
Ceniza de fondo y escoria 16 %	66,804	0.017	-	1.1

2.12. Características del carbón mineral, combustión, análisis y muestreo

Las características del carbón de mayor interés en la evaluación de las emisiones de mercurio de la combustión del carbón son: el calentamiento y el contenido de mercurio del carbón. Las emisiones de mercurio son una función directa del contenido de mercurio, mientras que los valores de calentamiento se utilizan para convertir los factores de emisión entre los niveles de actividad basados en los insumos de masa y los basados en el calor.

El carbón es una compleja combinación de materia orgánica y ceniza inorgánica formada geológicamente de capas sucesivas de vegetación y otras materias orgánicas. Los tipos de carbón se clasifican en antracita, bituminoso, subbituminoso y lignito, y la clasificación se hace por

valores de calentamiento y cantidades de carbono fijo, materia volátil, cenizas, azufre y humedad (USEPA, 1997, ASTM D388). La Tabla 17 resume información sobre los valores de calentamiento para estos grupos de componentes.

Tabla 17. Clasificación del carbón mineral de acuerdo a su poder calorífico, USEPA (1997).

Tipo	Grupo	Nombre	Poder calorífico, $\frac{BTU}{lb}$	
			Intervalo	Promedio
Antracita	A1	Meta-antracita	9,310 a 12,740	11,030
	A2	Antracita	11,950 a 13,720	13,000
	A3	Semi-antracita	11,850 a 13,700	12,860
Bituminoso	B1	Bajo volátil	13,220 a 14,730	13,980
	B2	Medio volátil	13,530 a 14,310	13,880
	B3	Muy volátil A	12,230 a 14,510	13,450
	B4	Muy volátil B	11,300 a 13,150	12,290
	B5	Muy volátil C	10,550 a 11,860	11,230
Subbituminoso	S1	Subbituminoso A	10,330 a 11,140	10,740
	S2	Subbituminoso B	9,340 a 9,610	9,480
	S3	Subbituminoso C	8,320 a 8,580	8,450
Lignito	L1	Lignito A	6,960 a 7,350	7,190
	L2	Lignito B	-	-

En un grado aún mayor que el valor de calentamiento, el contenido de mercurio del carbón varía sustancialmente entre los tipos de carbón, en diferentes lugares en la misma mina y en regiones geográficas. La fuente más completa de información sobre la composición del carbón es el Sistema Nacional de Datos sobre Recursos de Carbón (NCRDS) del Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS).

La Tabla 18 presenta información sobre la concentración media de mercurio en el carbón y sobre la distribución de las concentraciones de mercurio por tipo de carbón. Los carbones bituminosos y antracita tienen las mayores concentraciones medias de mercurio, 0.21 partes por

millón en peso (ppm en peso) y 0.23 ppm en peso, respectivamente. La desviación estándar de cada media se aproxima o supera la media, lo que indica una fuerte variación en los datos. Los carbones subbituminosos presentan el mayor intervalo de concentraciones de mercurio (0.01 a 8.0ppm).

Tabla 18. Concentración promedio del contenido de mercurio en el carbón de Estados Unidos, USEPA (1997) y Brooks (1989).

Tipo	No. muestras	Contenido de mercurio, ppm		
		Intervalo	Promedio	Des.Std.
Bituminoso	3,527	<0.01 a 3.3	0.21	0.42
Subbituminoso	640	0.01 a 8.0	0.10	0.11
Antracita	52	0.16 a 0.30	0.23	0.27
Lignito	183	0.03 a 1.0	0.15	0.14

Se han desarrollado otras estimaciones de la concentración de mercurio en el carbón. La USEPA, en el Estudio de Emisiones de Contaminantes Atmosféricos Peligrosos de las Unidades Generadoras de Vapor de Utilidad Eléctrica, utilizó una base de datos del USGS que contiene análisis de 3,331 muestras de carbón de las principales 50 corrientes de carbón económicamente viables (1990 y posteriores). En la Tabla 19 se indica la concentración de mercurio en el carbón mineral referente a diferentes regiones del mundo de acuerdo a Toole-O'Neil et al., 1999; Mukherjee et al., 2008; y Pirrone et al., 2009, los cuales informan que el contenido de mercurio en el carbón varía de 0.01 a 1.5ppm.

Tabla 19. Contenido de mercurio en el carbón (ppm) en diferentes regiones del mundo.

Región	Hg en carbón, ppm	Hg en ceniza volante, ppm	Referencia
Australia	0.01 a 1.0	0.34	(1)
China	0.19 a 1.95	-	(1), (2)
Provincia de China	0.52	-	(1)
Europa	0.01 a 1.5	0.23	(1)
India	0.11 a 0.080	0.0078 a 0.28	(1)
Japón	0.045	-	(1)
Corea	0.012 a 0.048	-	(1)
Rusia	0.02 a 0.9	0.56 a 0.64	(1)
Sud-África	0.01 a 1.0	-	(1)
Argentina	0.021 a 0.96	-	(3)
Brasil	0.041 a 0.778	-	(3)
Colombia	0.020 a 0.17	-	(3)
Perú	0.041 a 0.63	-	(3)
Venezuela	0.030 a 0.280	0.268	(3)
Estados Unidos	0.17	-	(4)
Mundial	0.02 a 1.0	0.62	-
Referencias: (1) (Mukherjee et al., 2008); (2) (Wang et al., 2000); (3) (Karlsen et al., 2006); (4) (Toole-O'Neil et al., 1999).			

2.12.1. Combustión del carbón mineral

Los hornos de carbón pulverizado se usan principalmente en calderas industriales. En estos sistemas, el carbón se pulveriza en un molino a la consistencia del talco (es decir, al menos el 70 por ciento de las partículas pasarán a través de un tamiz de malla 200). El carbón pulverizado es generalmente arrastrado en aire primario y es alimentado en suspensión a través de los quemadores a la cámara de combustión. Los hornos de carbón pulverizado se clasifican como

fondo seco o húmedo, dependiendo de la técnica de eliminación de cenizas. Se utilizan hornos de fondo seco con carbón con altas temperaturas de fusión de cenizas y técnicas de remoción de cenizas secas. En hornos de fondo húmedo (escoria), se utilizan carbones con temperaturas bajas de fusión de cenizas, y las cenizas fundidas se drenan desde el fondo del horno (Brooks, 1989).

Los hornos de ciclones queman la ceniza de baja temperatura de fusión de carbón triturado a un tamaño de malla correspondiente al número cuatro. El carbón se alimenta tangencialmente, con aire primario, a una cámara de combustión cilíndrica horizontal. Las pequeñas partículas de carbón se queman en suspensión, mientras que las partículas más grandes son forzadas contra la pared exterior. Debido a las altas temperaturas desarrolladas en el volumen de horno relativamente pequeño y debido a la baja temperatura de fusión de la ceniza de carbón, gran parte de la ceniza forma una escoria líquida que es drenada desde el fondo del horno a través de una abertura de grifo de escoria. Los hornos ciclónicos se utilizan principalmente en aplicaciones industriales y de gran utilidad (USEPA, 1997 y Brooks, 1989).

2.12.2. Análisis de mercurio en carbón mineral

Como es el caso de los problemas analíticos, para obtener datos fiables sobre el contenido de mercurio es necesario seguir el procedimiento de muestreo apropiado y el proceso de pretratamiento de la muestra, seleccionar el método apropiado de medición y validar los resultados. Durante estas operaciones, debe evitarse la contaminación y la pérdida aleatoria del elemento mediante volatilización, adsorción, difusión, etc. En el caso del mercurio, todas y cada una de estas operaciones es crítica y necesita ser estrictamente controlada, porque algunas especies de mercurio son extremadamente volátiles y pueden ser fácilmente adsorbidas y difundidas a través de las paredes de los contenedores y equipos empleados.

La combustión y gasificación del carbón es una fuente de Hg^0 , Hg^{2+} y Hg_p . En el proceso de combustión del carbón, los compuestos de mercurio presentes en las materias primas y por los productos son principalmente especies inorgánicas que están en fase sólida, líquida o en fase gaseosa. Para analizarlos, la fase de preparación debe ser estrictamente controlada, ya que puede ocurrir la volatilización del mercurio a partir de muestras sólidas y líquidas.

Los tipos más populares de material de contenedor son polietileno, vidrio de borosilicato y teflón. Los recipientes de polietileno no son adecuados para mantener bajas concentraciones de mercurio, el vidrio es más eficaz (Bothner and Robertson, 1975; Feldman, 1974; Lo and Wail, 1975). El uso de conservantes químicos parece ser necesario para mantener las concentraciones de mercurio en soluciones acuosas diluidas. Se requiere un oxidante tal como dicromato o un compuesto áurico en un medio de ácido nítrico (Caroli et al., 1996, Coyne and Collins, 1972, Dobb et al., 1994, Feldman, 1974). En cualquier caso, siempre son posibles problemas aleatorios en los protocolos de estabilización y es aconsejable que las soluciones diluidas de mercurio sean preparadas y analizadas lo más rápidamente posible para asegurar resultados precisos.

Las muestras sólidas involucradas en el proceso de combustión del carbón son las entradas (la alimentación combustible y la piedra caliza utilizada en las industrias con sistema de FGD) y las salidas (cenizas de fondo, cenizas volantes y yeso producido en las plantas FGD). El combustible es usualmente la principal fuente de mercurio (Ochoa-González et al., 2011). El contenido de mercurio de los carbones en todo el mundo oscila entre 0.01 y 1.0 $\mu\text{g/g}$ (Yudovich y Ketris, 2005). En lo que respecta a los oligoelementos, el modo de ocurrencia del mercurio aún no ha sido completamente determinado. Es muy probable que el mercurio presente en la mayoría de los carbones esté en forma de sulfuro o asociado con piritita. El mercurio también puede estar asociado con la materia orgánica en algunos casos (Yudovich y Ketris, 2005a).

Cuando se utiliza cualquiera de los métodos analíticos, la determinación simultánea de materiales de referencia certificados (CRM) es imprescindible para garantizar la calidad de los datos. Actualmente, los CRM para diferentes matrices están disponibles comercialmente de varias organizaciones, incluyendo el IAEA (Organismo Internacional de Energía Atómica, Servicios de Control de Calidad Analíticos), NIST (Instituto Nacional de Normas y Tecnología, Oficina de Materiales de Referencia Estándar, EE.UU.) y NRCC (Consejo de Canadá).

Se han desarrollado varios métodos para el análisis de mercurio de muestras sólidas (Bettinelli et al., 1999, Long and Kelly, 2002, Río-Segade and Bendicho, 1999), y ya se han publicado revisiones sobre estos métodos analíticos. La muestra representativa para el análisis debe realizarse siguiendo un método estándar como ASTM D2013 (2011). Debe recordarse que el carbón es un material heterogéneo compuesto de materia orgánica y mineral, y la disolución del mercurio de tal producto implica la oxidación de la materia orgánica y la disolución de los minerales. En la mayoría de los casos la materia orgánica puede ser eliminada usando métodos húmedos o secos. Los métodos secos (ceniza), incluso a bajas temperaturas, no son factibles para un elemento de alta volatilidad como el mercurio. Los métodos húmedos (Pollock, 1975) necesitan ser llevados a cabo dentro de un recipiente cerrado a presiones altas o bajas, con el fin de evitar cualquier pérdida de mercurio (Bettinelli et al., 1999 y Wu et al., 1996).

Entre las técnicas más utilizadas hoy en día por los laboratorios para el análisis de elementos traza en carbón, ICP-MS es la más común y se utiliza para análisis de mercurio debido a su excelente sensibilidad, teóricamente entre 1 y 10 pg/ml (Allibone et al. 1999, Bettinelli et al., 1999, Wilbur, 1999, Wu et al., 1996). Sin embargo, este método puede plantear varios problemas en relación con la volatilidad de los compuestos de mercurio, en cierta medida, restringen su uso. Por esta razón, los métodos convencionales de medición del mercurio total,

incluyendo el análisis de activación de neutrones (NAA), CVAAS y espectroscopia de fluorescencia atómica de vapor frío (CVAFS) son más comunes. El NAA no debería ser considerado como un método convencional debido a su alto costo (resultante de la necesidad de un reactor nuclear) y los estrictos requisitos de seguridad para el manejo de materiales radiactivos. Este método permite un análisis no destructivo en el que la muestra se analiza directamente sin necesidad de ningún tratamiento previo.

Los métodos de vapor en frío (CV) utilizan agentes reductores, tales como SnCl_2 o NaBH_4 , para convertir el Hg^{2+} iónico en solución en Hg^0 en fase gaseosa. El Hg^0 liberado se introduce en la célula de absorción de un espectrómetro de absorción atómica o de fluorescencia donde se detecta (Morita et al., 1995 y Robinson, 1996). Las técnicas CV son mucho más sensibles que la espectrometría de absorción atómica de llama convencional, alcanzando límites de detección de mercurio tan bajos como 0.01 a 0.2 ng/ml (Doering et al., 2000; Mniszek, 1996). Los procedimientos estándar de CVAAS han sido revisados y discutidos por Pavlish et al. (2003), incluyendo la Norma Sueca SS 02 84 23 (1991), US EPA Method 303F (1980), US EPA Method 245.1 (1983a) y 245.2 (1983b), y US EPA 7470 (1988a) y 7471 (1988b). Los procedimientos estándar basados en CVAFS incluyen los Métodos EPA 245.7 (2005), 1631 (2002) y 7474 (2007) e ISO 17852 (2006). Los principales métodos estándar utilizados para el análisis de mercurio en carbón son: i) ASTM D3684 (2006a) Bombas de Combustión CVAAS; ii) ASTM D6414 (2006b) Extracción de ácido CVAAS iii) ASTM D6414 (2006b) CVAAS de oxidación en húmedo; iv) ASTM D6722 (2001) Análisis de Combustión Directa v) US EPA 7471 (1988) Extracción de Ácido CVAAS; y vi) ISO 15237 (2003) Combustión de Bombas CVAAS. Todos ellos implican la detección de mercurio por CVAAS, las diferencias están en el método de oxidación de materia orgánica y disolución de mercurio. En los métodos ASTM D3684 (2006a)

e ISO 15237 (2003), el mercurio en el carbón se determina por combustión de una muestra pesada en una bomba de oxígeno con ácido nítrico diluido. En el caso de ASTM D6414 (2006b) y USEPA 7471 (1988), el mercurio presente en carbón se disuelve calentando la muestra en una mezcla de ácidos, que también puede contener un catalizador, dentro de un recipiente de digestión cerrado. Las soluciones ácidas producidas se transfieren a un recipiente donde el mercurio se reduce a mercurio elemental. En ASTM D6722 (2001) la muestra de carbón se descompone térmica y químicamente, y finalmente se oxida en un horno.

2.12.3. Muestreo del carbón mineral: muestra representativa para su análisis

Se considera que el carbón es uno de los materiales difíciles para su muestreo debido a que la composición es variable tanto en la materia orgánica como mineral, en los mantos de carbón varía el tipo de dicho material, la diferencia de tamaños de partícula produce segregación de ellas en las pilas, bandas transportadoras, silos, vagones, etc., y el carbón es susceptible a la oxidación.

De acuerdo a la ASTM D2234, es necesario definir algunos términos: Suministro: cantidad de carbón equivalente a la producción de varios mantos en una mina durante un día, o la compra de carbón proveniente de varios proveedores, entre otros. Lote: cantidad de carbón equivalente a la producción de un manto de carbón o a la compra de carbón de un proveedor, del cual se toman las muestras que serán mezcladas para obtener una muestra bruta. Muestra bruta: representa el conjunto de muestras que se toman de un lote, las cuales no se han sometido a trituración, molienda y/o cuarteo y en la Figura 13 se presenta el diagrama representativo de los conceptos antes mencionados.

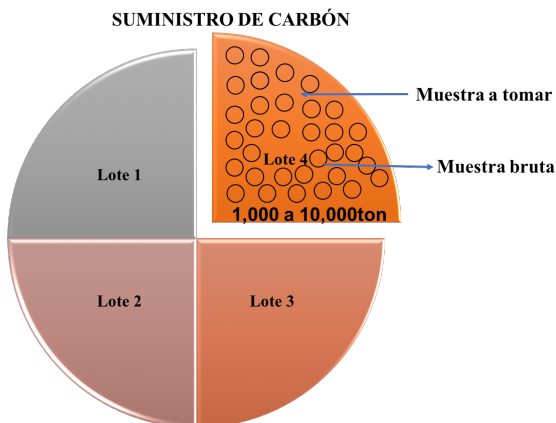


Figura 13. Esquema representativo del suministro, lote y muestra bruta de carbón. ECOCARBON, 1995.

Debido a que estos parámetros varían demasiado cuando se tratan de suministros muy grandes (mayores a 1,000 Mg de carbón), se recomienda el siguiente número de muestras para suministros de hasta 1,000 Mg, presentados en la Tabla 20.

Tabla 20. Número de muestras para suministros de hasta 1,000ton de carbón.

Estado del carbón	Bandas transportadoras	Barco, vagón	Pilas de carbón
Lavado	16	24	32
Sin lavar	32	48	64

Para suministros mayores de 1,000 Mg pero menores de 10,000 Mg de carbón, se debe de multiplicar el número de incrementos por el factor, como se indica en la ecuación (4):

$$N2 = N1 \sqrt{\frac{\text{suministro de carbón mineral}}{1,000}} \quad (4)$$

Dónde:

N1: número de incrementos específicos en la Tabla 21.

N2: número de incrementos requeridos.

Cuando el suministro sea mayor de 10,000 Mg de carbón, se deberá de dividir el suministro en sub-lotes menores a 10,000 Mg y utilizar el procedimiento antes descrito. El contenido de la

muestra de carbón debe ser lo suficientemente grande para que las partículas de todos los tamaños queden incluidas, así como para que las partículas queden representadas en la misma proporción y distribución; es decir, el peso mínimo de las muestras de carbón depende principalmente del tamaño de las partículas. La ASTM recomienda el siguiente número y masa de muestras de carbón, tal y como se muestra en la Tabla 21.

Tabla 21. Tamaño de las muestras de carbón respecto al número de muestras representativas, considerando lotes de carbón mayor a 10,000ton.

Tamaño	5/8" (16 mm)	2" (50 mm)	6" (150 mm)
Carbón lavado			
Número mínimo de muestras	15	15	15
Masa mínima de muestras	1 kg	3 kg	9 kg
Carbón sin lavar			
Número mínimo de muestras	35	35	35
Masa mínima de muestras	1 kg	3 kg	9 kg

El tamaño mínimo de los incrementos (masa de los incrementos), se obtiene de las expresiones:

$$P = 0.6D, \text{ cuando } D < 150\text{mm}$$

$$P = 10 \text{ kg}, \text{ cuando } D > 150\text{mm}$$

Dónde:

P: Masa mínima de cada incremento, kg. P debe ser siempre mayor a 0.5 kg.

D: Tamaño tope (límite) del carbón, mm.

En el caso de que haya tamaños mayores a 150mm, la masa mínima de las muestras será de 10 kg y las muestras se conservarán luego de triturarse a tamaños menores de 150 mm.

2.12.3.1. Muestreo de carbón mineral en bandas transportadoras

La ASTM considera que dicho método es el más confiable y satisfactorio. Algunas de las consideraciones para tal muestreo son las siguientes: la muestra se colecta con una pala, cucharón o bastidor (proceso manual), que se desplaza en todo lo ancho del flujo a velocidad constante. En la Figura 14, se presenta el diagrama de un correcto e incorrecto muestreo de carbón en banda transportadora, y en la Figura 15 se muestra un cucharón y pala de mano para realizar el muestreo de carbón de hasta 25mm y 50mm, respectivamente.

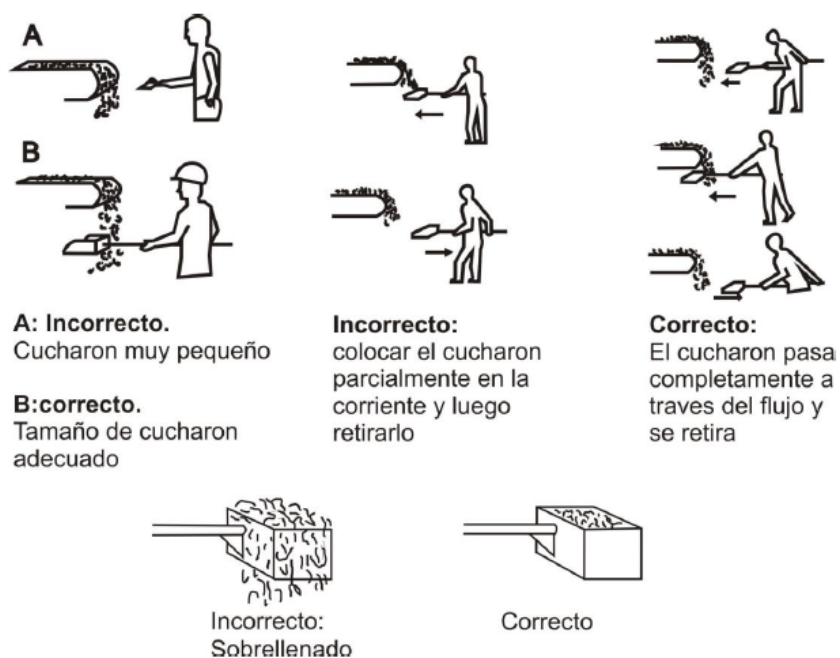


Figura 14. Muestreo de carbón en banda transportadora. ECOCARBON, 1995.

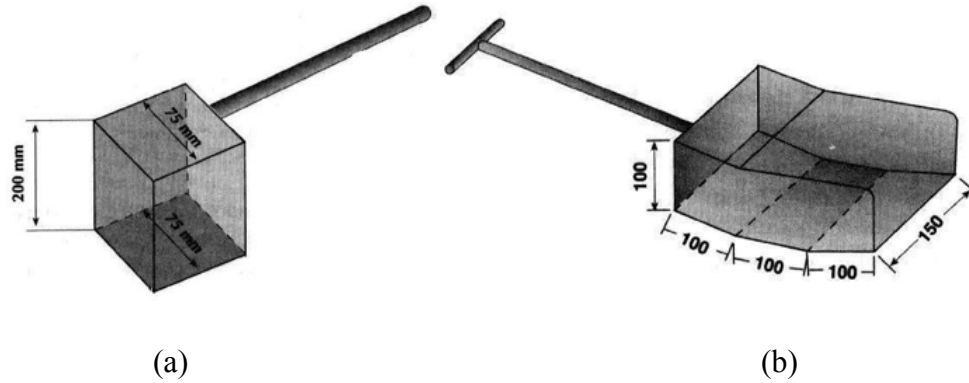


Figura 15. Dispositivos utilizados para el muestreo de carbón en una banda transportadora, (a) cucharón y (b) pala. ECOCARBON, 1995.

2.12.3.2. Muestreo de carbón en pilas (carbón en reposo).

Algunos factores que se deben de considerar al realizar el muestreo en carbón en reposo: existe segregación entre el tamaño de las partículas, la oxidación es mayor en la superficie que en el interior de la pila de carbón y la humedad tiende a ser mayor en el interior de dicha pila. La Figura 16 muestra el diagrama para realizar el muestreo en una pila de carbón, destacando que se tienen que realizar 17 muestreos como mínimo alrededor de toda la pila.

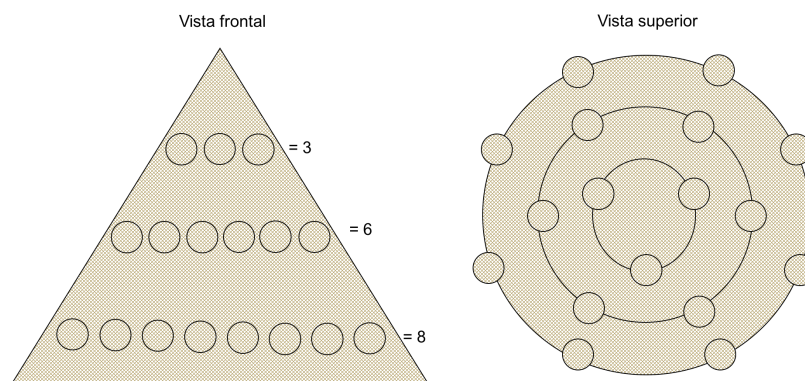


Figura 16. Muestreo de carbón en una pila. Ramírez, 1984.

Capítulo 3. DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

De acuerdo a la información geográfica del municipio de la Unión Isidoro Montes de Oca, el intervalo de temperatura anual es de 18 a 30 °C y el nivel de precipitación es de 600 a 1,300 mm, en la entidad predominan los tipos de climas subhúmedos-cálidos y semicálidos con regímenes de lluvias en los meses de junio a septiembre, siendo los más calurosos de marzo a junio y los vientos predominantes son de sureste a noroeste.

La CETEPEC está ubicada en las coordenadas 19°59'01.14" latitud norte y 102°06'55.58" longitud oeste, en la costa del Pacífico Sur en el municipio de la Unión Isidoro Montes de Oca, en la localidad de Petacalco, en el estado de Guerrero, México, aproximadamente a 14 km del puerto Lázaro Cárdenas, y en la Figura 17 se presenta la zona de estudio. En el puerto de Lázaro Cárdenas, el carbón mineral, importado principalmente de Estados Unidos, es almacenado en un patio totalmente equipado dentro de una superficie de 54 hectáreas con una capacidad de hasta 1.9 millones de Mg, en este patio, hay dos apiladores los cuales permiten formar pilas de hasta 15 m de altura. Para el eficiente suministro de carbón, se construyó un sistema de bandas transportadoras con una longitud de 14 km, las cuales conectan al muelle con los patios de almacenamiento, mismas que alimentan continuamente a siete unidades de generación con capacidades de 150 a 220 Mg/hr de carbón. Anualmente, la CETEPEC consume de 6 a 7 millones de Mg de carbón importado para la generación de energía.

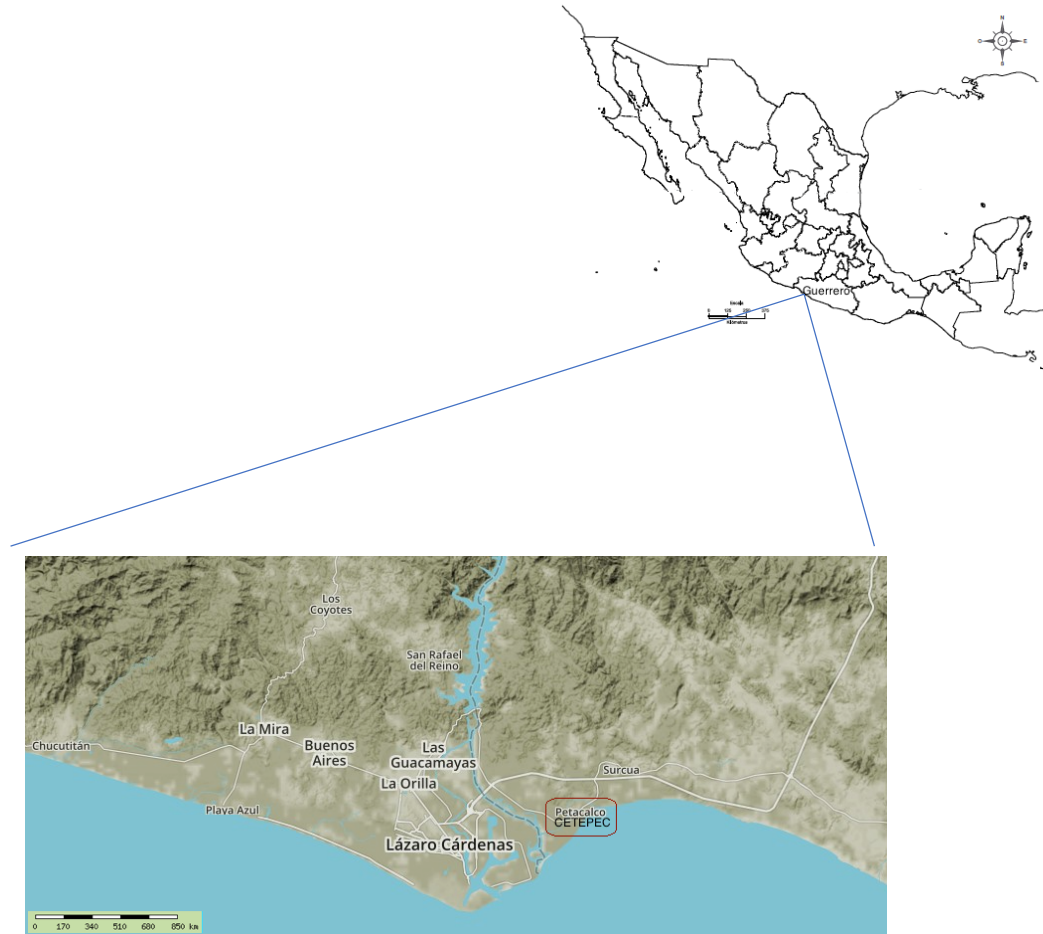


Figura 17. Ubicación de la CETEPEC instalada en la localidad de Petacalco en el municipio de la Unión en el estado de Guerrero, México.

La CETEPEC contribuye con un 8% de la energía eléctrica que se produce en el país, tiene siete unidades para la generación de electricidad, seis de ellas tienen una capacidad de 350 MW y una de 678 MW, la cual, es considerada como una unidad supercrítica ya que funciona alrededor de 500 °C para la combustión del combustible, en la Tabla 23 se presentan los datos técnicos de cada unidad de generación eléctrica. En total, la CETEPEC tiene una capacidad de generación de energía de 2,778 MW considerando los 365 días de funcionamiento, pero nunca ninguna termoeléctrica funciona al 100 % de capacidad para la generación de energía; es decir, la propia industria tiene que abastecer energía eléctrica para que los equipos (calderas, sistemas de control, turbinas, etc.) funcionen correctamente para dicho propósito, además el mantenimiento a

los equipos y unidades de generación eléctrica, y la ausencia de demanda de energía son factores para que la capacidad de cualquier industria nunca esté al 100%. Cabe señalar que los datos de velocidad y temperatura de los gases de salida que aparecen en la Tabla 22 fueron proporcionados directamente por la administración de la CETEPEC con base al monitoreo continuo de emisiones en la CETEPEC realizado por el laboratorio de acreditación Microecol, S. A. De C. V., el cual hizo el estudio de emisiones a la atmósfera en la CETEPEC.

Considerando los 365 días de funcionamiento de la CETEPEC, su generación de energía es de 24,335,280 MW-hr; mientras que en el año de 2013 la CETEPEC tuvo una generación de 15,583,718 MW-hr, en este caso el factor de planta correspondiente al año de 2013 fue del 64 %. El factor de planta indica la capacidad para la generación de energía por parte de la CETEPEC en el tiempo, y es la relación entre la generación de energía real con respecto a la generación de energía en plena carga de combustible.

De acuerdo a la información proporcionada directamente por la CFE, en ninguna de las tres carboeléctricas instaladas en México se hace un lavado previo al carbón mineral a su combustión, no se tiene un sistema de desulfuración de los gases de salida, no se tiene ningún otro sistema de control anclado al precipitador electrostático para emisiones de mercurio y las tres carboeléctricas tienen un sistema de control bajo NO_x, y en la Figura 18 se muestra la CETEPEC; así como sus unidades de generación eléctrica, se muestran 4 fustes, tres de ellos tienen dos unidades de generación y un fuste, el cual tiene una unidad de generación supercrítica.

Tabla 22. Datos técnicos de cada unidad de generación eléctrica de la CETEPEC.

Unidad	Altura, (m)	Diámetro, (m)	Capacidad, MW	Velocidad de gases de salida (m/s)	Temperatura de gases de salida (K)	Ubicación (UTM)	
						x (km)	y (km)
1	120	6	350	18.8	435.1	805,473	1,990.527
2	120	6	350	19.9	427.4	805,475	1,990.529
3	120	6	350	19.6	426.7	805,519	1,990.647
4	120	6	350	20.1	431.3	805,520	1,990.648
5	120	6	350	16.3	413.1	805,576	1,990.814
6	120	6	350	20.3	439.7	805,577	1,990.814
7	120	7	678	22.3	408.2	805,726	1,990.961



Figura 18. CETEPEC: (a) panorama general de la CETEPEC y (b) unidades de generación eléctrica.

Capítulo 4. METODOLOGÍA

4.1. Cálculo de la emisión de mercurio a la atmósfera

Se revisó la metodología de la USEPA correspondiente al documento *Compilation of Air Pollutant Emission Factors (AP-42) Volume I, Fifth Edition, Chapter I External Combustion Sources, Section 1.1. Bituminous and Subbituminous Coal Combustion*, así como el documento USEPA *Locating and estimating air emissions from sources of mercury and mercury compounds* del año de 1997.

En el documento AP-42 se indican los factores de emisión para mercurio cuando existe o no un sistema de control para ese contaminante. La expresión general para el cálculo de la emisión de algún contaminante en particular, se muestra en la ecuación (2), de acuerdo al documento AP-42.

$$E = (A)(fe) \left(\frac{1 - \eta}{100} \right) \quad (2)$$

Dónde:

E : Emisión $\left(\frac{\text{masa contaminante}}{\text{tiempo}} \right)$

fe : Factor de emisión $\left(\frac{\text{masa contaminante}}{\text{masa combustible}} \right)$

A : Actividad industrial $\left(\frac{\text{masa combustible}}{\text{tiempo}} \right)$

η : Eficiencia del sistema de control

En la ecuación (2.1) se puede notar que la unidad en el sistema internacional de unidades de una emisión de algún contaminante en particular es masa de contaminante por tiempo de emisión, utilizando el análisis dimensional de la ecuación (2).

$$\left(\frac{\text{masa contaminante}}{\text{tiempo}} \right) = \left(\frac{\text{masa combustible}}{\text{tiempo}} \right) \left(\frac{\text{masa contaminante}}{\text{masa combustible}} \right) \left(\frac{1 - \eta}{100} \right) \quad (2.1)$$

Considerando un sistema de control de emisión de contaminantes atmosféricos, el factor de emisión correspondiente a mercurio es 8.3×10^{-5} lb/ton; en caso de no existir sistema de control, el factor de emisión a utilizar es $16 \text{ lb}/10^{12}$ BTU, el cual corresponde a un pulverizador de carbón como sistema de combustión.

En el documento USEPA *Locating and estimating air emissions from sources of mercury and mercury compounds* del año de 1997, se establece la ecuación (3) para calcular la emisión de mercurio, de acuerdo a otros parámetros.

$$E = [Hg](A)(\phi)(FEM) \quad (3)$$

Dónde:

E : Emisión $\left(\frac{\text{masa contaminante}}{\text{tiempo}}\right)$

$[Hg]$: Contenido de mercurio en el carbón $\left(\frac{\text{masa contaminante}}{\text{masa combustible}}\right)$

A : Actividad industrial $\left(\frac{\text{masa combustible}}{\text{tiempo}}\right)$

ϕ : Lavado del carbón previo a su combustión, %

FEM : Factor de emisión modificado de acuerdo a la USEPA

En este estudio se utilizó la metodología de la USEPA de acuerdo a la ecuación (3), debido a que incorpora el contenido de mercurio en el carbón, el cual, fue identificado por la Dra. Violeta Mugica para nuestro país empleando muestras de carbón mineral de las carboeléctricas que están instaladas en la parte norte del país, el cual es de 0.333 mg/kg . De esta manera, al utilizar la ecuación (3), los datos obtenidos para la emisión son reales, caso estudio: México.

De acuerdo a la información proporcionada por la Comisión Federal de Electricidad, en la CETEPEC no se realiza el lavado del carbón previo a su combustión y utilizando un sistema de control de emisiones que corresponde a un precipitador electrostático del lado caliente, los

valores que corresponden a estos dos parámetros es 1; es decir, el mercurio está contenido en el carbón en su totalidad ya que no se hace el lavado de ese combustible, y el sistema de control de emisiones no retiene el mercurio, el cual está en fase vapor, por lo cual, el mercurio se emite en su totalidad a la atmósfera.

Para el cálculo de la emisión de mercurio se emplearon datos reales de consumo de carbón tipo subbituminoso proporcionados directamente por la Comisión Federal de Electricidad.

Al procesar el año de 2013 referente al consumo de combustible se obtuvieron 365 datos de emisión de mercurio en fase vapor provenientes de la CETEPEC por unidad de generación eléctrica, utilizando la ecuación (3).

4.2. Concentración de mercurio en fase vapor y depósito seco aplicando el modelo CALPUFF

De acuerdo a US Department for Health and Human Services (DHHS) y US Integrated Risk Information System (IRIS) correspondientes a efectos de salud por mercurio en fase vapor indican que a un nivel de inhalación de 300 ng/m^3 , promedio anual, la población en general de una determinada región tendrá efectos adversos a su salud; por ello, fue necesario identificar el nivel de concentración de mercurio en fase vapor en la zona del Pacífico en la localidad de Petacalco, Guerrero, México, donde está instalada la CETEPEC. Para este objetivo, se utilizó un modelo de dispersión de contaminantes atmosféricos conocido como CALPUFF de la compañía Lakes Environmental Software, el cual, a nivel internacional ha tenido muchas aplicaciones en cuestión de calidad del aire, por ejemplo, el cumplimiento de normas de calidad del aire y reglamentos para los diferentes ecosistemas, identificar el comportamiento de algún contaminante en particular en fase gas o depósito atmosférico en el espacio así como su concentración y en dónde se encuentra la concentración máxima, el empleo de CALPUFF es

utilizado para identificar y proponer medidas de prevención, minimización y control sobre una fuente(s) generadora(s) de contaminantes atmosféricos.

El modelo de dispersión CALPUFF se considera, a nivel internacional, un modelo de dispersión, aunque tiene dos módulos de reacción química para bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno, tiene aprobación USEPA y la versión del modelo que se utilizó en este estudio fue v.5.1., las etapas principales del modelo CALPUFF se presentan en la Figura 19.

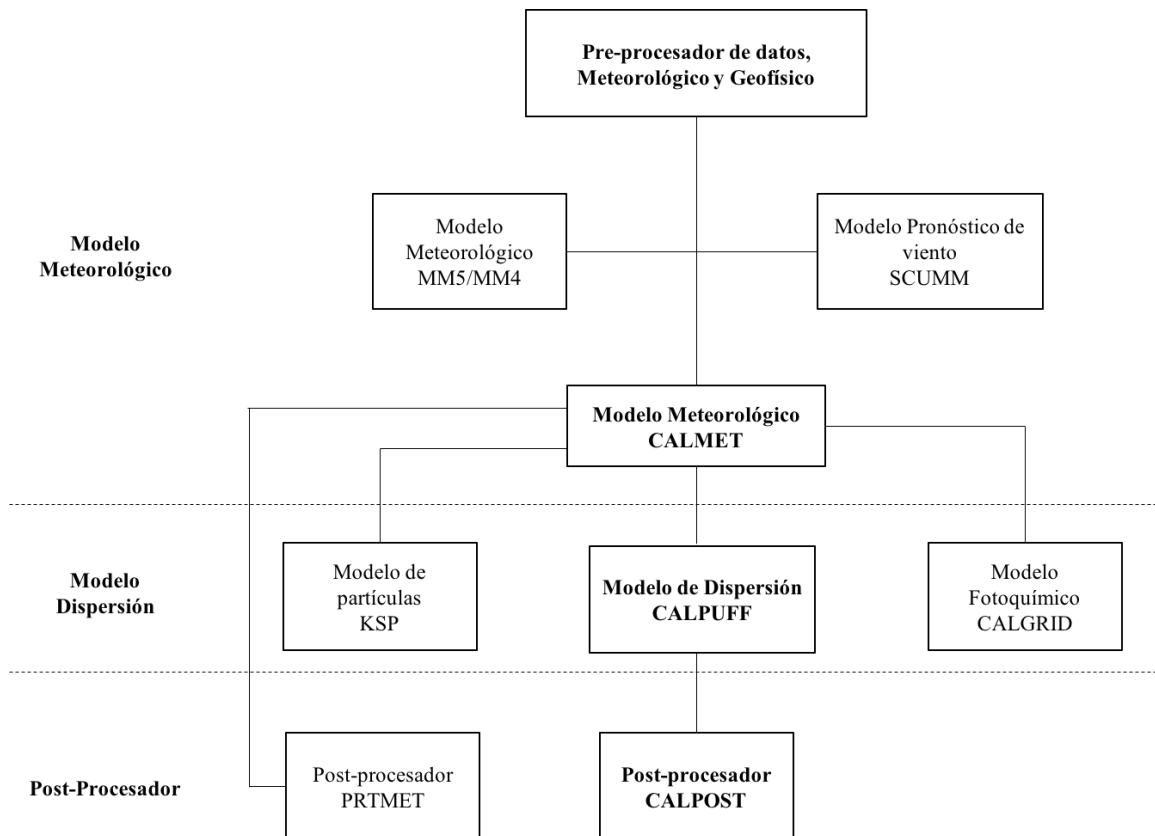


Figura 19. Etapas del modelo CALPUFF de acuerdo a Scire et al., 2000.

En la etapa de pre-procesador de datos es necesario ingresar datos del terreno y uso de suelo de la zona de estudio, en la gran mayoría de las aplicaciones de modelos de calidad del aire estos datos son descargados de sistema de información geográfica (SIG) que contiene el modelo con una resolución aproximada de 1 km. En esta etapa, el modelo identifica la obstrucción de mayor altura y propone un radio de influencia para la zona de estudio respecto a las características del

terreno. Durante el ingreso de datos en esta etapa, es importante diseñar el dominio o el área de estudio; es decir, identificar qué tipo de escala será evaluada respecto a una fuente en particular (local, regional y global).

Es necesario ingresar las coordenadas de la zona de estudio en formato universal transverse mercator (UTM), la zona horaria, y la zona en donde se encuentra la región de estudio (norte o sur). Un factor importante es definir el procesamiento de la información meteorológica respecto a la vertical; es decir, visualizar los parámetros de meteorología a diferentes alturas. Finalmente, indicar, en esta primera etapa, el procesamiento de los datos de meteorología; es decir, los parámetros de meteorología fueron previamente procesados en el modelo de meso-scale model versión 5 (MM5) o del modelo weather resorce forecast (WRF), además de datos locales.

Los datos previamente procesados en MM5/WRF o utilizando datos locales de meteorología, en la etapa CALMET, se generan los vectores de viento asociados a la zona de estudio, además de la temperatura de superficie, humedad relativa, altura de la capa de mezcla, fricción, radiación solar, entre otros. Cabe señalar, que los datos previamente procesados en MM5 o WRF pueden ser descargados de US National Centers for Environmental Predictions (NCEP) ya que reúne bases de datos de meteorología tipo re-análisis.

Si la etapa de CALMET se procesó sin ningún problema, se continúa con la etapa de CALPUFF, en la cual, se ingresan datos técnicos del tipo de fuente (puntual, área, volumen o de línea) y sus coordenadas UTM, también es necesario incluir el contaminante a evaluar, se tiene que identificar el tipo de pluma a utilizar en el modelo, así como la emisión del contaminante. Es importante ingresar los receptores en la zona de estudio para identificar el nivel de concentración por la fuente en particular. En esta etapa es necesario, de acuerdo a los objetivos del estudio,

identificar la concentración de algún contaminante en particular con o sin reacción química, así como el depósito seco/húmedo.

Finalmente, en el módulo CALPOST, es importante señalar el intervalo para el registro de concentración (1, 3, 8, 24 hr, etc.), es necesario identificar si existe algún nivel de referencia para que pueda ser comparado con los resultados obtenidos en el modelo o si se cuenta con una concentración de fondo también puede ser comparada con los datos obtenidos, además del aspecto de visibilidad.

4.3. Determinación de mercurio en carbón, ceniza y escoria proveniente de la CETEPEC

De acuerdo al cálculo de la emisión de mercurio en fase vapor proveniente de la CETEPEC, es importante señalar que la metodología empleada para este estudio consistió en utilizar el contenido de mercurio en el combustible; por ello, uno de los objetivos importantes para este estudio fue la determinación de mercurio en el combustible que utiliza la CETEPEC además de ceniza y escoria. El tipo de carbón analizado es proveniente de las minas de Kansas Estados Unidos y corresponde a un carbón mineral tipo subbituminoso.

Para esta determinación se emplearon los protocolos de la American for Testing and Materials (ASTM) con clave D6414 y D2013. El protocolo de la ASTM D6414 indica el tipo de digestión de la matriz sólida; es decir, se emplea una mezcla de ácidos para que el carbón, ceniza y escoria se disuelvan y posteriormente sean procesados por la técnica de absorción atómica utilizando un generador de hidruros, en este caso el mercurio es detectado por la presencia de vapor frío. El protocolo ASTM D2013 establece la manera en que la muestra de carbón es representativa de acuerdo al muestreo de la matriz sólida, así como el tamaño de partícula que es requerido para su análisis.

Capítulo 5. APLICACIÓN DEL MODELO CALPUFF EN LA ZONA DE ESTUDIO

A continuación, se describe el funcionamiento del modelo de meso-escala MM5 y el modelo de dispersión CALPUFF, los cuales se aplicaron en este estudio doctoral.

5.1. Modelo de meso-escala MM5

MM5 es un modelo para el pronóstico meteorológico que ha sido desarrollado conjuntamente por la Universidad de Pennsylvania State y la National Centre for Atmospheric Research de Estados Unidos en 1970, está basado en las ecuaciones primitivas y no hidrostático. Utiliza un sistema de coordenadas vertical que sigue el terreno, permite predecir y simular las circulaciones desde la micro-escala a la escala sinóptica, pasando por la meso-escala.

Permite usar mallas anidadas, incluye física de nubes, diversas formulaciones de suelo, capa límite planetaria y radiación.

5.1.1. Estructura del modelo MM5

En la Figura 20 se presenta el diagrama de flujo del modelo MM5, cada etapa del diagrama se debe completar para que el modelo MM5 funcione correctamente, a continuación, se describen dichas etapas.

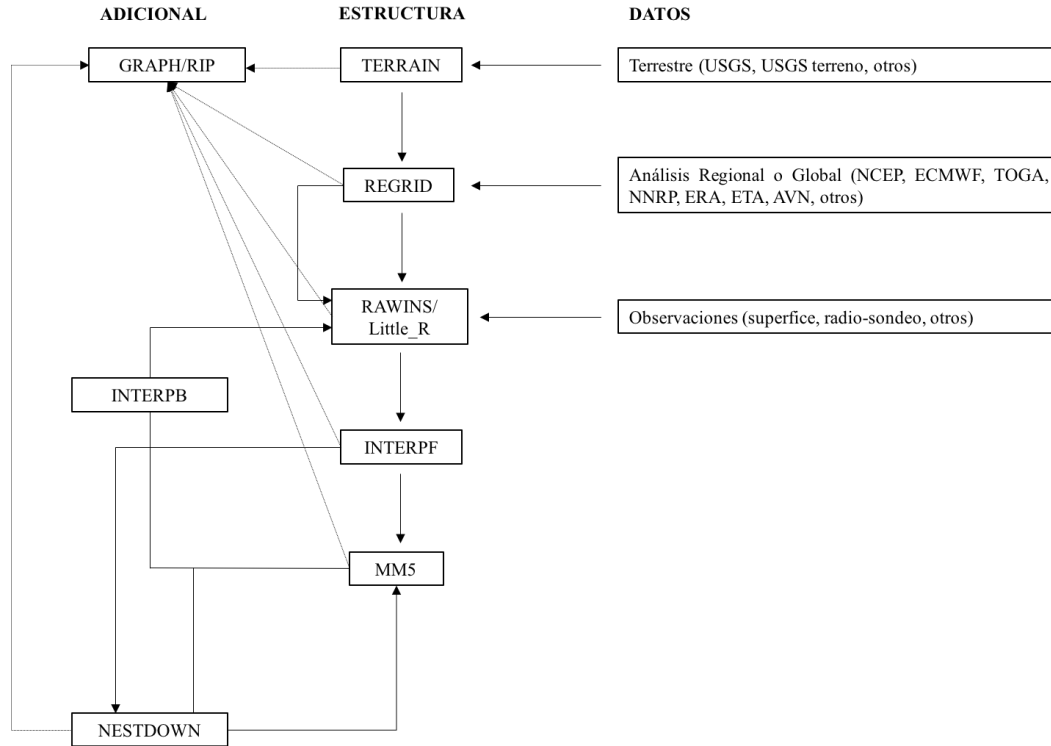


Figura 20. Estructura del modelo MM5.

5.1.1.1. Módulo Terrain

Define el dominio y proyección del mapa

Genera el terreno y categoriza el uso de suelo

Genera y categoriza el tipo de vegetación y suelo

Calcula los factores de escala del mapa y fuerza de Coriolis

5.1.1.2. Módulo Regrid

Realiza un primer análisis de los campos de niveles de presión desde una base de datos de meteorología previamente analizada (Re-análisis)

Calcula los factores de escala del mapa y fuerza de Coriolis

5.1.1.3. Módulo RAWINS/Little_R

Ejecuta un análisis de datos meteorológicos obtenidos de radiosondeos y/o de superficie

5.1.1.4. Módulo INTERPF

Interpola los diversos niveles de presión desde REGRID o RAWINS/Little_R, para la coordenada sigma que requiere el modelo

5.1.1.5. Módulo MM5

Ejecuta la integración en tiempo (*TERRAIN*, *REGRID* o *RAWINS/Little_R*, e *INTERPF*)

5.1.1.6. Módulo NESTDOWN

Capacidad de cambiar los niveles de presión de sigma verticales

Genera los datos de entrada para una malla fina provenientes de una malla gruesa

5.1.1.7. Módulo INTERPB

Interpola los datos sigma del modelo a niveles de presión

Genera una primera conjetura para *RAWINS/Little_R*

Genera archivos intermedios de *REGRID* (regridder)

5.1.1.8. Módulo Graph/RIP

Genera gráficos con los datos de salida de *MM5*

5.2. Modelo de dispersión CALPUFF

Es un modelo de dispersión que permite identificar el impacto en la calidad del aire en base a la emisión de diferentes fuentes de contaminación para una región en particular. Considera datos de meteorología, condiciones atmosféricas, tipo de terreno, entre otros. Es un modelo de dispersión que actualmente tiene aplicaciones importantes a nivel mundial.

El modelo CALPUFF tiene la capacidad de generar datos horarios de concentración de algún contaminante, así como la variación espacial de acuerdo a la estabilidad atmosférica y dirección de viento. Está diseñado para distancias aproximadamente de 300km.

CALPUFF es considerado como un modelo multi-capa, multi-especie y no estacionario que permite simular los efectos de las condiciones meteorológicas sobre los contaminantes atmosféricos (transporte, transformación y remoción). Está constituido por tres etapas principales: CALMET, CALPUFF Y CALPOST. CALMET es un modelo de meteorología en 3D, el cual, acepta datos de meteorología pre-procesados desde MM5 para generar campos de viento; CALPUFF es modelo puff (bocanada), el cual, simula la dispersión del aire y CALPOST es un paquete de post-procesamiento, el cual, compila los resultados de CALPUFF.

5.2.1. Estructura del modelo CALPUFF

En la Figura 21, se muestran los módulos principales que están integrados en el modelo de dispersión CALPUFF, así como los elementos básicos que contiene cada módulo.

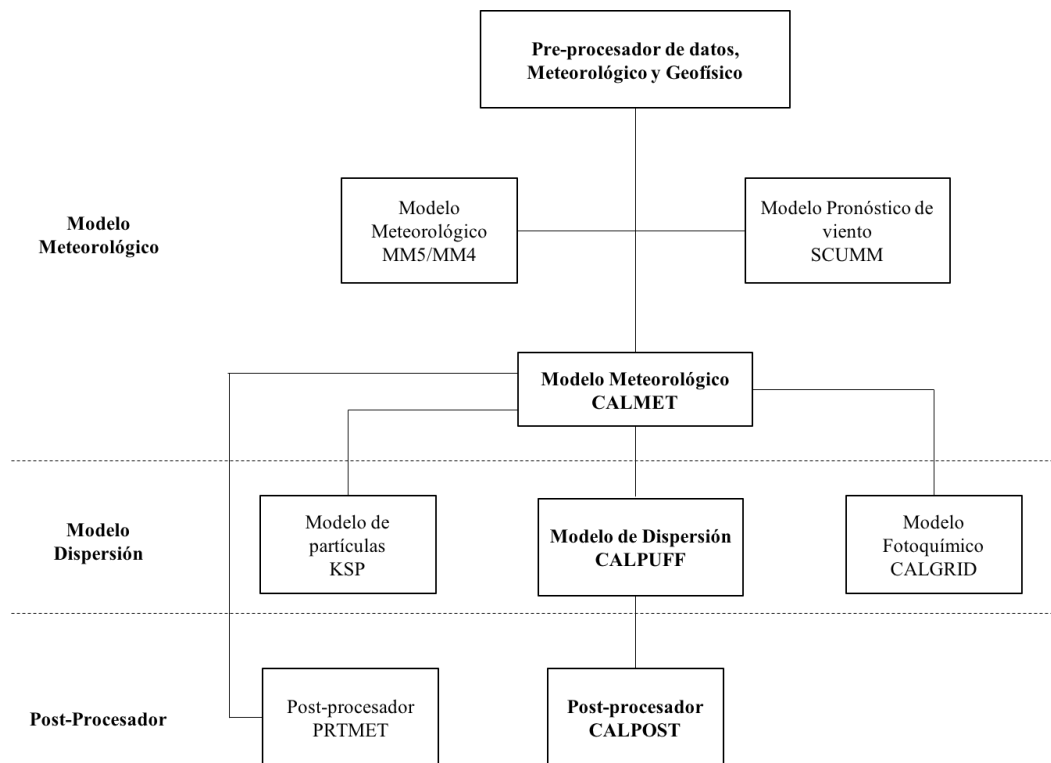


Figura 21. Estructura del modelo de dispersión CALPUFF.

En los módulos, CALPUFF y CALMET, se requiere un pre-procesamiento de datos (meteorológico y geofísico) para iniciar la modelación, por ejemplo:

READ62.EXE, METSCAN y SMERGE. - procesan y analizan continuamente la disponibilidad de datos meteorológicos para el modelo.

CTGCOMP.EXE, CTGPROC y TERREL. - procesan las bases de datos digitales de la topografía (terreno) y uso de suelo.

CALMM5. - Modelo de meso-escala meteorológico.

5.2.1.1. Módulo CALMET

Es un modelo meteorológico, el cual incluye un programa para generar campos de viento, identifica el tipo de terreno (plano y complejo), tiene la capacidad de analizar el nivel micro-meteorológico de una determinada región a diferentes niveles de altitud. Asimismo, determina campos de viento y temperatura horarios en 3D sobre el dominio establecido, asocia en 2D diagramas de altura de mezcla, características de la superficie y las propiedades de la dispersión influenciadas por los campos de viento. Los datos pre-procesados de meteorología e ingresados a CALMET tienen el formato adecuado desde la U. S. National Climatic Data Centre (NCDC).

5.2.1.1.1. Datos requeridos por el módulo de CALMET

En la Tabla 23, se presenta la información necesaria para ingresar los datos meteorológicos al modelo CALMET, algunos de ellos son opcionales, dichos datos son en base a las características meteorológicas en la superficie y a diferente altitud, observaciones sobre el mar y datos geofísicos.

Tabla 23. Información meteorológica requerida por CALMET para el procesamiento de datos.

Meteorología en la superficie	Datos de aire en altitud
Datos horarios:	Observación del perfil vertical (2 veces diariamente):
<ul style="list-style-type: none"> • Velocidad de viento • Dirección de viento • Cobertura de nubes • Altura de mezcla • Presión • Humedad relativa 	<ul style="list-style-type: none"> • Velocidad de viento • Dirección de viento • Temperatura • Presión • Elevación
Datos horarios de precipitación (opcional):	Campos de viento horario (opcional):
<ul style="list-style-type: none"> • Velocidad de precipitación • Tipo de precipitación 	<ul style="list-style-type: none"> • salidas de MM4/MM5 • salidas de CSUMM
Observaciones sobre el mar (opcional)	Datos Geofísicos
<ul style="list-style-type: none"> • Diferencia de temperaturas, aire-mar • Temperatura del aire • Humedad relativa • Altura de mezclado sobre el mar • Velocidad de viento • Dirección de viento • Gradiente de temperatura sobre el mar y debajo de la altura de mezclado 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevación de terreno • Categorías de uso de suelo • Albedo • Radio de Bowen • Flujo de calor de suelo • Flujo de calor antropogénico • Índice del área de vegetación

5.2.1.2. Módulo CALPUFF

Es un modelo de dispersión que simula el transporte y transformación de algún contaminante en particular producto de una fuente puntual, área o volumen; la simulación depende de los campos de viento generados en CALMET. El modelo CALPUFF es no estacionario tipo Lagrangiano y Gaussiano para simular la dispersión del aire referente a una pluma de emisión (bocanada). CALPUFF incluye un modelo Euleriano (fotoquímico) para simular el transporte y transformación de un contaminante en particular, CALGRID, el cual integra módulos de advección y difusión (vertical y horizontal) y depósito seco. El modelo que

integra CALPUFF, Kinematic Simulation Particle (KSP), es usado para simular la deposición, dispersión y transporte de partículas.

5.2.1.2.1. Características del módulo CALPUFF

Tipo de fuente (emisión constante o variable):

Puntual

Lineal

Área

Volumen

5.2.1.2.2. Emisiones y condiciones meteorológicas, No Estacionario:

Campos de variables meteorológica en 3D (viento y temperatura)

Variación espacial de altura de mezcla, fricción de velocidad, velocidad de precipitación

Variación turbulenta en la horizontal y vertical

Datos de emisión

5.2.1.2.3. Coeficiente de dispersión (y, z):

Mediciones directas de v y w

Pasquill-Gifford (PG), áreas rurales

McElroy-Pooler (MP), áreas urbanas

Modelo de dispersión CTDM, (neutra/estable)

5.2.1.2.4. Efecto de la pluma

Penetración parcial

Efecto de la chimenea

Viento vertical

Efecto de edificios

5.2.1.2.5. Depósito seco

Gases y partículas

5.2.1.2.6. Interacción con la costa y sobre el mar

Fumigación

5.2.1.2.7. Transformación química

Mecanismo de primer orden para SO₂, SO₄, NO_x, HNO₃ y NO₃ (método MESOPUFF II)

Ciclos diurnos y velocidad de reacción

5.2.1.3. Módulo CALPOST

Es un programa de post-procesamiento de los datos, desde CALPUFF; es decir, en esta etapa, se puede determinar:

Periodo de procesamiento de los datos

Promedios de concentración (tiempo)

Especies químicas

Flux de concentración y depósito atmosférico

Receptores

Adicionar una concentración de fondo y compararla con los resultados obtenidos

Parámetro de visibilidad

Gráficos

5.2.2. Ecuaciones que integra el modelo CAPUFF

5.2.2.1. Ecuación básica, puff a receptor. Concentración.

$$C = \frac{Q}{2\pi\sigma_x\sigma_y} g \exp\left[-\frac{d_a^2}{2\sigma_x^2}\right] \exp\left[-\frac{d_c^2}{2\sigma_y^2}\right]$$

$$g = \frac{2}{(2\pi)^{1/2}\sigma_z} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(H_e + 2nh)^2}{2\sigma_z^2}\right]$$

Dónde:

C : Nivel de concentración, $\frac{g}{m^3}$

Q : Masa del contaminante, g

σ_x : Desviación estándar de la distribución Gaussiana en dirección del viento, m

σ_y : Desviación estándar de la distribución Gaussiana a través del viento, m

σ_z : Desviación estándar de la distribución Gaussiana en dirección vertical, m

H_e : Altura efectiva de la pluma, m

h : Altura de la capa de mezcla, m

d_a : Distancia desde el centro de la pluma al receptor en dirección del viento, m

d_c : Distancia desde el centro de la pluma al receptor a través del viento, m

g : Parámetro vertical de la ecuación Gaussiana, m

5.2.2.2. Ecuación de una pluma simétrica, $\sigma_x = \sigma_y$. Concentración.

$$C(s) = \frac{Q(s)}{2\pi\sigma_y^2} g(s) \exp\left[-\frac{R^2(s)}{2\sigma_y^2(s)}\right]$$

Dónde:

R : Distancia desde el centro de la pluma al receptor, m

s : Distancia de viaje de la pluma, m

5.2.2.3. Ecuación para determinar el depósito seco

$$v_d = \frac{F}{\chi_s}$$

Dónde:

v_d : Velocidad de depósito, m/s

χ_s : Concentración del contaminante, g/m^3

F : Flux de depósito, $g/m^2 s$

5.3. Resultados obtenidos sobre el dominio de la meteorología en MM5 y diseño de malla en CALPUFF para la zona de estudio

Algunos de los resultados obtenidos de la simulación del modelo MM5 y CALPUFF respecto a la planificación e información de la región de estudio, se presentan a continuación.

La base de datos de meteorología que se utilizó en este estudio corresponde a una base de datos de re-análisis de US National Centre for Environmental Predictions (US NCEP), <https://rda.ucar.edu/datasets/ds083.2/>, en la cual se encuentran bases de datos de temperatura del aire, cobertura de suelo, viento de superficie, humedad, elevación de terreno, entre otros, desde 1999 a la fecha. Los datos analizados en MM5 correspondieron por día para todo el año de 2013, debido a que en nuestro país no se encuentran bases de datos de meteorología tan completas como en US NCEP. Todo el diseño de terreno, cobertura de suelo, uso del modelo MM5, se trabajó conjuntamente con el grupo de Climatología del Instituto de Geografía de la UNAM.

Para el estudio de meteorología e interpretación de la información de acuerdo a MM5, se utilizó un dominio madre (D01) y un dominio anidado (D02), en el D01 se identificaron todos los eventos meteorológicos que ocurrieron en la mayor parte del territorio nacional y parte de Estados Unidos, mientras que en el D02 (región de estudio) se identificó si hubo algún efecto debido a los eventos meteorológicos ocurridos en el D01, en la Figura 22 se muestra el diseño del estudio meteorológico para este proyecto doctoral. El D01 tuvo una cobertura de 120x170 puntos con una resolución de 24km por punto, mientras que el D02 tuvo una cobertura de 31x31 puntos con una resolución de 8km por punto, y el radio de influencia considerado en este modelo fue de 124km a partir de la localidad de Petacalco. Obtenidos los 365 datos de meteorología, se convirtieron a extensiones .DAT, las cuales son reconocidas en el módulo de CALMET del modelo CALPUFF.

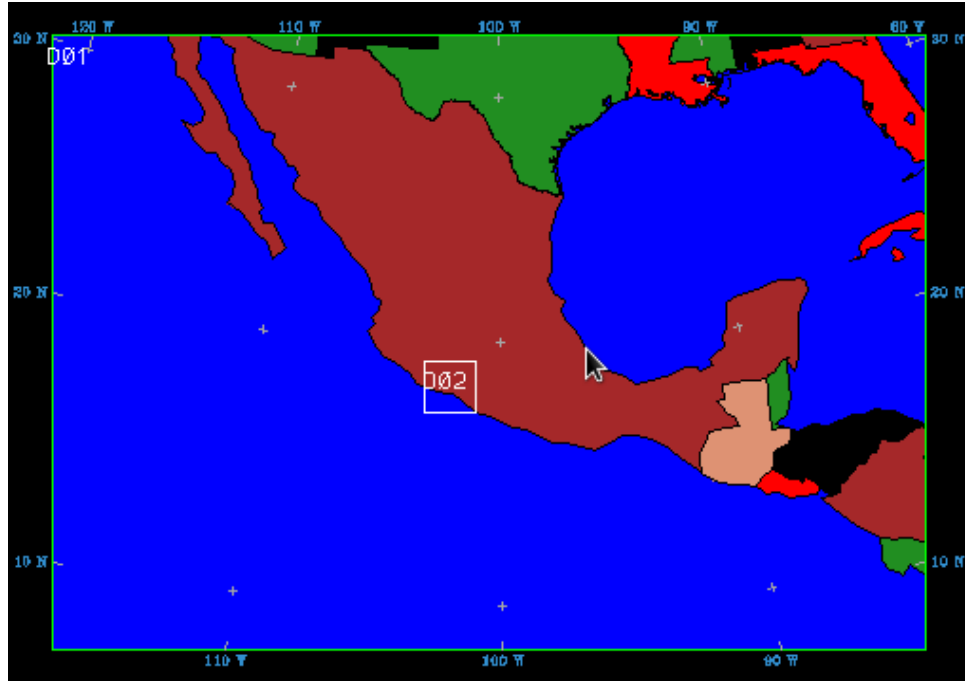


Figura 22. Representación del diseño de los dominios utilizados en MM5.

Referente a la aplicación inicial del modelo CALPUFF, previo a la etapa CALMET, se empleó un mapa tipo UTM correspondiente a la zona 13, Reference Ellipsoid, Global Coverage (WSG-84). La malla se diseñó de 65x60 km, considerando un radio de influencia de 55km respecto a las características del terreno, los datos de uso de suelo (ESR-S, GLCC North America) y terreno (WGS-84, GTOPO30) se descargaron directamente del sistema de información geográfica del modelo CALPUFF con una resolución de aproximadamente 900m, esta información se puede observar en la Figura 23; asimismo, se identifican las localidades aledañas a la CETEPEC: La Mira (LM), Buenos Aires (BA), La Orilla (LO), Las Guacamayas (LG), Lázaro Cárdenas (LC), Melchor Ocampo (MO), El Mirador (EM) y Petacalco (PET).

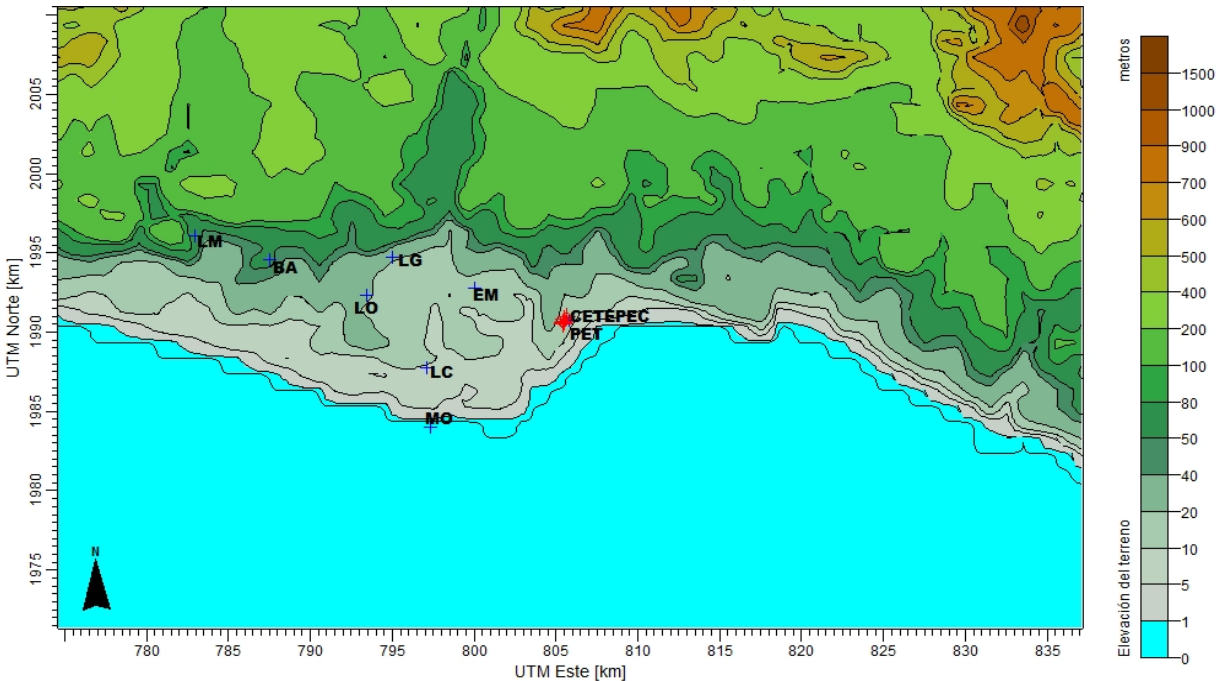


Figura 23. Representación del dominio procesado en la 1era. del modelo CALPUFF.

5.3.1. Módulo CALMET

En este módulo se utilizó el tiempo de zona UTC-0800 Pacific North America. Para la generación de los campos de viento y otras variables meteorológicas se emplearon los datos provenientes del modelo MM5, en este módulo se ingresa el rad de influencia sobre la región de estudio, de acuerdo a las características del terreno, en este caso, se cubrió un radio de influencia de 55 km. Se consideró trabajar con un perfil sobre la vertical de 0, 20, 40, 60, 80, 160, 320, 640, 1,200, 2,000, 3,000 y 4,000 m, para los perfiles de variables meteorológicas. Se delimitó el área de estudio entre la costa y agua, para que los datos sólo influyan en suelo, y el procesamiento de los datos fue con una resolución de 1 km.

5.3.2. Módulo CALPUFF

En esta etapa de procesamiento se utilizaron datos de emisión de mercurio por día y por unidad de generación eléctrica previamente calculados utilizando la metodología de la

USEPA/AP-42, los datos de consumo de combustible fueron proporcionados directamente por CFE, y se ingresaron las coordenadas para cada unidad de generación, así como las características físicas de cada unidad (altura y diámetro, velocidad y temperatura de los gases de salida). Fueron 365 datos de emisión procesados en CALPUFF para obtener 365 datos de concentración, así como el depósito seco por mercurio en la región de estudio. Para la simulación se utilizó el tipo de pluma: Partial Plume Penetration, ya que la CETEPEC está ubicada en la costa del Pacífico sur y ese tipo de pluma es idóneo para simular concentraciones de contaminantes cerca de la costa identificando la altura de la capa de mezcla. Referente al depósito seco (gas) por mercurio fue necesario incluir algunas características del contaminante: difusividad, reactividad y coeficiente de Henry, los datos utilizados para este propósito fueron acorde a la sugerencia del modelo CALPUFF. En este módulo se ingresó el contaminante a evaluar, en este caso mercurio. Finalmente, para conocer el nivel de depósito húmedo por mercurio, el cual, no fue simulado utilizando CALPUFF debido a que no se tuvo una base de datos completa de los eventos de lluvia en la región de estudio, se utilizó la concentración típica de mercurio en fase vapor en equilibrio con agua, de acuerdo a Segneur et al., 1994.

5.4.3. Módulo CALPOST

Este módulo corresponde a un post-procesamiento de la información proveniente de módulo de CALPUFF, en esta etapa, se obtuvieron promedios de concentración por mercurio cada 24 hr., al igual que el depósito seco. En general, CALPOST crea las isolíneas de concentración por mercurio en la región de estudio y visualiza qué receptores son más sensibles de tener un efecto por tal contaminante. Es importante señalar, que el trabajo realizado de obtener 365 datos de concentración por mercurio, de acuerdo al modelo CALPUFF, fue con el objetivo de comparar la concentración de referencia establecido por US DHHS con el resultado obtenido en este estudio.

Capítulo 6. RESULTADOS

Los resultados obtenidos en este estudio son presentados con su incertidumbre asociada al consumo de carbón de la CETEPEC, la emisión de mercurio, concentración de mercurio en el carbón mineral, ceniza y escoria, concentración de mercurio en aire ambiente, su depósito atmosférico y el nivel de inhalación por mercurio. Es importante considerar este parámetro (incertidumbre), debido a que es posible reducir dicho parámetro empleando mejores técnicas y metodologías referentes al consumo de carbón, el cálculo de la emisión de mercurio (el cual, depende de la concentración de mercurio en el carbón), aplicación del modelo de dispersión utilizado, etc. Por esta razón el parámetro de la incertidumbre caracteriza la dispersión de los valores que deberían atribuirse de forma razonable a la magnitud a medir.

Para determinar la incertidumbre asociada a las mediciones se consideró la media aritmética de los datos (consumo de combustible, emisión de mercurio, concentración de mercurio simulada en el modelo CALPUFF y su depósito atmosférico, concentración de mercurio en el carbón mineral y el nivel de inhalación por mercurio); así como la desviación estándar.

En la Tabla 24 se presentan los valores arriba descritos junto con la incertidumbre asociada a los datos obtenidos para mercurio, los cuales indican que en la actividad del consumo de combustible es necesario incorporar sistemas o metodologías apropiadas para reducir su incertidumbre. La suficiencia de datos es un factor importante para determinar la incertidumbre asociada a las mediciones, en este sentido, sólo se obtuvieron doce datos para el cálculo del depósito húmedo, lo cual, es necesario considerar más datos de lluvia de la zona de estudio para identificar correctamente la incertidumbre.

Tabla 24. Parámetros estadísticos asociados a los resultados obtenidos referente a mercurio.

Estadístico	Consumo de combustible, Mg/día	Emisión, kg/día	Concentración simulada, ng/m ³	Depósito seco, ng/m ² s	Depósito húmedo, ng/m ² mes	Nivel de inhalación*, mg Hg/kg Hg	Concentración de mercurio en el carbón mineral, mg/kg	Concentración de mercurio en la ceniza, mg/kg	Concentración de mercurio en la escoria, mg/kg
Número de datos	365	365	365	365	12	365	23	20	20
Media aritmética	15,979	5.32	2.8	1.4x10 ⁻²	3.4	2.9x10 ⁻³	0.335	0.148	0.017
Desviación Estándar	3,264	1.09	1.78	8x10 ⁻³	6.9	1.6x10 ⁻³	0.13	0.015	0.014
Incertidumbre	171	0.06	0.09	4.1x10 ⁻⁴	2	8.3x10 ⁻⁵	0.03	0.004	0.004

* Caso ejemplo: comunidad Lázaro Cárdenas

De acuerdo a Lawrence B. Gratt, 1996, es necesario ajustar la incertidumbre de la concentración obtenida a través del modelo de dispersión considerando el valor de la incertidumbre asociada al modelo; así como la incertidumbre asociada a la concentración simulada y de la fuente (emisión). El ajuste incorpora la función log-normal, debido a que la concentración simulada de mercurio tiene un comportamiento gaussiano.

La ecuación (5) indica los parámetros que fueron considerados para determinar la concentración máxima y mínima referente a la concentración obtenida por el modelo (2.8 ng/m^3); es decir, la incertidumbre asociada de esa concentración.

$$(\log s_x)^2 = (\log s_{stat})^2 + (\log s_{model})^2 + (\log s_{fuente})^2 \quad (5)$$

Dónde:

s_x : incertidumbre debida al modelo de dispersión.

s_{stat} : incertidumbre asociada con parámetros estadísticos.

s_{model} : incertidumbre asociada al modelo de dispersión, un valor estándar es de 2.

s_{fuente} : incertidumbre asociada a la emisión de la fuente (CETEPEC).

$$(\log s_x)^2 = (\log 1.78)^2 + (\log 2)^2 + (\log 1.09)^2$$

$$s_x = 2.5$$

La incertidumbre asociada a la concentración obtenida por el modelo de 2.8 ng/m^3 es:

$$\text{concentración mínima} = \frac{2.8 \frac{\text{ng}}{\text{m}^3}}{2.4} = 1.2 \frac{\text{ng}}{\text{m}^3}$$

$$\text{concentración máxima} = 2.8 \frac{\text{ng}}{\text{m}^3} * 2.5 = 7.0 \frac{\text{ng}}{\text{m}^3}$$

6.1. Emisión de mercurio a la atmósfera y su variabilidad temporal

Los resultados correspondientes a la emisión de mercurio fueron obtenidos por la ecuación (3) indicada en el capítulo de metodología empleada para este estudio. Es necesario considerar que se utilizó el contenido de mercurio en el carbón obtenido por la Dra. Violeta Mugica para México en el año de 2003, utilizando muestras de carbón mineral que utilizan las carboeléctricas instaladas en la parte norte de nuestro país, debido a que no se tienen muchos registros sobre el contenido de mercurio en el combustible para la generación de electricidad. Un ejemplo del empleo de la ecuación (3), es el que se muestra a continuación, considerando un contenido de mercurio de 0.333 mg/kg, un factor de emisión modificado por la USEPA (USEPA,1997) con un valor de 1 correspondiente al precipitador electrostático como un sistema de control instalado en la CETEPEC, un valor de 1 correspondiente a que en nuestro país no se realiza el lavado de carbón previo a su combustión, así como utilizando un consumo de combustible por día y por unidad de generación eléctrica correspondiente al año de estudio de 2013. Toda la información fue proporcionada directamente por la Comisión Federal de Electricidad. En la Tabla 24 se presenta, como caso ejemplo, la información correspondiente al consumo de combustible para el mes de enero de 2013, podemos notar que el consumo de combustible es por día y por unidad de energía eléctrica, información que a nivel internacional es viable para otros estudios. Algunas unidades de generación estuvieron fuera de servicio y mediante la Tabla 25 podemos notar que la U3 y U6 no tuvieron funcionamiento durante todo el mes de enero; mientras que la U5 inició su funcionamiento a partir del día 07 de enero.

Tabla 25. Consumo de combustible (Mg) para la generación de electricidad de la CETEPEC por día y por unidad de generación eléctrica para el año de 2013. Caso ejemplo: enero de 2013.

Mes		Consumo de carbon \pm 171 Mg						
		U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7
ENERO	1	2,006	1,883	0	2,921	0	0	4,227
	2	2,626	2,068	0	2,735	0	0	4,820
	3	2,677	1,949	0	2,430	0	0	4,840
	4	2,751	0	0	2,826	0	0	4,840
	5	2,543	0	0	2,852	0	0	4,633
	6	2,067	0	0	2,804	0	0	4,177
	7	1,972	0	0	2,836	826	0	4,755
	8	1,436	1,908	0	2,832	2,667	0	4,861
	9	2,413	2,077	0	2,871	2,779	0	5,056
	10	2,776	2,079	0	2,813	2,844	0	4,879
	11	2,664	2,120	0	2,832	1,150	0	4,887
	12	2,882	2,099	0	2,900	2,197	0	5,124
	13	2,562	2,055	0	2,873	2,580	0	4,817
	14	2,698	2,037	0	2,811	1,548	0	4,687
	15	2,658	2,068	0	2,849	0	0	4,906
	16	2,872	2,101	0	2,847	45	0	4,960
	17	2,781	2,091	0	2,898	2,669	0	4,951
	18	2,683	2,080	0	2,908	2,754	0	4,887
	19	2,392	2,000	0	2,906	2,428	0	4,684
	20	2,215	1,983	0	2,898	2,203	0	4,715
	21	2,640	1,989	0	2,859	2,597	0	4,708
	22	2,634	2,055	0	1,562	2,709	0	4,830
	23	2,546	31	0	0	2,691	0	4,918
	24	2,767	646	0	0	2,713	0	5,066
	25	2,788	2,057	0	0	2,728	0	5,009
	26	2,650	2,031	0	0	2,614	0	4,721
	27	2,511	2,000	0	0	2,527	0	4,699
	28	2,716	2,079	0	0	2,734	0	4,891
	29	2,791	1,863	0	0	2,777	0	5,001
	30	2,775	2,040	0	0	2,778	0	4,895
	31	2,701	2,062	0	0	2,684	0	4,837

Aunque de la U1 a la U6 tienen la misma capacidad de generación de 350 MW, no tienen el mismo consumo de carbón, debido a que el sistema de control de energía en México (CENACE) administra la generación de electricidad y decide el periodo para aumentar el consumo de dichas unidades de generación cuando hay demanda de electricidad o en su defecto una disminución de energía eléctrica, lo cual, repercute en cada unidad de generación; mientras que la U7, que operativamente es una unidad supercrítica, tiene una capacidad de 678 MW siendo una de las más grandes a nivel Latino-América.

Utilizando la ecuación (3) para el cálculo de la emisión de mercurio:

$$E = [Hg](A)(\phi)(FEM) \quad (3)$$

dónde:

E : emisión $\left(\frac{\text{masa contaminante}}{\text{tiempo}}\right)$

$[Hg]$: contenido de mercurio en el carbón $\left(\frac{\text{masa contaminante}}{\text{masa combustible}}\right)$

A : actividad industrial $\left(\frac{\text{masa combustible}}{\text{tiempo}}\right)$

ϕ : lavado del carbón previo a su combustión, %

FEM : factor de emisión modificado de acuerdo a la USEPA

Ingresando los valores correspondientes, se obtiene la emisión de mercurio para el día 01 de enero de 2013, caso ejemplo U1. El factor de 10^{-3} indica la conversión de unidades a kg/día.

$$E = (10^{-3}) \left(0.333 \frac{\text{mg}_{Hg}}{\text{kg}_{\text{carbón}}}\right) \left(2006 \frac{\text{ton}_{\text{carbón}}}{\text{día}}\right) (1)(1) = 0.67 \frac{\text{kg}}{\text{día}}$$

En este caso la emisión de mercurio en fase vapor para el día 01 de enero de 2013 con respecto a la U1 fue de 0.67 kg/día.

Aplicando la misma base de cálculo para el resto de las unidades de generación eléctrica se obtienen las emisiones de mercurio en fase vapor que se muestran en la Tabla 26, para el mes de enero de 2013 por día y por unidad de generación eléctrica. En este caso, la U7 tiene mayor emisión de mercurio en fase vapor debido a que tiene mayor capacidad de generación, mientras que la U1 tuvo una mayor emisión comparada con el resto de las unidades teniendo la misma capacidad de generación.

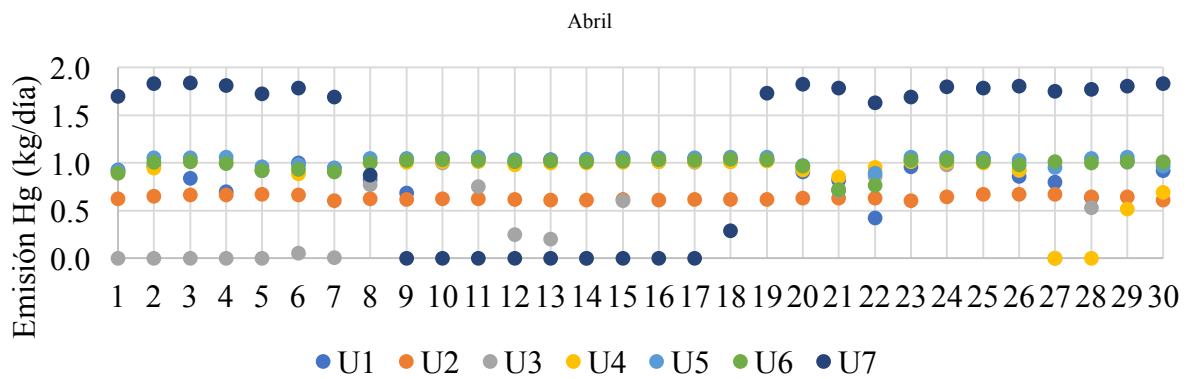
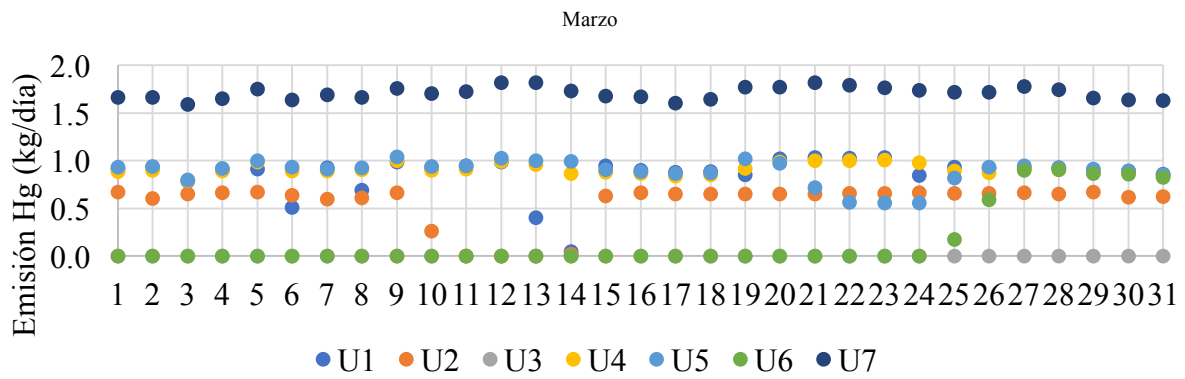
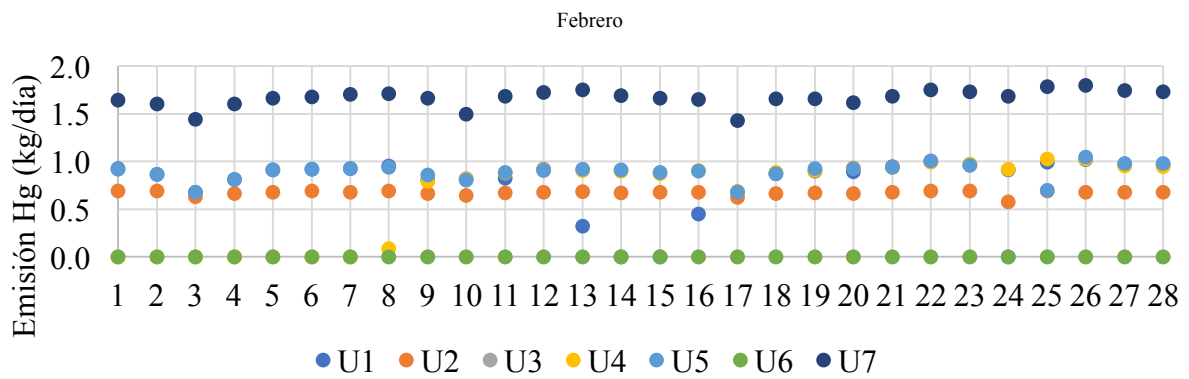
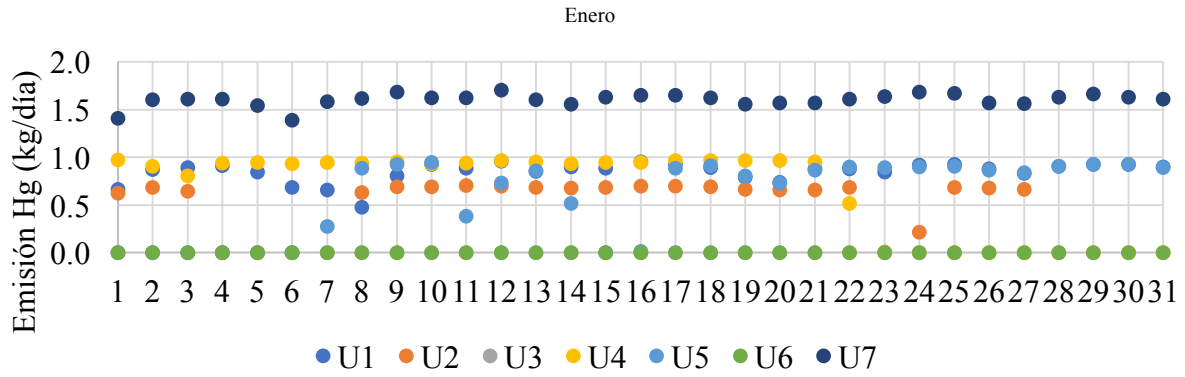
Utilizando la ecuación (3) se obtuvieron 365 datos de emisión de mercurio en fase vapor, los cuales, a manera de ejemplo se presenta el mes de enero, tanto el consumo de combustible como el cálculo de la emisión.

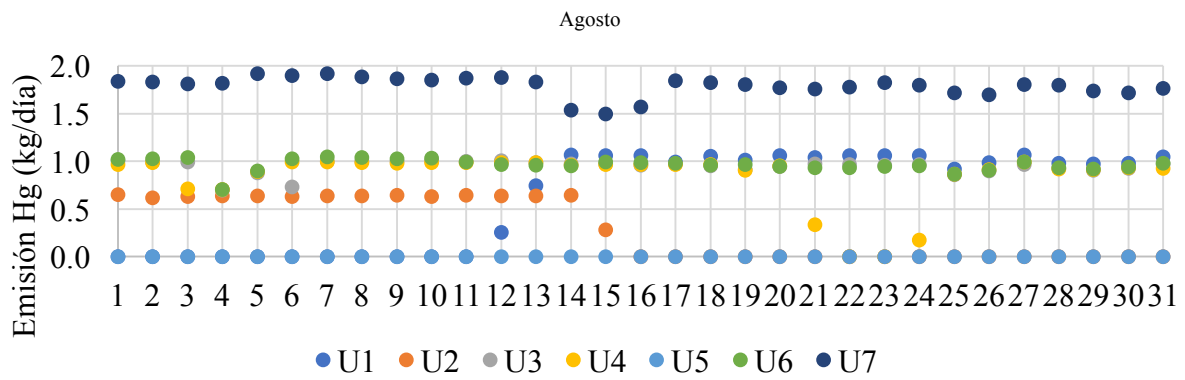
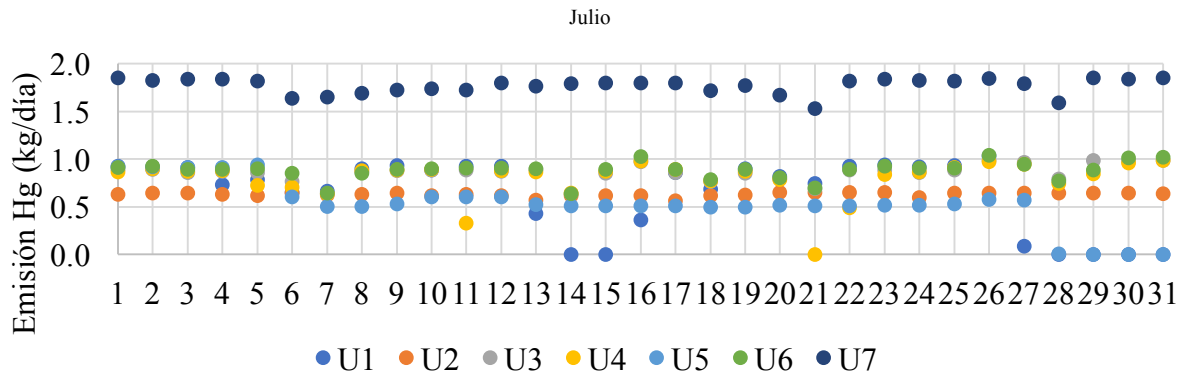
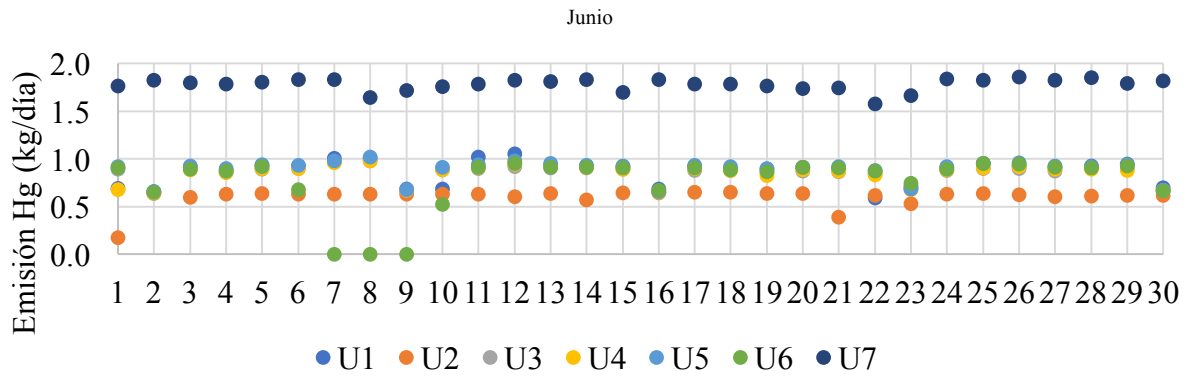
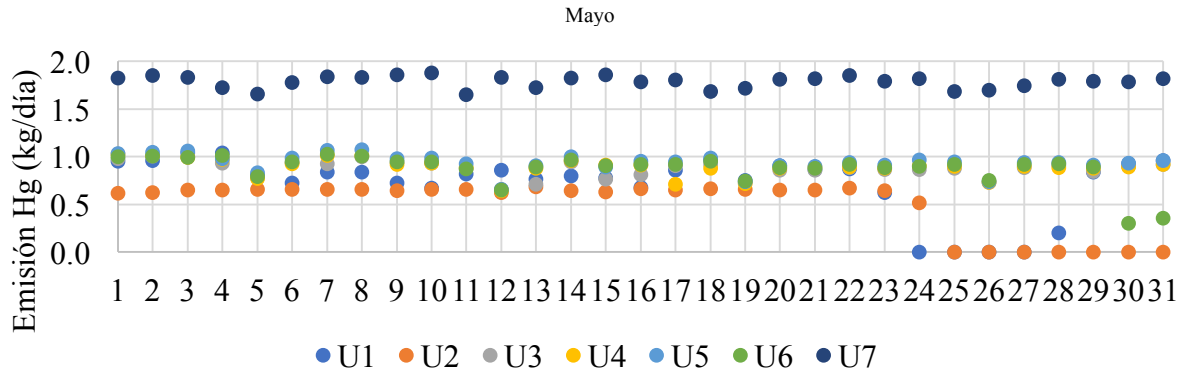
La variabilidad temporal de las emisiones de mercurio por día y por unidad de generación eléctrica de la CETEPEC se muestran en la Figura 24 en donde se puede observar que algunas unidades de generación dejaron de funcionar por algunos días o meses, principalmente por mantenimiento preventivo en la caldera, sistema de control o en la misma unidad de generación, también la disponibilidad del combustible para cada unidad de generación puede ser un factor por el que algunas unidades dejaron de funcionar por periodos largos de tiempo.

Mediante la Figura 24, podemos identificar una emisión de mercurio de 0.5 a 1.2 kg/día para la U1 a U6. La U7, es la que presentó mayores niveles de emisión, llegando a una emisión máxima de 1.8 kg/día. Generalmente, la U7 estuvo siempre por arriba en la emisión de mercurio respecto al resto de las otras unidades de generación, debido a que es una unidad considerada como súper-crítica, en el mes de abril se puede observar que esta unidad dejó de funcionar por algunos días, debido a mantenimiento preventivo y en el mes de octubre no tuvo funcionamiento para la generación de energía eléctrica.

Tabla 26. Resultados obtenidos de la emisión de mercurio en fase vapor (kg/día) y por unidad de generación eléctrica. Caso ejemplo: enero de 2013.

Mes	Emisión de mercurio en fase vapor ± 0.06 kg/día							
	U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7	
ENERO	1	0.67	0.63	0.00	0.97	0.00	0.00	1.41
	2	0.87	0.69	0.00	0.91	0.00	0.00	1.61
	3	0.89	0.65	0.00	0.81	0.00	0.00	1.61
	4	0.92	0.00	0.00	0.94	0.00	0.00	1.61
	5	0.85	0.00	0.00	0.95	0.00	0.00	1.54
	6	0.69	0.00	0.00	0.93	0.00	0.00	1.39
	7	0.66	0.00	0.00	0.94	0.28	0.00	1.58
	8	0.48	0.64	0.00	0.94	0.89	0.00	1.62
	9	0.80	0.69	0.00	0.96	0.93	0.00	1.68
	10	0.92	0.69	0.00	0.94	0.95	0.00	1.62
	11	0.89	0.71	0.00	0.94	0.38	0.00	1.63
	12	0.96	0.70	0.00	0.97	0.73	0.00	1.71
	13	0.85	0.68	0.00	0.96	0.86	0.00	1.60
	14	0.90	0.68	0.00	0.94	0.52	0.00	1.56
	15	0.89	0.69	0.00	0.95	0.00	0.00	1.63
	16	0.96	0.70	0.00	0.95	0.01	0.00	1.65
	17	0.93	0.70	0.00	0.96	0.89	0.00	1.65
	18	0.89	0.69	0.00	0.97	0.92	0.00	1.63
	19	0.80	0.67	0.00	0.97	0.81	0.00	1.56
	20	0.74	0.66	0.00	0.97	0.73	0.00	1.57
	21	0.88	0.66	0.00	0.95	0.86	0.00	1.57
	22	0.88	0.68	0.00	0.52	0.90	0.00	1.61
	23	0.85	0.01	0.00	0.00	0.90	0.00	1.64
	24	0.92	0.21	0.00	0.00	0.90	0.00	1.69
	25	0.93	0.68	0.00	0.00	0.91	0.00	1.67
	26	0.88	0.68	0.00	0.00	0.87	0.00	1.57
	27	0.84	0.67	0.00	0.00	0.84	0.00	1.56
	28	0.90	0.69	0.00	0.00	0.91	0.00	1.63
	29	0.93	0.62	0.00	0.00	0.92	0.00	1.67
	30	0.92	0.68	0.00	0.00	0.93	0.00	1.63
	31	0.90	0.69	0.00	0.00	0.89	0.00	1.61





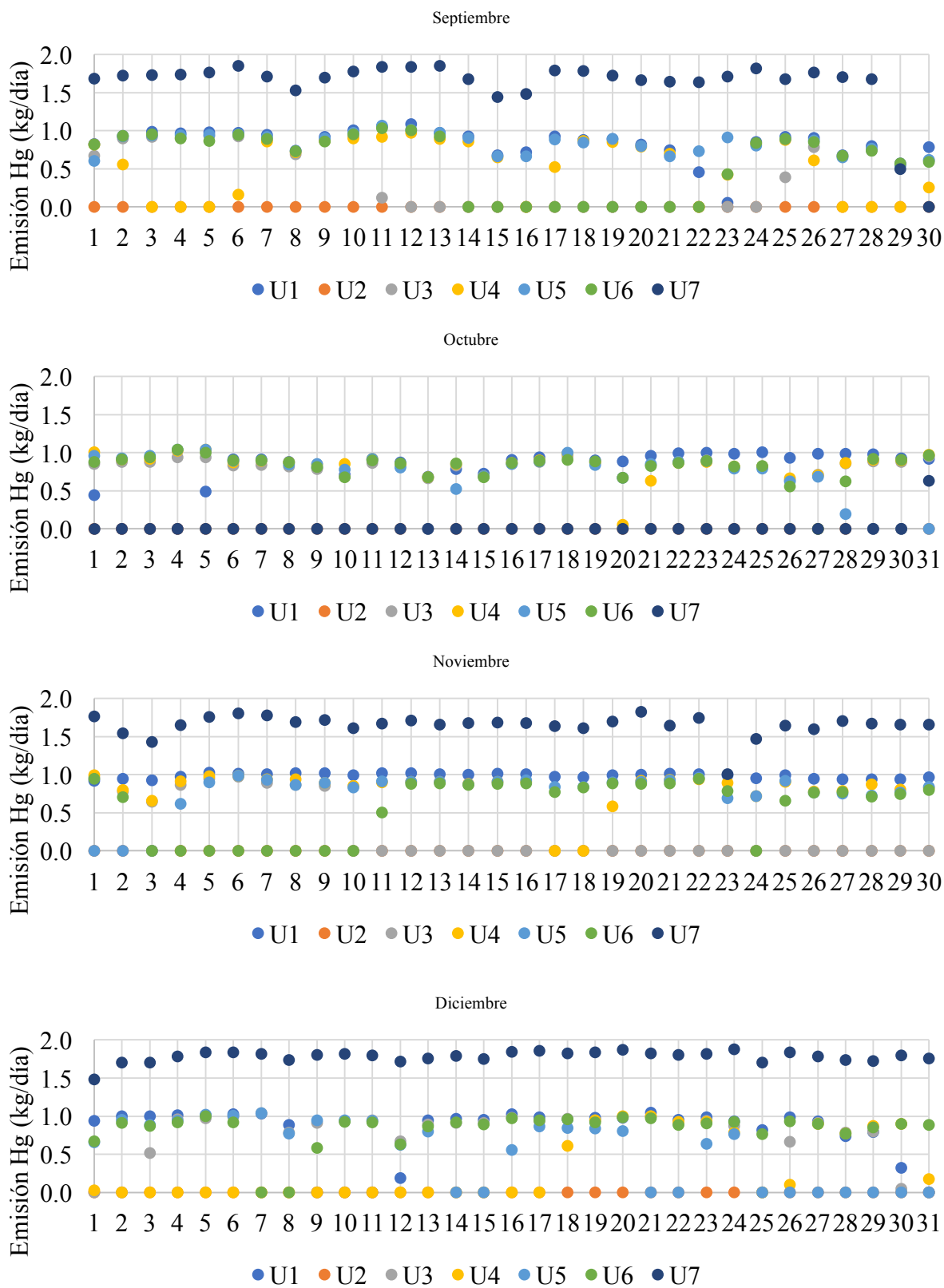


Figura 24. Variabilidad temporal de las emisiones de mercurio en fase vapor por día para cada mes del año de 2013, y por unidad de generación eléctrica.

Utilizar datos reales de consumo de combustible por día proporcionados directamente por la CFE es una actividad de lo más importante, ya que se puede identificar el comportamiento por día de cada unidad de generación eléctrica, así como la emisión de mercurio.

La variabilidad temporal de las emisiones de mercurio se presenta en la Figura 25 identificando que la mayor emisión ocurrió para el periodo de abril a julio, debido a que en este periodo se presentó mayor demanda de energía eléctrica, considerando que es época de calor, los sistemas de aire acondicionado funcionaron la mayor parte del tiempo. Los días de mayor emisión de mercurio fueron 19, 20, 23 al 26, 29 y 30 de abril; 1 al 4, 7 al 10, 14, 18 y 22 de mayo; 11 al 14, 25 al 26, 28 al 29 de junio; 1 al 2, y 26 de julio; considerando emisiones de mercurio por arriba de 7 kg/día. Cabe señalar que en los días 19, 24 y 25 de abril se identificó una emisión de 7.53, 7.56 y 7.59 kg/día, respectivamente; debido a que, en estos días, todas las unidades de generación eléctrica estuvieron en servicio con su capacidad máxima y el consumo total de carbón fue de 22, 614 a 22,784 Mg.

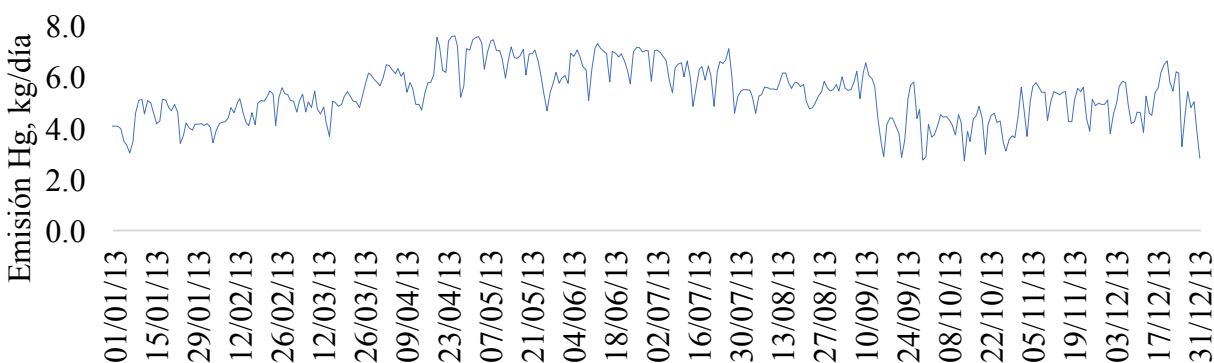


Figura 25. Variabilidad temporal de las emisiones de mercurio en fase vapor provenientes de la CETEPEC a partir del 1 de enero al 31 de diciembre de 2013.

De acuerdo a la Figura 26 se puede notar que las emisiones de mercurio incrementan a partir del mes de marzo a junio, y a partir del mes de octubre, vuelve a incrementar la emisión de mercurio, referente a la mediana de datos para cada mes, y a partir del mes de marzo a junio hubo un aumento en la generación de electricidad; es decir, hubo mayor demanda de electricidad

en ese periodo debido a que es época de primavera y los sistemas de aire acondicionado funcionan al 100 % durante la mayor parte del día. La variabilidad de las emisiones de mercurio respecto a la mediana es diferente para cada mes debido a que el consumo de combustible es intermitente para cada unidad de generación eléctrica; es decir, algunos días, las unidades de generación funcionaron a diferente carga de combustible, y mediante la Tabla 27 podemos identificar los parámetros estadísticos asociados al diagrama de cajas.

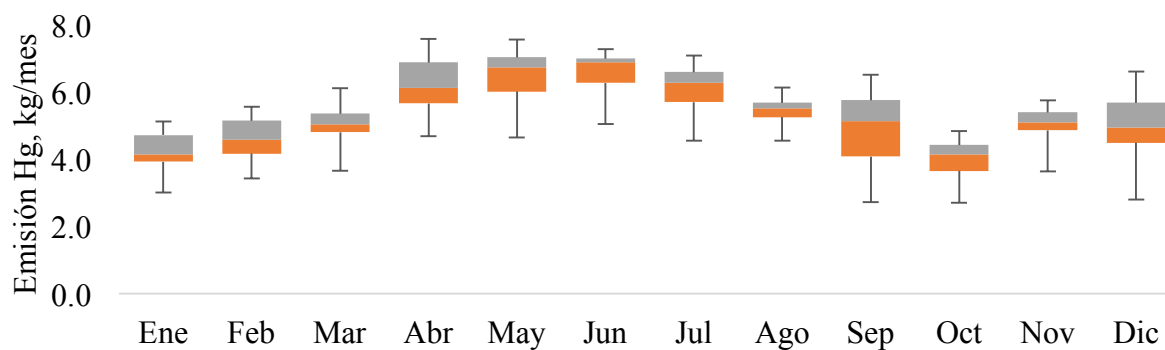


Figura 26. Variabilidad temporal de las emisiones de mercurio por mes del año de 2013.

Tabla 27. Información estadística para cada mes de acuerdo a la emisión de mercurio del año de 2013.

Estadístico	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
Datos	31	28	31	30	31	30	31	31	30	31	30	31
Total	132.28	130.17	157.87	185.74	204.08	198.64	189.50	169.34	144.44	124.37	151.18	154.67
Máximo	5.13	5.57	6.13	7.59	7.57	7.29	7.10	6.15	6.53	4.84	5.77	6.61
Mínimo	3.01	3.43	3.67	4.70	4.66	5.06	4.56	4.57	2.74	2.71	3.66	2.81
Media	4.27	4.65	5.09	6.19	6.58	6.62	6.11	5.46	4.81	4.01	5.04	4.99
Des.Std.	0.59	0.56	0.52	0.82	0.72	0.55	0.67	0.36	1.13	0.51	0.54	0.92
Percentil 25	3.94	4.18	4.81	5.67	6.03	6.28	5.71	5.26	4.09	3.66	4.88	4.50
Percentil 50	4.16	4.59	5.04	6.14	6.75	6.89	6.28	5.52	5.15	4.16	5.11	4.96
Percentil 75	4.73	5.16	5.37	6.89	7.05	7.01	6.60	5.69	5.77	4.43	5.41	5.69
25% datos	0.22	0.41	0.23	0.47	0.73	0.61	0.57	0.26	1.06	0.49	0.23	0.46
75% datos	0.57	0.57	0.33	0.75	0.30	0.11	0.32	0.17	0.62	0.28	0.30	0.73

6.2. Variabilidad de la emisión de Hg por unidad de generación eléctrica

Considerando que de la U1 a la U6 tienen la misma capacidad de generación eléctrica (350 MW), es importante señalar que el funcionamiento de cada unidad es diferente, ya que todas las unidades de generación no funcionan a la misma capacidad referente al consumo de combustible, la U2 y la U3 funcionaron 213 y 230 días, respectivamente, ya que estuvieron fuera de funcionamiento por meses, mientras que la U6 estuvo en funcionamiento 250 días. La U1, U4 y U5 funcionaron entre 305 y 335 días, siendo la U1 que funcionó 335 días. Por otro lado, la U7 con 678 MW de capacidad estuvo por arriba de las demás unidades, debido a que es una unidad supercrítica, la cual funcionó 325 días con capacidad máxima, y mediante la Figura 27 se puede observar la variabilidad de cada unidad de generación eléctrica, así como los parámetros estadísticos por unidad de generación en la Tabla 28, podemos notar que la mediana de los datos de la U1 a U6 son similares, excepto la U2 ya que estuvo fuera de servicio por meses y fue la que en promedio presentó 0.5 kg/año como emisión de mercurio.

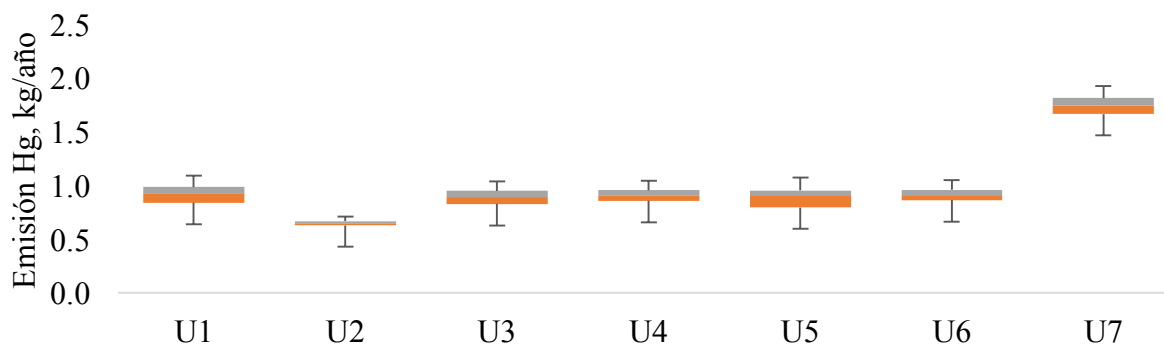


Figura 27. Variabilidad temporal de las emisiones de mercurio para cada unidad de generación eléctrica del año de 2013.

Tabla 28. Información estadística para cada unidad de generación eléctrica referente a la emisión de mercurio, kg/año, 2013.

Estadístico	U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7
Datos	335	213	230	319	305	258	325
Total	293.8	134.6	195.9	273.5	260.0	227.2	556.9
Máximo	1.09	0.71	1.04	1.04	1.07	1.05	1.92
Mínimo	0.05	0.01	0.01	0.00	0.01	0.18	0.29
Media	0.88	0.63	0.85	0.86	0.85	0.88	1.71
Des. Std.	0.17	0.09	0.16	0.18	0.17	0.13	0.17
Percentil 25	0.84	0.63	0.82	0.85	0.79	0.86	1.66
Percentil 50	0.92	0.65	0.89	0.90	0.91	0.91	1.74
Percentil 75	0.98	0.66	0.95	0.95	0.95	0.96	1.81
25% datos	0.09	0.02	0.06	0.05	0.12	0.04	0.08
75% datos	0.06	0.02	0.06	0.05	0.04	0.05	0.07

6.3. Generación de energía por unidad de generación y capacidad de carga

Los datos sobre la generación de electricidad por unidad de generación y por mes, proporcionados por la CFE, para el año de 2013, se puede identificar la generación de electricidad (%) respecto a la generación real para cada unidad de generación eléctrica. En este caso de la U1 a U6, la generación real es 3,066 GW-hr, considerando los 365 días de funcionamiento y una capacidad de 350 MW, mientras que la U7 tiene una generación real de 5,939 GW-hr con una capacidad de 678 MW. En la Tabla 29, podemos identificar que a la U1 le correspondió el 74 % de generación respecto a su generación real, el 69 % a la U4, el 67 % a la U5, el 58 % a la U6 y el 81 % a la U7. La U2 y U3 correspondió el 34 % y 49 %, respectivamente, de su generación real.

Tabla 29. Generación de electricidad (GW-hr) para cada unidad de generación eléctrica de la CETEPEC correspondiente al año de 2013.

Generación de energía, GW-hr, 2013							
Mes	U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7
Generación total	2,272	1,041	1,512	2,124	2,051	1,771	4,813
Generación real	3,066	3,066	3,066	3,066	3,066	3,066	5,939
% Generación	74	34	49	69	67	58	81

El complemento de la Tabla 29 se muestra en la Figura 28, en donde se puede identificar la generación de energía para cada unidad de generación por mes de la CETEPEC, la U7, unidad súper-crítica, a lo largo del año presentó una generación alrededor de 500 GW-hr debido a que consume mayor combustible, mientras que las otras unidades presentaron alrededor de 200 GW-hr; asimismo se puede notar que en los meses de abril a julio, todas las unidades funcionaron para generar electricidad indicando que hubo una demanda de energía.

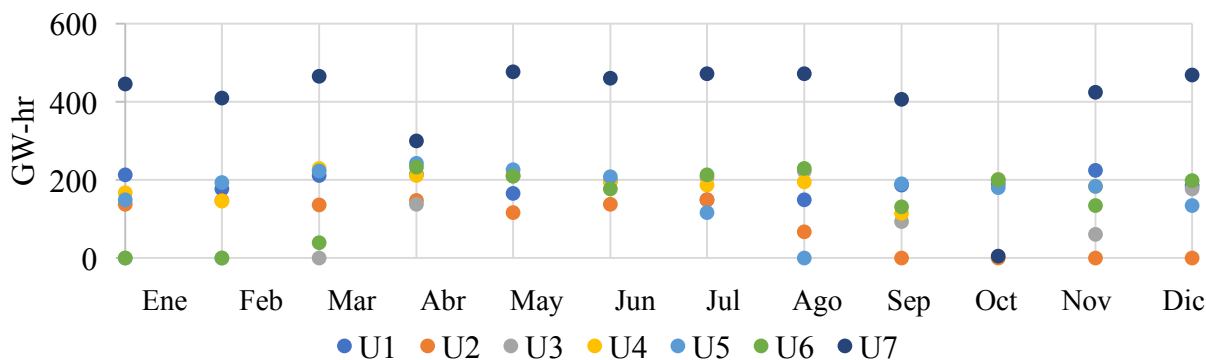


Figura 28. Generación de energía (GW-hr) para cada unidad de generación eléctrica por mes de la CETEPEC correspondiente al año de 2013.

La capacidad de carga para cada unidad de generación eléctrica se presenta en la Figura 29, en la cual, se puede observar que, a partir del mes de abril hasta julio, todas las unidades de generación estuvieron funcionando. La U2 presentó capacidad de carga alrededor del 50 % y al final del año no funcionó debido a mantenimiento en dicha unidad, las otras unidades funcionaron arriba del 60 % de carga, sólo que la U6 a partir del mes de marzo presentó un

funcionamiento óptimo, la U4 presentó cargas de combustible intermitentes para el mes de septiembre y diciembre, la U7 no funcionó en el mes de octubre; sin embargo, su capacidad de carga a lo largo del año fue del 90 %, finalmente, la U3 inició funcionamiento en el mes de abril y tuvo cargas intermitentes de combustible en septiembre y noviembre.

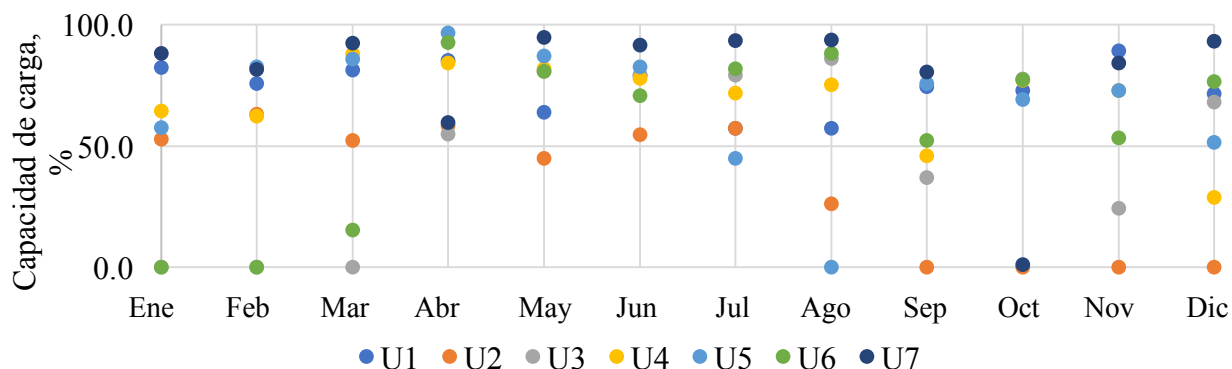


Figura 29. Capacidad de carga (%) para cada unidad de generación eléctrica de la CETEPEC a partir del mes de enero a diciembre de 2013.

6.4. Consumo de combustible y generación de energía en 2013

De acuerdo a la Figura 30, el comportamiento del consumo de combustible y la generación de energía de la CETEPEC a lo largo de 2013 fue similar. Sólo que, en el mes de octubre, los dos parámetros se intersectan, debido a que en este mes se registró el menor consumo de combustible (373,472 Mg) de la CETEPEC por lo que la generación de energía también fue la más baja (980 GW-hr), esto fue debido a que la U7 no tuvo actividad para ese mes; sin embargo, a partir de ese mes, el consumo de combustible vuelve a incrementar para los meses consecutivos. La generación de energía máxima se localizó en el mes de mayo con 1622 GW-hr a un consumo de 612,845 Mg de combustible. El consumo total de la CETEPEC fue de 5,832,660 Mg de carbón con una generación de energía total de 15,584 GW-hr.

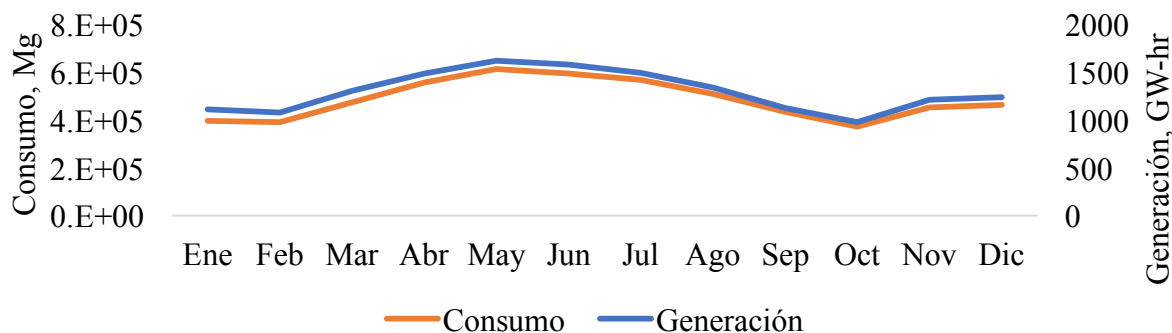


Figura 30. Comportamiento del consumo de combustible y la generación de electricidad por mes correspondiente al año de 2013 de la CETEPEC.

6.5. Variabilidad temporal y espacial de las concentraciones de mercurio

Teniendo en cuenta los 365 datos de emisión de mercurio en fase vapor, correspondientes al año de 2013, obtenidos mediante la metodología de la USEPA (USEPA, 1997), se determinó el transporte, dispersión y la concentración para mercurio utilizando el modelo de dispersión CALPUFF, y en la Figura 31 se muestra la variabilidad de las concentraciones obtenidas de mercurio en fase vapor, identificando que en el mes de abril se presentaron las concentraciones más altas del año de 2013. En específico, los días 2, 18 y 19 de abril con concentraciones de 11.1, 14.0 y 10.4 ± 0.09 ng/m³ de mercurio, respectivamente.

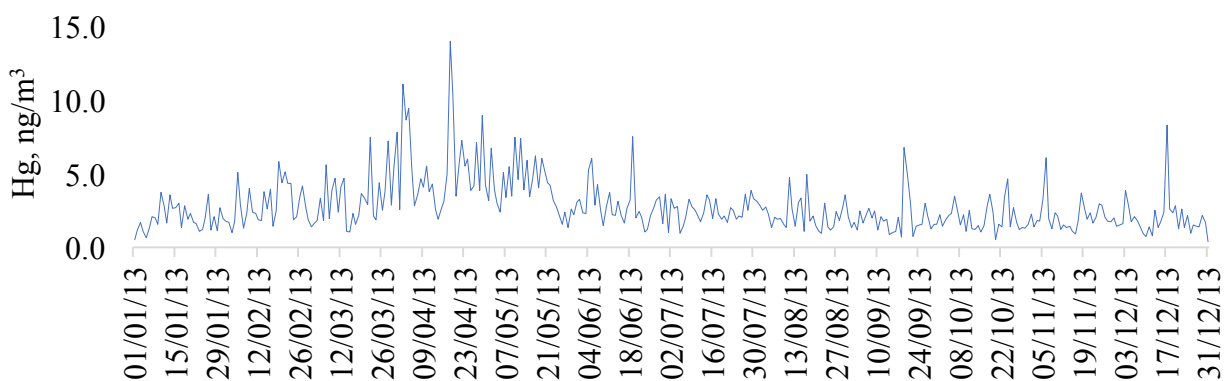


Figura 31. Variabilidad temporal de la concentración de mercurio en fase vapor del 1 de enero al 31 de diciembre de 2013 proveniente de la CETEPEC aplicando el modelo CALPUFF.

A partir del mes de marzo, las concentraciones de mercurio van en aumento hasta el mes de abril, después de este periodo, las concentraciones tienen un decremento hasta diciembre de

acuerdo a la Figura 32. Existe una mayor variabilidad de las concentraciones de mercurio a partir del percentil 50 hasta el percentil 75 para cada mes, indicando que la concentración tiende a aumentar que a disminuir para los siguientes periodos correspondientes a la generación de electricidad a base de carbón mineral en México.

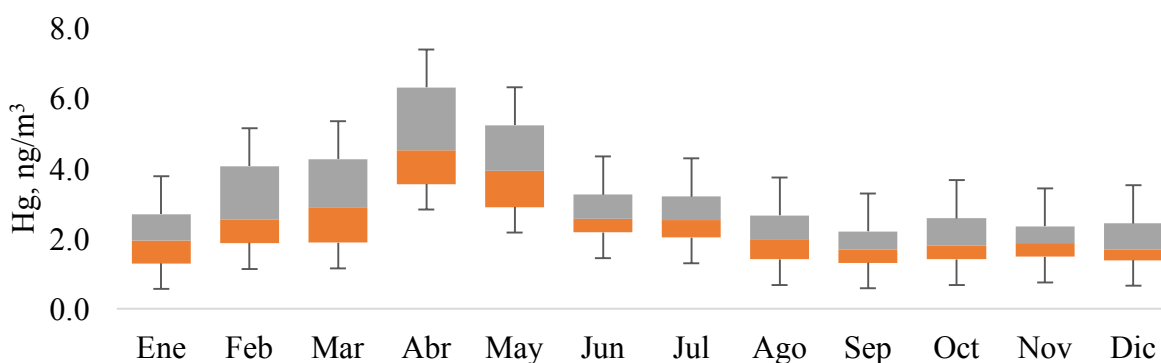


Figura 32. Variabilidad temporal de la concentración de mercurio en fase vapor proveniente de la CETEPEC del año de 2013.

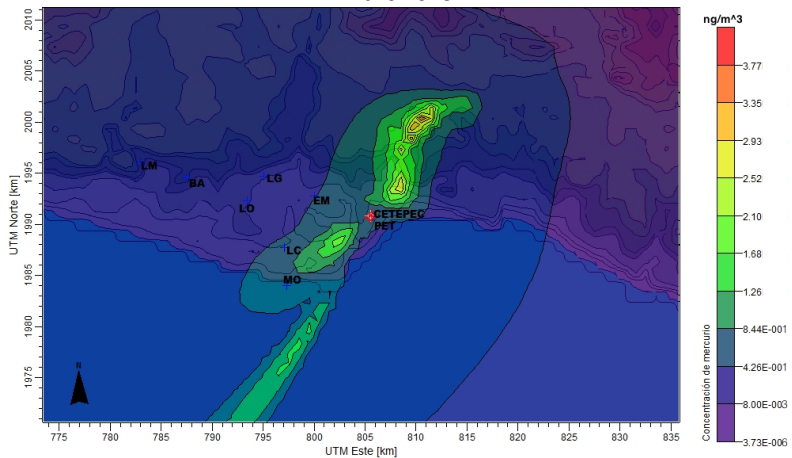
Los meses de abril y mayo reflejan mayor variabilidad de las concentraciones de mercurio a los otros meses, debido a que el consumo de combustible fue mayor; es decir, hubo mayor demanda de generación eléctrica, en este sentido, todas las unidades de generación funcionaron, aspectos de meteorología también influyen para que en estos meses se note una mayor variabilidad, y en la Tabla 30 se presentan los parámetros estadísticos de acuerdo a la información anterior.

En la Figura 33 se muestra el día para cada mes en que se registró la más alta concentración de mercurio de acuerdo al modelo CALPUFF, identificando las zonas sensibles que necesitan protección; asimismo se observa que los ecosistemas pueden sufrir un efecto por el depósito de mercurio.

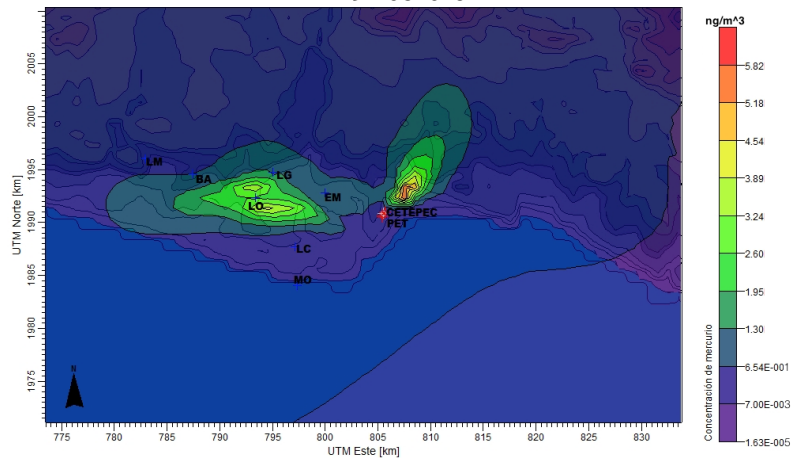
Tabla 30. Información estadística referente a la concentración de mercurio en fase vapor.

Estadístico	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
Datos	31	28	31	30	31	30	31	31	30	30	31	31
Total	61.38	83.19	103.23	165.75	125.94	87.44	77.28	68.99	60.41	61.88	63.07	61.94
Máximo	3.77	5.82	7.85	14.00	7.49	7.53	3.90	4.96	6.81	4.67	6.08	8.30
Mínimo	0.56	1.02	1.07	1.93	1.35	1.05	0.98	0.97	0.73	0.55	0.93	0.77
Media	1.98	2.97	3.33	5.53	4.06	2.91	2.49	2.23	2.01	2.00	2.10	2.00
Des.Std.	0.85	1.32	1.87	2.91	1.66	1.40	0.74	0.99	1.25	0.91	0.99	1.38
Percentil 25	1.29	1.87	1.88	3.54	2.89	2.17	2.02	1.41	1.31	1.41	1.48	1.38
Percentil 50	1.94	2.55	2.89	4.50	3.91	2.56	2.52	1.96	1.69	1.79	1.87	1.68
Percentil 75	2.69	4.05	4.25	6.29	5.21	3.24	3.19	2.65	2.20	2.57	2.35	2.42
25% datos	0.66	0.68	1.02	0.96	1.03	0.39	0.50	0.56	0.39	0.38	0.39	0.30
75% datos	0.75	1.51	1.36	1.79	1.30	0.68	0.67	0.69	0.51	0.78	0.48	0.74

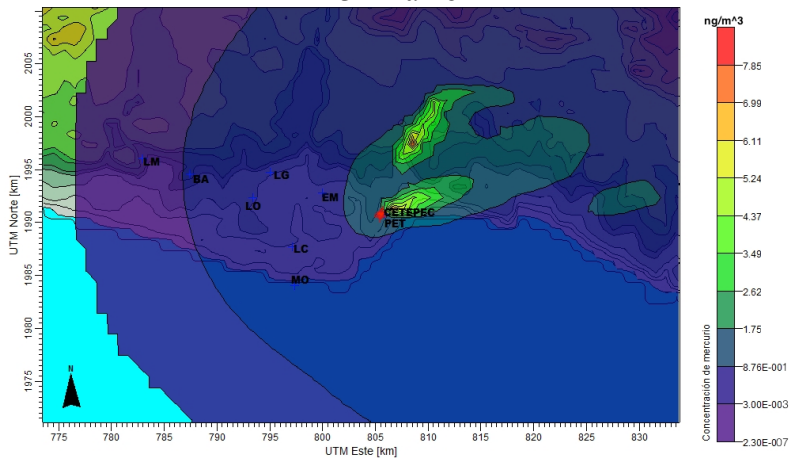
10 enero



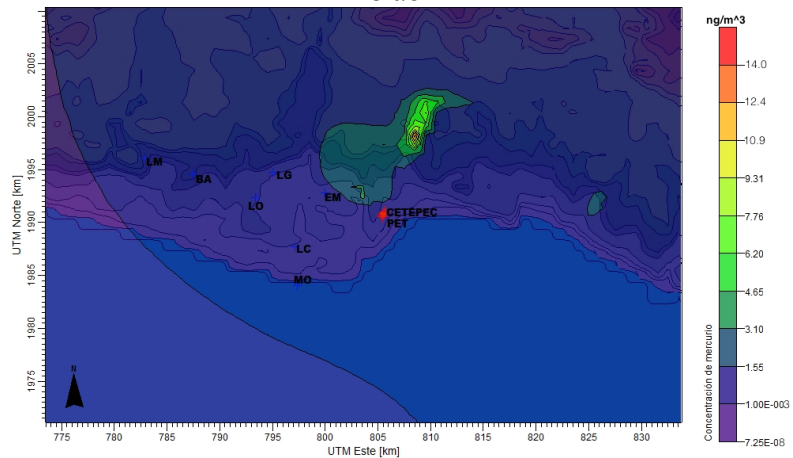
19 febrero



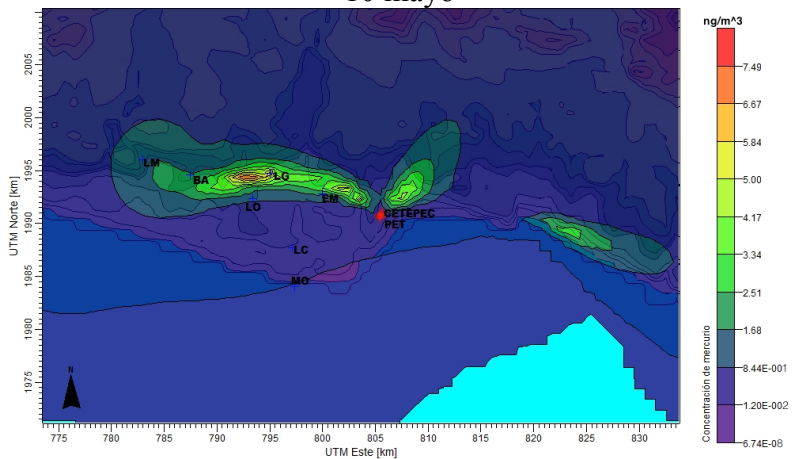
31 marzo



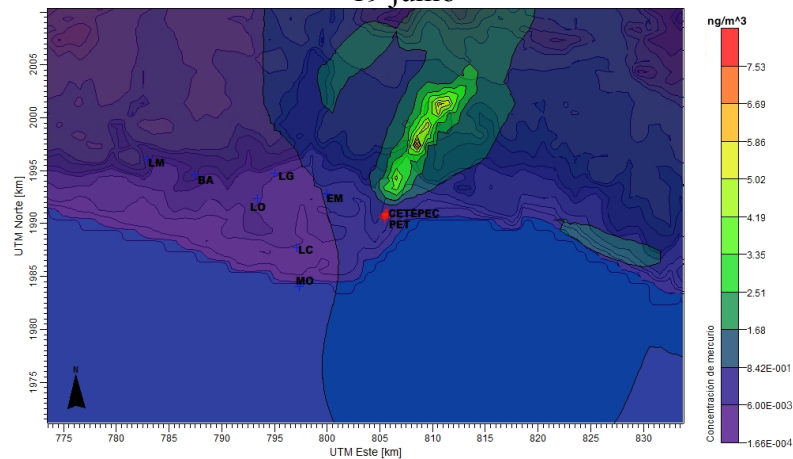
18 abril



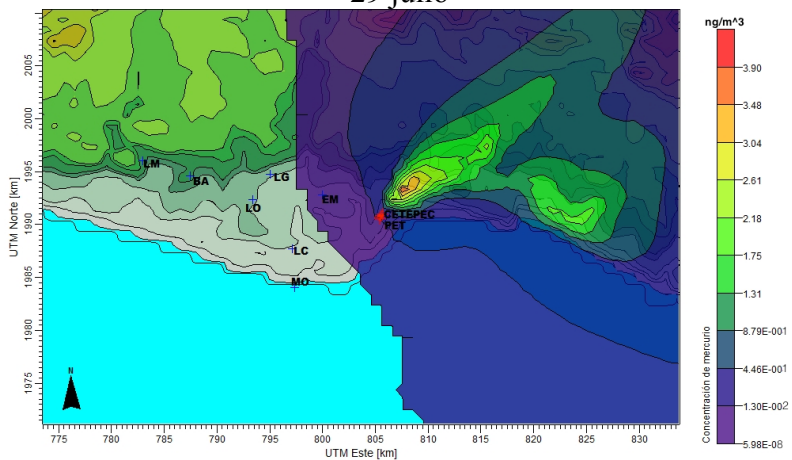
10 mayo



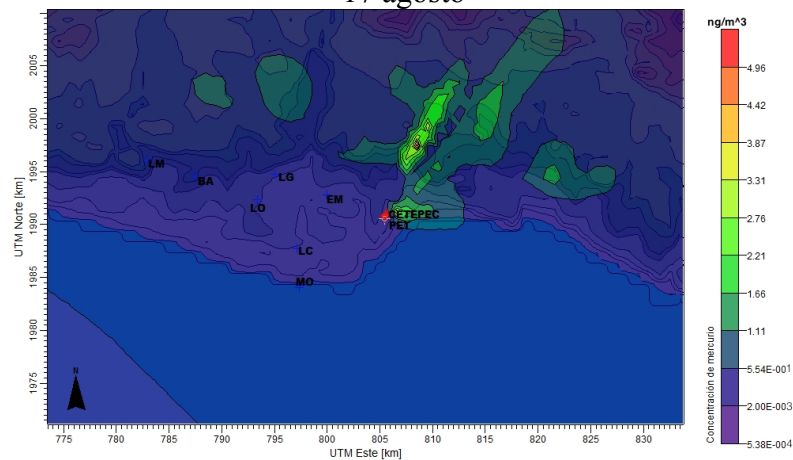
19 junio



29 julio



17 agosto



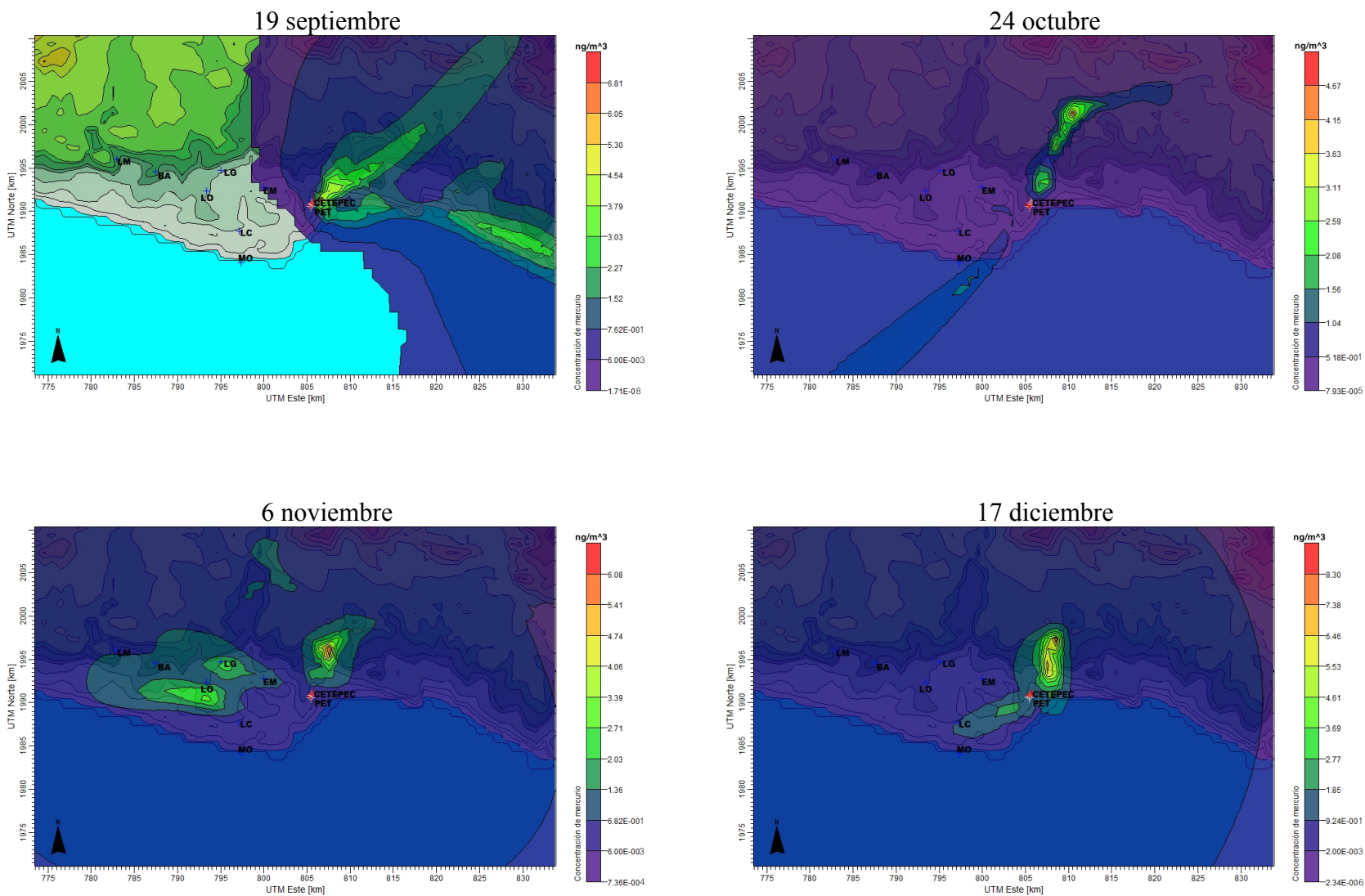


Figura 33. Variabilidad espacial de las concentraciones de mercurio para el día de cada mes en que fue máxima de acuerdo al modelo CALPUFF.

En cuestión de calidad del aire es necesario identificar qué factores fueron los que propiciaron concentraciones altas de mercurio, de acuerdo al modelo CALPUFF, en la región de estudio. Para ello, es necesario identificar los parámetros meteorológicos de la zona de estudio, por ejemplo, dirección y velocidad del viento, altura de la capa de mezcla, altura efectiva de las chimeneas, inversiones térmicas, entre otros. En ocasiones, los días de mayor emisión de mercurio pueden corresponder con las máximas concentraciones, pero en realidad no sólo se debe a ese factor.

En este estudio, los días 2, 18 y 19 de abril se encontraron concentraciones altas de mercurio con niveles de 11.1, 14.0 y $10.4 \pm 0.09 \text{ ng/m}^3$, respectivamente; las cuales no corresponden con los días de emisión máxima de mercurio. Analizando la dirección y velocidad del viento para esos días, se encontró que hubo calmas; es decir, la velocidad del viento para esos días fue menor a 5 m/s, para el día 2, 18 y 19 de abril tuvieron una velocidad promedio de viento de 3.1, 4.2 y 3.1 m/s, respectivamente; y estos datos se muestran en la Figura 34, indicando que del 32 al 40 % hubo calmas para esos días; es decir, no hubo una velocidad de viento favorable para la dispersión de contaminantes atmosféricos, por lo que en estos días se registraron las concentraciones más altas de mercurio en este estudio.

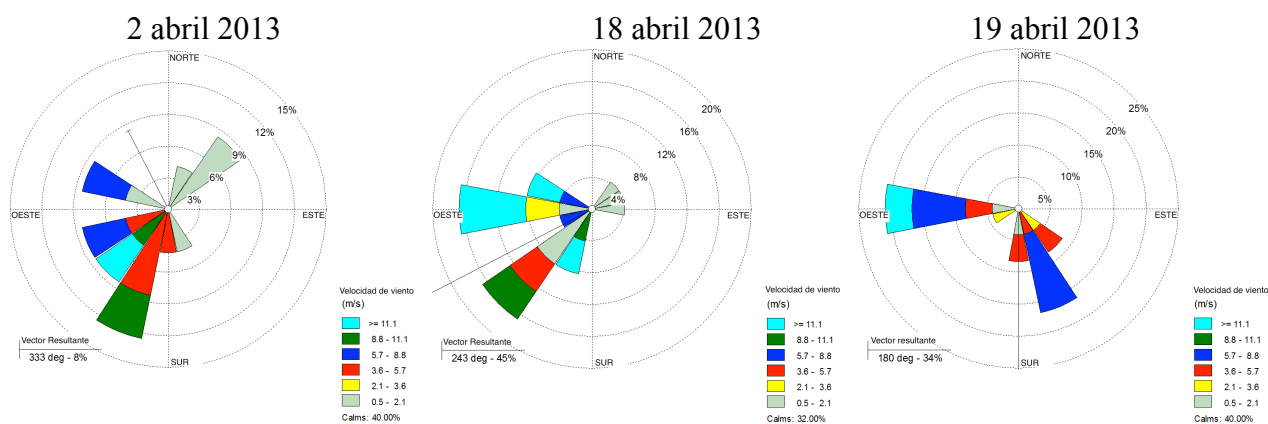


Figura 34. Vientos de calma para los días en que se registraron concentraciones altas de mercurio para el año de 2013. Creado en WRPlot Lakes Environmental Software.

Otro aspecto importante a considerar por qué se presentaron niveles altos de mercurio, de acuerdo al modelo CALPUFF, es con base a la altura de la capa de mezcla en la región de estudio. De acuerdo al modelo CALPUFF, la altura de la capa de mezcla para los días 2, 18 y 19 de abril fueron 160, 180 y 160 m, respectivamente.

En este caso, considerando vientos de calma menores a 5 m/s y la altura de la capa de mezcla para esos días respecto a la altura física de las chimeneas (120 m), también es causa para que se hallan presentado niveles altos de mercurio en fase vapor, y en la Figura 34 se muestran los resultados de dispersión utilizando el modelo CALPUFF para los días en que se presentaron niveles altos de mercurio en fase vapor.

Mediante la Figura 35, se puede identificar que la dispersión de mercurio abarca los diferentes ecosistemas, por ello, es necesario identificar el nivel de mercurio en agua, aire, suelo y sedimentos, para conocer si existe un efecto por mercurio para esos lugares sensibles en donde se presentan los niveles máximos.

La intensidad y dirección de viento para cada mes de 2013 se presentan en la Tabla 31; así como el viento predominante anual del periodo de estudio, indicando que a partir del mes de enero a junio hubo viento de calma (velocidad de viento < 5 m/s) de 34 a 58 %, así como el mes de octubre. En los meses de julio, agosto, noviembre y diciembre no hubo vientos de calma; es decir, en estos meses el transporte y la dispersión de contaminantes fue eficiente ya que las velocidades de viento fueron 4.9, 7.2, 6.3 y 6.8 m/s, respectivamente; mientras que en el mes de septiembre se presentó el 82 % de vientos de calma con una velocidad de 1.3 m/s.

El viento predominante fue en dirección suroeste en 2013, el cual se muestra en el anexo I.

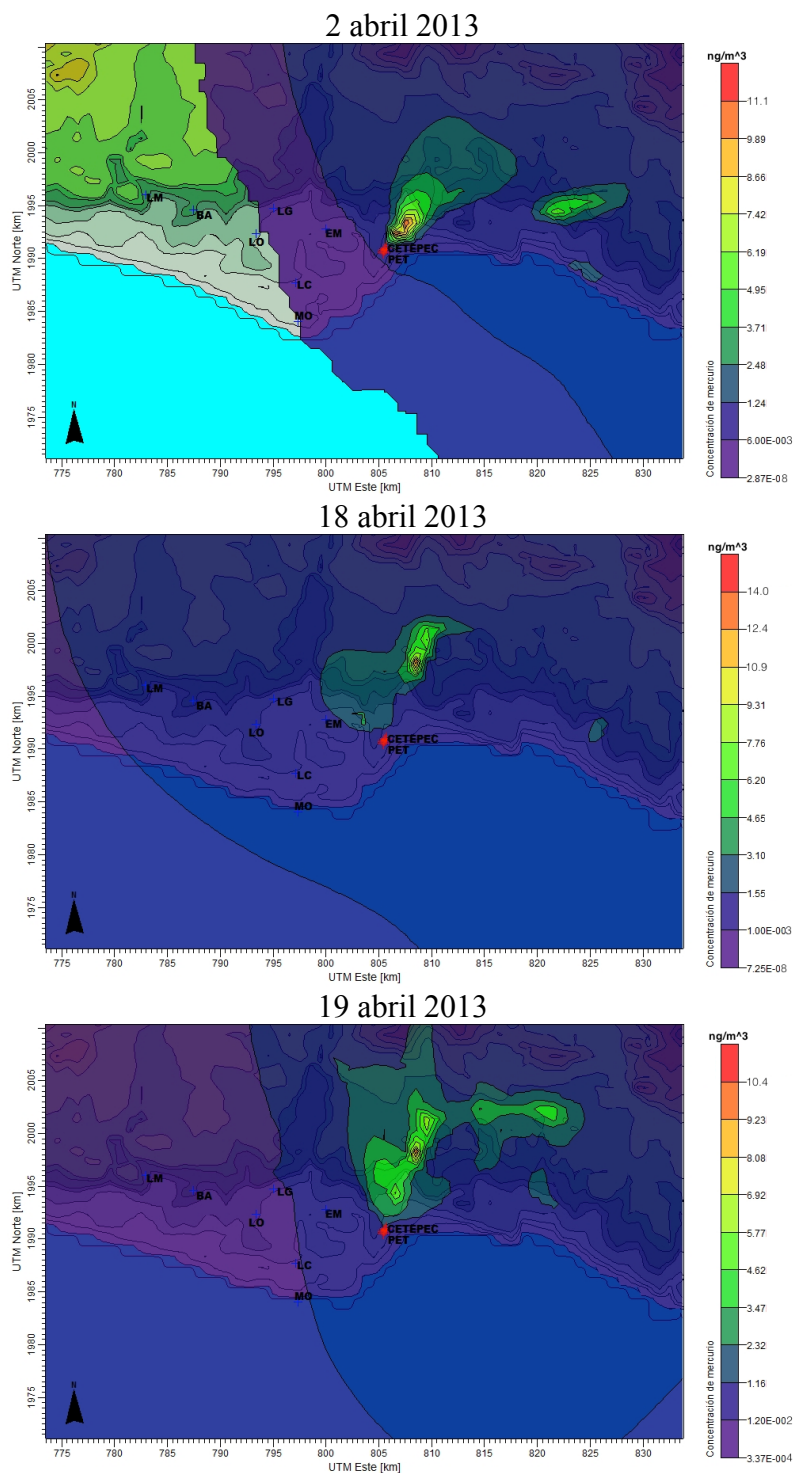


Figura 35. Variabilidad espacial de las concentraciones de mercurio para los días en que se presentaron niveles altos de mercurio provenientes de la CETEPEC.

Tabla 31. Dirección y velocidad de viento mensual de 2013.

Mes	Dirección	Velocidad, m/s
Enero	Suroeste	1.6
Febrero	Suroeste	2.7
Marzo	Suroeste	2.7
Abril	Suroeste	3.0
Mayo	Suroeste	2.9
Junio	Suroeste	3.7
Julio	Suroeste	4.9
Agosto	Suroeste	7.2
Septiembre	Suroeste	1.3
Octubre	Suroeste	4.2
Noviembre	Suroeste	6.8
Diciembre	Suroeste	6.8
Anual	Suroeste	3.9

6.6. Variabilidad temporal y espacial del depósito seco por mercurio

Considerando los 365 datos de emisión y concentración para mercurio obtenidos, así como la velocidad de viento y otros parámetros de meteorología, los cuales fueron procesados en el modelo MM5 por día, y posteriormente en el módulo de CALMET del modelo CALPUFF, se determinó el depósito seco por mercurio en la región de estudio. Los días en que el depósito seco por mercurio fue alto se presentó en los días 28 de marzo; 2, 4 y 23 de abril de 2013 con niveles de 5.4, 5.7, 4.9 y $5.2 \times 10^{-2} \pm 4.2 \times 10^{-4}$ ng/m²s, respectivamente. En la Figura 36 se muestran los 365 datos de depósito seco por mercurio correspondiente al año de 2013 obteniéndose un promedio anual de $1.4 \times 10^{-2} \pm 4.2 \times 10^{-4}$ ng/m²s. Para el cálculo del depósito seco por mercurio, el modelo CALPUFF considera datos del contaminante, por ejemplo: difusividad, toxicidad, solubilidad, tipo de vegetación de la región de estudio y la estabilidad atmosférica, por lo que, en este estudio se consideraron los datos recomendados por el modelo para este objetivo.

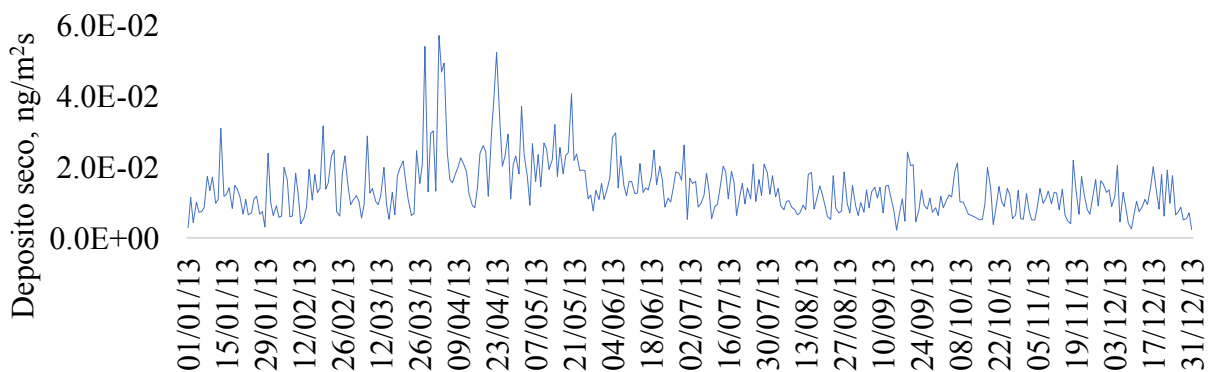


Figura 36. Variabilidad temporal del depósito seco por mercurio del 1 de enero al 31 de diciembre de 2013, de acuerdo al modelo CALPUFF.

De acuerdo a la Figura 37, los niveles de depósito seco de mercurio en la región de estudio son bajos, ya que están en un orden de 10^{-2} $\text{ng/m}^2\text{s}$. La variabilidad del depósito seco, en la mayoría de los casos, por arriba del percentil 50 es mayor respecto al percentil 25, en el mes de abril se presenta la mayor cantidad de depósito seco por mercurio debido a que en este mes se registraron las concentraciones altas de mercurio, así como la emisión de mercurio fue alta para algunos días del mes de abril y mayo.

El 75 % de los datos para el depósito seco corresponde a $7.1 \times 10^{-3} \pm 4.2 \times 10^{-4}$ $\text{ng/m}^2\text{s}$ en el mes de marzo y $7.7 \times 10^{-3} \pm 4.2 \times 10^{-4}$ $\text{ng/m}^2\text{s}$ en el mes de abril, y en la Tabla 32 se muestran los parámetros estadísticos asociados a la Figura 37.

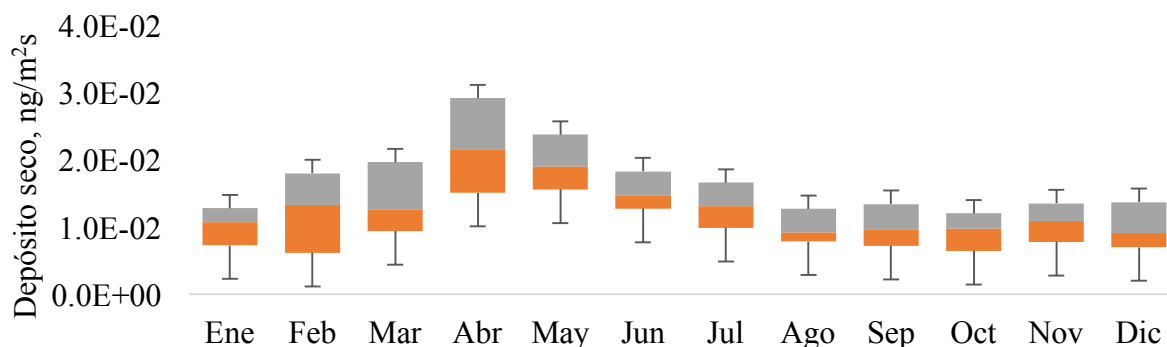


Figura 37. Variabilidad temporal del depósito seco por mercurio proveniente de la CETEPEC por mes del año de 2013.

Aunque el depósito seco por mercurio sea relativamente bajo, es necesario medir en campo dicho parámetro ya que el mercurio es depositado en suelo, agua y sedimentos, dando lugar a la presencia de metilmercurio, el cual, es más tóxico que el mercurio en fase vapor, debido a que las plantas y micro-organismos lo consumen y por respiración transforman el mercurio en forma de partícula (Hg_p) a metilmercurio, haciéndolo persistente y bioacumulable.

En la Figura 38 se presentan los días de simulación en que se presentó el nivel de depósito de mercurio mayor a $4.9 \times 10^{-3} \pm 4.2 \times 10^{-4} \text{ ng/m}^2\text{s}$, se observa que es necesario medir el depósito seco por mercurio en la región de estudio ya que el mercurio es depositado en los diferentes ecosistemas y empleando un estricto control de aseguramiento y control de calidad (AC/CC) de acuerdo a la US NADP (NADP, 2016) para el monitoreo del depósito seco se podrá conocer si existe algún efecto en esos ecosistemas.

Tabla 32. Información estadística referente al depósito seco por mercurio, ng/m²s, correspondiente al año de 2013.

Mes	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
Datos	31	28	31	30	31	30	31	31	30	30	31	31
Total	0.341	0.375	0.482	0.732	0.630	0.497	0.414	0.328	0.318	0.308	0.324	0.308
Max	3.08E-02	3.16E-02	5.39E-02	5.70E-02	4.05E-02	2.96E-02	2.07E-02	1.85E-02	2.41E-02	2.11E-02	2.18E-02	2.04E-02
Min	2.89E-03	3.95E-03	5.21E-03	8.36E-03	7.56E-03	8.66E-03	5.16E-03	5.20E-03	2.20E-03	3.76E-03	3.98E-03	2.48E-03
Media	1.10E-02	1.34E-02	1.56E-02	2.44E-02	2.03E-02	1.66E-02	1.33E-02	1.06E-02	1.06E-02	9.93E-03	1.08E-02	9.95E-03
Des.Std.	5.71E-03	7.10E-03	9.98E-03	1.29E-02	7.53E-03	5.33E-03	4.47E-03	4.00E-03	4.98E-03	4.50E-03	4.26E-03	5.07E-03
Percentile 25	7.24E-03	6.18E-03	9.40E-03	1.51E-02	1.56E-02	1.28E-02	9.89E-03	7.84E-03	7.19E-03	6.46E-03	7.80E-03	6.98E-03
Percentile 50	1.07E-02	1.33E-02	1.26E-02	2.15E-02	1.90E-02	1.48E-02	1.31E-02	9.22E-03	9.53E-03	9.78E-03	1.09E-02	9.05E-03
Percentile 75	1.28E-02	1.80E-02	1.97E-02	2.92E-02	2.38E-02	1.83E-02	1.66E-02	1.27E-02	1.34E-02	1.20E-02	1.35E-02	1.37E-02
25% datos	3.47E-03	7.08E-03	3.21E-03	6.45E-03	3.40E-03	2.00E-03	3.22E-03	1.38E-03	2.34E-03	3.32E-03	3.10E-03	2.08E-03
75% datos	2.10E-03	4.73E-03	7.05E-03	7.65E-03	4.75E-03	3.53E-03	3.50E-03	3.48E-03	3.87E-03	2.25E-03	2.58E-03	4.65E-03

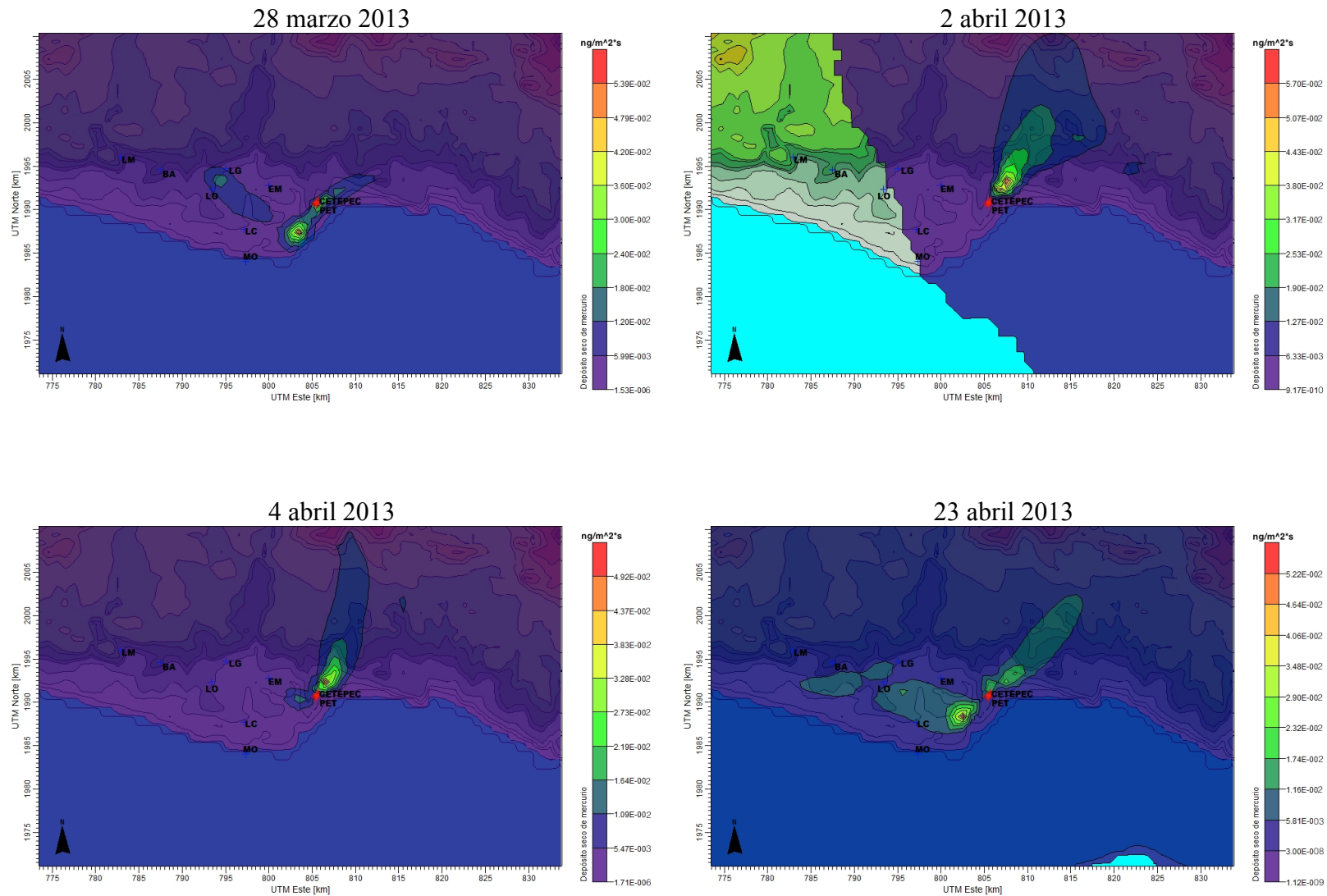


Figura 38. Variabilidad espacial del depósito seco por mercurio en la región de estudio proveniente de la CETEPEC

6.7. Estimación del depósito húmedo por mercurio

Debido a que no hay una información completa y detallada sobre los eventos de lluvia por día para la región de estudio, no se aplicó el modelo CALPUFF para determinar la dispersión del depósito húmedo por mercurio; sin embargo, la disponibilidad de los eventos de lluvia fue por mes para la región de estudio y considerando una concentración típica de mercurio en fase vapor en equilibrio con la fase líquida de 27×10^{-3} ng/L, de acuerdo a Schroeder et al. (1991) y Seigneur et al. (1994), se determinó el depósito húmedo por mercurio. En la Tabla 33 se muestran estos resultados, indicando que en el mes de septiembre se encontró la mayor cantidad de depósito húmedo por mercurio de 23.2 ± 2 ng/L debido a que en este mes se presentó la mayor cantidad de lluvia de 859 mm; mientras que anualmente, el depósito húmedo fue de 47.11 ± 2 ng/L con un nivel de precipitación de 1,745 mm.

De igual manera que el depósito seco, es importante iniciar el muestreo de depósito húmedo por mercurio en agua e identificar si existe algún efecto con los niveles encontrados.

Tabla 33. Depósito húmedo por mercurio ± 2 ng/m²mes por mes del año de 2013, considerando una concentración típica de mercurio en fase vapor en equilibrio con la fase líquida de 27×10^{-3} ng/L.

Mes	Precipitación, mm	Depósito húmedo, ng/m ² mes
Ene	0.00	0.00
Feb	0.00	0.00
Mar	30.50	0.82
Abr	0.00	0.00
May	0.00	0.00
Jun	150.70	4.07
Jul	412.10	11.13
Ago	192.50	5.20
Sep	859.00	23.19
Oct	46.00	1.24
Nov	54.00	1.46
Dic	0.00	0.00
Total	1,744.80	47.11

6.8. Fracción respirable por mercurio

Un parámetro importante que hasta el momento ha empezado a cobrar gran interés y relevancia, a nivel internacional, es el concepto de fracción respirable, en este caso por mercurio, en las zonas aledañas a la CETEPEC. De acuerdo a Marshall et al. (2005) y Bennett et al. (2002), la fracción respirable indica la cantidad, que una persona o población, puede inhalar en relación a la concentración y emisión de un contaminante en particular; en este caso, mercurio en fase vapor debido al funcionamiento de la CETEPEC. Considerando la ecuación (1) se determinó la fracción respirable por mercurio en las comunidades aledañas a la CETEPEC y en la Tabla 34 se muestran los resultados obtenidos de este parámetro, en la cual, en la comunidad de Lázaro Cárdenas se presentó una mayor fracción respirable por mercurio, debido principalmente a la

meteorología del lugar; es decir, la velocidad y dirección de viento fueron predominantes hacia esa comunidad dando como resultado que la fracción respirable fuera mayor, para el resto de las comunidades la fracción respirable es baja, pero se deben de realizar estudios epidemiológicos a las personas para descartar cualquier efecto por mercurio en fase vapor sobre las comunidades aledañas a la CETEPEC.

$$FR = \frac{\int_{población} \int_{tiempo} R(i, t) C(i, t)}{E} \quad (1)$$

dónde:

FR : fracción respirable $\left(\frac{mg\ Hg}{Kg\ Hg}\right)$

R : volumen de aire limpio, $20 \frac{m^3}{persona\ día}$ que debe respirar una persona i en el tiempo t .

C : concentración del contaminante $\left(\frac{mg}{m^3}\right)$ al que está expuesta una persona i en el tiempo t .

E : emisión del contaminante (kg) proveniente de una fuente puntual.

Tabla 34. Fracción respirable por mercurio, mg/kg, en las comunidades aledañas a la CETEPEC durante el año de 2013.

Comunidad	Población	Distancia desde la CETEPEC, km	FR, mg/kg
Petalcalco	2,671	0.8	$2.7 \times 10^{-5} \pm 8.0 \times 10^{-7}$
Lázaro Cárdenas	279,578	9.0	$2.9 \times 10^{-3} \pm 8.4 \times 10^{-5}$
La Mira	10,890	23.0	$1.1 \times 10^{-4} \pm 3.2 \times 10^{-6}$
Las Guacamayas	37,980	11.0	$3.9 \times 10^{-4} \pm 1.1 \times 10^{-5}$
Buenos Aires	8,971	18.0	$9.3 \times 10^{-5} \pm 2.7 \times 10^{-6}$
La Orilla	17,125	12.0	$1.7 \times 10^{-4} \pm 5.1 \times 10^{-6}$
El Mirador	1,417	5.0	$1.4 \times 10^{-5} \pm 4.2 \times 10^{-7}$

En la Figura 39 se muestra el comportamiento de la fracción respirable por mercurio, caso ejemplo, la localidad de Lázaro Cárdenas, en la cual, el nivel máximo de este parámetro fue el

día 18 de abril con un nivel de $1.2 \times 10^{-2} \pm 8.4 \times 10^{-5}$ mg/kg, y el promedio anual fue de $2.9 \times 10^{-3} \pm 8.4 \times 10^{-5}$ mg/kg. La dirección del viento para el día 18 de abril fue con componente sur-oeste con el 32 % de viento de calmas y con un promedio de velocidad de 4.1 m/s, asimismo; la máxima concentración fue en este día con un nivel de 14 ng/m^3 y el nivel de emisión de mercurio fue de $6.1 \pm 0.06 \text{ kg}$.

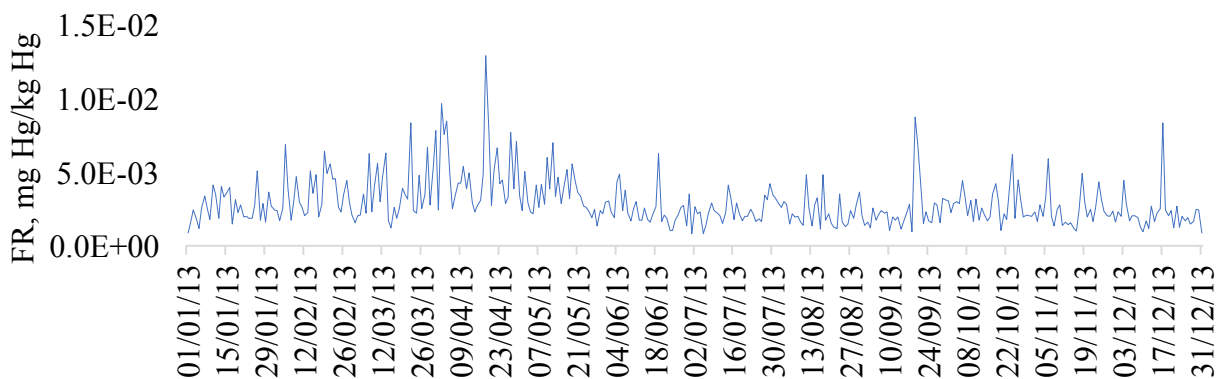


Figura 39. Fracción respirable por mercurio, caso ejemplo: comunidad Lázaro Cárdenas, del 1 de enero al 31 de diciembre de 2013.

6.9. Emisión de Hg^0 , Hg^{2+} y Hg_p

De acuerdo a la USEPA (2011), la emisión de Hg^0 , Hg^{2+} y Hg_p son 87.41 %, 12.52 % y 0.06 %, respectivamente, asumiendo que estas especies de mercurio son provenientes de cualquier carboeléctrica que utiliza como sistema de control al precipitador electrostático cuando se utiliza carbón mineral tipo subbituminoso para la generación de energía. En la Tabla 35 se muestra la especiación de mercurio a partir de su emisión por unidad de generación eléctrica de la CETEPEC. En este caso, la especiación de mercurio en fase vapor fue de 1,698 kg, mercurio reactivo 243 kg y partícula 1.17 kg; arriba del 90 % corresponde a mercurio en fase vapor debido a que el sistema de control utilizado es para retener partículas y no gases. Asimismo, la U7 tuvo una mayor emisión de mercurio al igual que la especiación de esta especie tóxica y persistente.

Estos datos muestran un panorama general en cuanto a la especiación de mercurio proveniente de la CETEPEC correspondiente al año de 2013.

Tabla 35. Emisión de mercurio proveniente de la carboeléctrica CETEPEC, correspondiente al año de 2013. La emisión de mercurio es total anual.

Carboeléctrica: CETEPEC. 6x350 MW y 1x678 MW				
Unidad	2013			
	Emisión	Hg⁰	Hg²⁺	Hg_p
1	294	256.8	36.7	0.18
2	135	117.6	16.8	0.08
3	196	171.2	24.5	0.12
4	274	239.1	34.2	0.16
5	260	227.3	32.5	0.16
6	227	198.6	28.4	0.14
7	557	486.8	69.7	0.33
Total	1,942	1,697.7	243.1	1.17

6.10. Balance de materia para mercurio

De acuerdo con la USEPA (USEPA, 2002 y 2011) el balance de materia para mercurio sólo corresponde al material sólido, el cual no fue quemado en su totalidad en las calderas y su composición es 11 % ceniza de fondo, 5 % de escoria y el 84 % corresponde a ceniza volante proveniente del precipitador electrostático. Trabajadores de la CETEPEC indican, por su experiencia en campo, que el 16 % corresponde a ceniza de fondo y escoria; mientras que el 84 % corresponde a la ceniza volante. En 2013, la CETEPEC consumió $5,832,660 \pm 171$ Mg, de lo cual el 10 % corresponde a la ceniza (fondo, volante y escoria). En este caso, el 10 % del consumo de combustible fue de 583,266 Mg, y aquí es en donde inicia el balance de materia para mercurio, considerando los tipos de ceniza, y en la Tabla 36 se presentan los datos obtenidos, indicando que a la salida se obtienen 74.6 kg de ceniza (fondo, volante y escoria), el resto es de

1,867 kg que se vierten a la atmósfera como Hg^0 . El resultado es razonable debido a que el sistema de control empleado en la CETEPEC es para partículas y no para contaminantes gaseosos.

Tabla 36. Balance de materia para mercurio de la CETEPEC.

Tipo	Emisión (Mg)	Concentración promedio, Hg (mg/kg)	Entrada, Hg (kg)	Salida, Hg (kg)
Carbón mineral	-	0.333	1,942	-
Ceniza volante, 84%	489,943	0.148	-	73
Ceniza de fondo y escoria 16%	93,323	0.017	-	1.6

Considerando la carga crítica de combustible de la unidad 1 a la unidad 6 con 3,600 Mg/día y 6,000 Mg/día para la unidad siete, y considerando un contenido de mercurio de 0.333 mg/kg en el combustible, se tiene una emisión de 1.2 kg/día de la unidad 1 a la unidad 6, mientras que para la unidad siete se tiene una emisión de 2 kg/día. En el caso de que se utilizará un contenido de mercurio de 1 mg/kg, a esas consideraciones críticas se obtendría una emisión de 3.6 kg/día de la unidad 1 a la unidad 6, y 6 kg/día para la unidad siete. Procesando esos datos de emisión para el día de cada mes en que se presentaron las mayores concentraciones de mercurio, se obtienen los datos presentados en la Tabla 37, referente a la concentración de mercurio en promedio de 24 hr, utilizando el modelo CALPUFF. La carga normal de funcionamiento de la unidad uno a seis corresponde de 3,000 a 3,200 Mg/día, y para la unidad siete corresponde de 5,000 a 5,400 Mg/día.

Tabla 37. Concentración de mercurio en fase vapor a carga normal y crítica de la CETEPEC.

Día	Mes	Concentración ± 0.09 ng/m ³			
		Carga normal		Carga crítica	
		Considerando un contenido de mercurio de 0.333 mg/kg	Considerando un contenido de mercurio de 1 mg/kg	Considerando un contenido de mercurio de 0.333 mg/kg	Considerando un contenido de mercurio de 1 mg/kg
10	Enero	3.8	11.3	7.1	21.2
19	Febrero	5.8	17.5	10.7	32.0
31	Marzo	7.8	23.6	12.4	37.2
18	Abril	14.0	41.9	19.9	59.7
10	Mayo	7.5	22.5	9.9	29.6
19	Junio	7.5	22.6	10.3	31.0
29	Julio	3.9	11.7	7.2	21.7
17	Agosto	5.0	14.9	7.9	23.9
19	Septiembre	1.6	4.68	3.9	11.7
24	Octubre	4.6	14.0	9.7	29.2
6	Noviembre	6.1	18.3	8.9	26.8
17	Diciembre	8.3	24.1	15.5	46.1

6.11. Contenido de mercurio en carbón mineral, ceniza y escoria

Los resultados presentados en la Tabla 38 referente a la concentración de mercurio en el carbón mineral, ceniza y escoria corresponden al análisis realizado en el laboratorio de la SCA-CCA-UNAM aplicando los protocolos de la ASTM D6414. El método consiste en solubilizar una muestra de carbón por calentamiento a una temperatura específica con la presencia de una mezcla de ácidos (HCl y HNO₃), la disolución ácida se transfiere a un vaso de reacción en donde el mercurio es reducido a mercurio elemental y por la presencia de un vapor frío se detecta la concentración de mercurio por la técnica de generador de hidruros acoplado a un equipo de absorción atómica. La preparación de la muestra de carbón mineral, ceniza y escoria se aplicó el

protocolo ASTM D2013, el cual indica que una muestra representativa es de tamaño de $250\mu\text{m}$ a un número de malla 60.

El procedimiento consiste en pesar aproximadamente 1 g de muestra de carbón mineral, se agregan 2 ml de HNO_3 y 6 ml de HCl , posteriormente la muestra es calentada (baño maría) durante 1 hr a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Se deja enfriar la muestra problema al ambiente y se agregan 36 ml de agua desionizada con 5 ml de KMnO_4 al 5 %. Para homogeneizar la muestra se coloca en un equipo de ultrasonido durante 5 min, posteriormente se agrega 0.5 ml de hidroxilamina. Finalmente, la muestra problema se filtra utilizando acrodiscos de $0.5\ \mu\text{m}$ de diámetro y una jeringa de 10 ml, la muestra filtrada se conserva en botellas de teflón de 50 ml aproximadamente. Cabe señalar, que el procedimiento anterior se realizó a la muestra de ceniza y escoria para su análisis posterior. Los blancos de referencia se prepararon sólo con la mezcla de ácidos sin contener la muestra problema.

Se realizaron 23 extracciones de carbón mineral, 20 de ceniza y 20 de escoria, la detección de mercurio en fase vapor tuvo replica por medio de la técnica de generador de hidruros acoplado a un equipo de absorción atómica, trabajando con una lámpara de mercurio sin electrodos.

Es importante tener un buen aseguramiento de calidad y control de calidad (AC/CC) en las mediciones obtenidas, debido a que es importante considerar la validez de los resultados obtenidos, para ello se elaboró una curva de calibración de acuerdo al protocolo de la ASTM D6414, la curva de calibración consistió en elaborar cinco puntos. La primera etapa consiste en elaborar una disolución estándar de mercurio de 1 mg/L, a partir de una disolución stock de mercurio, la cual contiene 1,000 mg/L de mercurio, para ello, se pipetearon $100\ \mu\text{l}$ de ese estándar y se aforó a un volumen de 100 ml con el 1.5 % de HCl . A partir de la disolución

estándar de mercurio de 1 mg/L, se elaboraron puntos de calibración, los cuales corresponden a alícuotas de 10, 20, 30, 50 y 100 μl en 10 ml de HCl para cada vaso de reacción; es decir, los volúmenes pipeteados del estándar de 1 mg/L son equivalentes a 10, 20, 30, 50 y 100 ng de mercurio, por tal caso, se obtiene una curva de calibración en masa de mercurio respecto a la absorbancia, el límite de detección se encuentra en 6 ppb. El coeficiente de correlación obtenido de la calibración fue de 0.9995, el cual indica que los resultados obtenidos son válidos y fiables para su interpretación analítica.

Tabla 38. Contenido de mercurio en el carbón mineral, ceniza y escoria por la técnica de generador de hidruros con la presencia de vapor frío.

Tipo	No. análisis	Concentración, mg/kg
Carbón mineral	23	0.335 ± 0.03
Ceniza	20	0.148 ± 0.004
Escoria	20	0.017 ± 0.004

Capítulo 7. EVALUACIÓN DE RESULTADOS

La unidad siete de la CETEPEC (unidad supercrítica) durante los 325 días de funcionamiento en 2013, presentó en promedio 1.8 kg de emisión de mercurio por día y estuvo funcionando alrededor del 95 % de su capacidad máxima. En 2013, esta unidad de generación emitió 557 kg de mercurio a la atmosfera.

La emisión de mercurio en 2013 de la unidad uno a la unidad seis (con la misma capacidad de generación de energía), fue 294, 135, 196, 274, 260 y 227 kg de mercurio, respectivamente. En este caso, la unidad dos emitió menor cantidad de mercurio debido a que estuvo fuera de servicio por varios meses. El promedio por día de la emisión de mercurio para la unidad uno a la seis fue 880, 630, 850, 860, 850 y 880 gr, respectivamente, mientras que la CETEPEC, en total, tuvo una emisión de 1.9 Mg en 2013.

Las emisiones de mercurio máximas registradas fueron a partir del mes de abril a julio con niveles de 186, 204, 198 y 189 kg, respectivamente, identificando que en el mes de mayo y junio se obtuvieron las más altas emisiones de mercurio, debido a que es época de calor en la región, y por lo tanto hubo mayor demanda de energía eléctrica.

De acuerdo al transporte, dispersión, depósito y concentración de mercurio (de acuerdo al modelo de dispersión CALPUFF) en la zona de estudio, es necesario considerar el monitoreo en aire ambiente, así como el muestreo del depósito seco y húmedo utilizando las mejores tecnologías disponibles para esas actividades, debido a que se identifican zonas sensibles que necesitan protección por mercurio en la zona de estudio.

Las concentraciones más altas registradas en el periodo de estudio fueron los días 2, 18 y 19 de abril con valores entre 10 y 14 ng/m³, debido a la presencia de vientos con velocidades menores de 5 m/s, causando que la dispersión no sea favorable; así como la altura de la capa de

mezcla, la cual se encontró entre 160 y 180 m de altura. Al haber vientos de calma y una altura de la capa de mezcla baja, indicó una acumulación en la concentración de mercurio en la región de estudio para esos días.

Con respecto a US DHHS y US IRIS no se llegó a rebasar el factor de riesgo para mercurio promedio anual de 300 ng/m^3 ya que en este estudio se encontró una concentración promedio anual de mercurio de 2.8 ng/m^3 , indicando que la calidad del aire fue satisfactoria en la región de estudio en 2013.

Los días en que se registró el mayor nivel de depósito seco por mercurio fueron los días 28 de marzo; 2, 4 y 23 de abril con niveles de 5.3, 5.7, 4.9 y $5.2 \times 10^{-2} \pm 4.2 \times 10^{-4} \text{ ng/m}^2\text{s}$, respectivamente, obteniéndose un promedio anual de $1.4 \times 10^{-2} \pm 4.2 \times 10^{-4} \text{ ng/m}^2\text{s}$. Actualmente, no se tiene mucha información sobre el depósito seco por mercurio a nivel internacional, los valores en este estudio indican que son bajos, pero es necesario su muestreo para identificar cómo ha sido la acumulación de este contaminante a lo largo del tiempo.

El día en que coincide una concentración alta de mercurio con un nivel alto de depósito seco es el 2 de abril, debido a en este día hubo una velocidad de viento de 2.9 m/s (viento de calma), la cual el modelo CALPUFF utiliza para el cálculo del depósito seco, así como la difusividad, toxicidad, solubilidad, tipo de vegetación de la región de estudio y la estabilidad atmosférica.

Mediante los resultados obtenidos del depósito húmedo por mercurio en la zona de estudio es necesario realizar el muestreo de dicho parámetro para conocer la concentración de mercurio en cada evento de lluvia. El flux máximo de depósito húmedo determinado en la zona de estudio fue el mes de septiembre con un nivel de $23.1 \text{ ng/m}^2\text{mes}$ con un nivel de precipitación de 859mm, mientras que en 2013 se obtuvo un flux de $47.1 \text{ ng/m}^2\text{año}$.

El nivel de inhalación por mercurio en las zonas aledañas a la CETEPEC es bajo, ya que se encuentra en un orden de 10^{-3} a 10^{-5} mg/kg; sin embargo, es necesario realizar estudios de epidemiología a las personas para descartar un efecto adverso por mercurio en las zonas sensibles identificadas por el modelo CALPUFF.

De acuerdo a la emisión de Hg^0 , Hg^{2+} y Hg_p , la especie Hg^0 se emite en mayor cantidad respecto a las otras dos, debido a que el sistema de control de emisiones corresponde a un precipitador electrostático, el cual es para el control de partículas y no de gases. En este caso, la emisión de Hg^0 , Hg^{2+} y Hg_p fue de 1,698, 243 y 1.0 kg de mercurio a la atmósfera, respectivamente. Es importante corroborar en campo estos datos mediante el monitoreo continuo de emisiones para la especiación de mercurio.

El balance de masa para mercurio indica que gran parte del mercurio es emitido en fase vapor con un nivel de 1,867 kg, debido a que el sistema de control corresponde al precipitador electrostático, quedando como cenizas 74.6 kg. El nivel de la emisión de mercurio en fase vapor promedio anual y a través del balance de masa, se encuentra en 1.9 Mg.

El contenido de mercurio en carbón mineral de 0.335 mg/kg analizado en el laboratorio de la SCA-CCA-UNAM, refleja que tiene un alto contenido de mercurio, ya que los carbones minerales limpios contienen alrededor de 0.01 a 0.1 mg/kg, por tal razón, es necesario analizar varias muestras de carbón, ya que la emisión es proporcional a la concentración en el carbón.

Capítulo 8. CONCLUSIONES

La estimación de la emisión de mercurio a la atmósfera producto de las carboeléctricas en México, fue mayor en la CETEPEC por lo que, CFE debe de considerar la capacidad de carga para cada unidad de generación eléctrica de esta central en periodos de mayor demanda de energía eléctrica; asimismo, la calidad del aire en la zona de estudio fue satisfactoria debido a que no se rebasó el nivel de riesgo por exposición a mercurio en fase vapor.

Se logró determinar la emisión de mercurio por día y por unidad de generación eléctrica aplicando la metodología de la USEPA, encontrándose que la unidad siete de la CETEPEC emitió mayor cantidad de mercurio a la atmósfera, debiéndose atender esta unidad en periodos de mayor demanda de energía eléctrica.

Con base a la concentración de referencia establecida por US DHHS, la concentración de mercurio estimada en el modelo CALPUFF, no representa un problema de salud ambiental en las zonas aledañas a la central.

Al comparar la concentración promedio anual de mercurio con respecto a la concentración de referencia promedio anual establecido por US DHHS e US IRIS, se encontró que la calidad del aire por mercurio fue satisfactoria para la zona de estudio, debido a que no se llegó a rebasar el factor de riesgo.

Con base a la determinación analítica de mercurio en el carbón mineral que utiliza la CETEPEC para la generación de energía (0.335 mg/kg), dicho valor se considera alto, por lo que CFE debe solicitar la hoja de acreditación del combustible en relación al contenido de mercurio, así como analizar más muestras de carbón mineral.

Para la comprobación de la hipótesis se ingresaron datos críticos de emisión al modelo CALPUFF, utilizando datos de emisión diarios y por unidad de generación eléctrica,

encontrándose un valor promedio anual menor a los 300 ng/m³, por lo que la zona de estudio se encuentra por debajo del nivel de riesgo por mercurio.

La emisión de mercurio antropogénico a nivel mundial representa el 32.5 % del total emitido a atmósfera lo que implica que estas emisiones deben de disminuir para evitar efectos nocivos al ambiente y a la salud de las personas.

La diferencia de trabajar con datos reales de consumo de combustible por día y por unidad de generación, a trabajar con datos anuales o mensuales, permite comparar los niveles de concentración de mercurio con el factor de riesgo establecido por US DHHS; asimismo conocer a detalle el funcionamiento de cada unidad de generación para establecer medidas de prevención, minimización y control en periodos de mayor demanda de energía eléctrica.

Los resultados obtenidos reflejan un importante avance a nivel nacional e internacional en cuanto al conocimiento de la emisión de mercurio, así como su concentración y depósito atmosférico con respecto al Convenio de Minamata del cuál nuestro país es participante desde 2013.

El mercurio en fase vapor se emitió en mayor cantidad respecto a las otras especies de este contaminante debido a que el sistema de control utilizado es eficiente para retener partículas y no contaminantes gaseosos, lo cual indica que la CETEPEC debe de controlar la emisión en fase vapor.

La unidad siete de la CETEPEC emitió mayor cantidad de mercurio a la atmósfera respecto a las otras unidades de generación, debido a que es una unidad supercrítica y es una de las más grandes a nivel Latino-América, por lo que se tiene que vigilar a detalle el funcionamiento de esa unidad en días de mayor demanda de energía.

La técnica analítica empleada en este estudio, permitió identificar el contenido de mercurio en el carbón mineral, ceniza y escoria proveniente de la CETEPEC utilizando el sistema de generador de hidruros por la presencia de vapor frío.

El análisis de mercurio en carbón mineral, ceniza y escoria provenientes de la de la CETEPEC, reflejan un importante hallazgo, debido a que es uno de los primeros estudios realizados en nuestro país, identificando qué tan limpio es el combustible que se utiliza para la generación de electricidad en México.

Debido a que la concentración de mercurio en el carbón varía considerablemente según las condiciones geológicas de extracción, es necesario analizar el tipo de carbón que será consumido en las carboeléctricas de México para tener un mejor control sobre las emisiones de mercurio.

Para evitar eventos de contaminación desfavorables por mercurio en periodos de mayor demanda de energía eléctrica deben considerarse los vientos de calma, la altura de la capa de mezcla y la carga de combustible para cada unidad de generación eléctrica.

Capítulo 9. RECOMENDACIONES

Es necesario continuar con el estudio de emisiones de mercurio proveniente de las carboeléctricas instaladas en nuestro país, debido a que el mercurio es un tóxico persistente en los diferentes ecosistemas, considerando datos anteriores y posteriores de 2013, para comprender si los niveles de emisión de mercurio han disminuido, incrementado o si han permanecido igual.

Debe haber una relación estrecha entre sector gobierno-industria-académico, para trabajar en conjunto y brindar toda la información posible sobre aspectos técnicos de las carboeléctricas y sus unidades de generación con el objetivo de avanzar en el estudio de mercurio para cumplir con lo encomendado en el Convenio de Minamata, firmado en 2013.

Es necesario contemplar el monitoreo en la calidad del aire por mercurio en las zonas aledañas a la central instalando estaciones de monitoreo en las zonas en donde se presentó la mayor concentración de mercurio de acuerdo al modelo de dispersión.

El monitoreo continuo de emisiones para mercurio es una herramienta fundamental que aún no se realiza en México, por lo que es necesario que las instituciones encargadas inicien con tal actividad para conocer el estado del arte por mercurio (Hg^0 , Hg^{2+} , y Hg_p), con el propósito de aplicar un balance de materia apropiado por mercurio para sus carboeléctricas.

Es necesario que en nuestro país se inicie con el diseño en la planificación y establecimiento de factores de emisión para cada carboeléctrica y de esta manera conocer realmente la emisión de mercurio que se vierte a la atmósfera.

A nivel internacional, el depósito atmosférico por mercurio (seco y húmedo), ha cobrado gran relevancia debido a su toxicidad, persistencia y bioacumulación, por ello, es necesario que en nuestro país se inicie con el muestreo de depósito atmosférico por mercurio utilizando los protocolos de US NADP.

Considerando que en este estudio se identificó el nivel de inhalación por mercurio sobre las comunidades aledañas a la CETEPEC es importante realizar estudios epidemiológicos en cada población para conocer si existe un efecto por mercurio en dichas comunidades.

Continuar con el análisis de carbón mineral, ceniza y escoria es una actividad importante para identificar el contenido de mercurio en esas muestras, ya que se puede conocer si el tipo de combustible empleado para la generación de energía cumple con los requisitos para considerar que el combustible es limpio o proponer un proveedor de carbón mineral que garantice que su combustible es limpio, ya que el carbón mineral se seguirá utilizando para la generación de energía por varios años.

Para disminuir la incertidumbre asociada a los datos obtenidos, es necesario considerar, para el caso del modelo de dispersión: medir en la zona de estudio y ajustar los datos obtenidos. En el caso de la incertidumbre asociada al consumo de combustible es necesario mejorar la carga de carbón mineral en la banda transportadora mediante tecnologías apropiadas para dicha actividad.

Capítulo 10. REFERENCIAS

- Acosta y Asociados, (2001). Preliminary atmospheric emissions inventory of mercury in Mexico. Final Report, Project CEC-01. Prepared for Commission for Environmental Cooperation No. 3.2.1.04. Available at: http://www.inecc.gob.mx/descargas/sqre/mxhg-airfinal_v2w-maps.pdf, (último acceso diciembre 2016).
- Allibone, J., Fatemian, E., Walker, P.J., 1999. Determination of mercury in potable water by ICP-MS using gold as a stabilising agent. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14, 235–239.
- AMAP/UNEP, (2008). Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment; UNEP, Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport, 2013.
- AMAP/UNEP, (2013). Technical Background Report for the Global Mercury Assessment. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UNEP Chemicals Branch, Switzerland. <http://www.amap.no/documents/doc/technical-background-report-for-the-global-mercury-assessment-2013/848> (último acceso noviembre 2016).
- AMAP/UNEP, (2013 a). Geospatially distributed mercury emissions dataset 2010v1. <http://www.amap.no/mercury-emissions/datasets> (último acceso diciembre 2016).
- ASTM, (1998). ASTM D388: Standard Classification of Coal by Rank.
- ASTM, (2001). ASTM D6722: Standard Test Method for Total Mercury in Coal and Coal Combustion Residues by Direct Combustion Analysis.
- ASTM, (2006a). ASTM D3684: Standard Test Method for Total Mercury in Coal by the Oxygen Bomb Combustion/Atomic Absorption Method.

- ASTM, (2006b). ASTM D6414: Standard Test Methods for Total Mercury in Coal and Coal Combustion Residues by Acid Extraction or Wet Oxidation/Cold Vapor Atomic Absorption.
- ASTM, (2008). ASTM D6784: Standard Test Method for Elemental, Oxidized, Particle- Bound and Total Mercury in Flue Gas Generated from Coal-Fired Stationary Sources (Ontario Hydro Method).
- ASTM, (2011). ASTM D2013 - D2013M: Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis.
- ATSDR, (1999). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for mercury (update). Atlanta, GA: US Department of Health & Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR, (2016). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <https://www.atsdr.cdc.gov/>
- Bennett D. H., T. E. McKone, J. S. Evans, W. W. Nazaroff, M. D. Margni, O. Jolliet, K. R. Smith. 2002. Defining intake fraction. *Environ. Sci. Technol.* 36:207A–211A. doi:10.1021/es0222770.
- Bergan T., L. Gallardo, H. Rodhe. 1999. Mercury in the global troposphere: a three-dimensional model study. *Atmos. Environ.* 33:1575-1585. doi:10.1016/S1352-2310(98)00370-7
- Bettinelli, M., Spezia, S., Roberti, S., 1999. Determination of mercury in coal using FI-CV-AAS and FI-CV-ICP-MS. *Atomic Spectroscopy* 20, 13–19.
- Bieser, J., De Simone, F., Gencarelli, C., Geyer, B., Hedgecock, I., Matthias, V., Travnikov, O. and Weigelt, A. 2014 A diagnostic evaluation of modeled mercury wet depositions in Europe using atmospheric speciated high resolution observations, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21, 9995–10012, doi:10.1007/s11356-014-2863-2, 2014.

- Bothner, M.H., Robertson, D.E., 1975. Mercury contamination of sea water samples stored in polyethylene containers. *Analytical Chemistry* 47, 592–595.
- Brooks G., (1989). Estimating Air Toxic Emissions from Coal and Oil Combustion Sources. EPA-450/2-89-001. Prepared by Radian Corporation for U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC. April 1989.
- Budavari, S., ÑNeil, M.J., Smith, A., Heckelman, P.E., 1989. The Merck Index, Merck and Co., Rahway, p. 927.
- Caroli, S., Forte, G., Iamiceli, A.L., Lusi, A., 1996. Stability of mercury in dilute aqueous solutions: an open issue. *Microchemical Journal* 54 (4), 418–428.
<https://doi.org/10.1006/mchj.1996.0119>
- Carpí, A., (1997). Mercury from combustion sources: a review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere. *Water Air Soil Pollut.* 98(3), 241–254.
<https://doi.org/10.1007/BF02047037>.
- CEC, (2011). Commission for Environmental Cooperation. North American Power Plant Air Emissions. Available at: <http://www2.cec.org/site/PPE/es/>, (último acceso enero 2014).
- CEC, (2011a). Commission for Environmental Cooperation. Trinational biomonitoring study assessment persistent organics pollutant and selected.
- CEC, (2013). Commission for Environmental Cooperation. An Assessment of Primary and Secondary Mercury Supplies in Mexico. Montreal (Quebec) Canada <http://www.cec.org> (último acceso november 2016).
- CEC, (2013a). Commission for Environmental Cooperation. Assessment primary and secondary mercury supplies in Mexico.
- CEC, (2013b). Commission for Environmental Cooperation. North American Regional Action

Plan Mercury Close Out Report.

CEC, (2013c). Commission for Environmental Cooperation. Synthesis report mercury in fish tissue from Mexico.

CENACE (2015): Centro Nacional de Control de Energía en México.

<https://www.gob.mx/cenace>

Cinnirella S, Pirrone N., 2006. Spatial and temporal distribution of mercury emission from forest fires in Mediterranean region and Russian federation. *Atmospheric Environment* 40:7346-7361.

Clever, H.L., Johnson, S.A., Derrick, M.E., 1985. The solubility of Hg and some sparingly soluble Hg salts in water and aqueous electrolytes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 14, 631-680.

Cohen, M.D., Draxler, R.R., Artz, R.S., Gustin, M., Han, Y-J., Holsen, T.M., Jaffe, D., Kelley, P., Lei, H., Loughner, C., Luke, W., Lyman, S., Niemi, D. Pacyna, J.M., Pilote, M., Poissant, L., Ratte, D., Ren, X., Steenhuisen, F., Tordon, R., and Wilson, S. 2016. Modeling the global atmospheric transport and deposition of mercury to the Great Lakes. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 4, 000118, doi: 10.12952journal.elementa.999118.

Coyne, R.V., Collins, J.A., 1972. Loss of mercury from water during storage. *Analytical Chemistry* 44, 1093–1096.

Dastoor, A., Ryzhkov, A., Durnford, D., Lehnerr, I., Steffen, A., and Morrison, H.: Atmospheric mercury in the Canadian Arctic. Part II. 2015. Insight from modeling, *Sci. Total Environ.*, 509-510, 16-27, doi:0.1016/j.scitotenv.2014.10.112.

- De la Rosa D.A., T. Volke-Sepúlveda, G. Solórzano, C. Green, R. Tordon, S. Beachamp. 2004. Survey of atmospheric total gaseous mercury in Mexico. *Atmos Environ.* 38: 4839-4846. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.06.013
- De Simone, F., Gencarelli, C. N., Hedgecock, I. M., and Pirrone, N. 2014. Global atmospheric cycle of mercury: a model study on the impact of oxidation mechanisms, *Environ. Sci. Pollut. R.*, 21, 4110-4123.
- Dobb, D.E., Metcalf, R.C., Gerlach, R.W., Butler, L.C., 1994. Optimizing reactions for preserving mercury with gold chloride in environmental water samples. *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VI*, 1438–1441.
- Doering, W.E., James, R.R., Echols, R.T., 2000. A sequential injection cold-vapor atomic absorption method for the determination of total mercury. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 368, 475-179.
- ECOCARBON (1995). Normas generales sobre el muestreo y análisis de carbones. Cuadernillo 1. Gerencia de planificación de carbón, división análisis de reservas. Bogotá.
- Evers, D.C., O.P. Lane, L. Savoy, and W. Goodale. 2004. Assessing the impacts of methyl mercury on piscivorous wildlife using a wildlife criterion value based on the Common Loon, 1998-2003. *BioDiversity Research Institute*. Gorham, Maine. BRI-2004-05.
- Feldman, C., 1974. Preservation of dilute mercury solutions. *Analytical Chemistry* 46, 99–102.
- Ferrara R., Mazzolai B., Lanzillotta E., Nucaro E., Pirrone N., 2000. Temporal trends in gaseous mercury evasion from the Mediterranean Seawaters. *The Science of Total Environment*, 259, 183-190.
- Galbreath, K.C., Zygarlicke, C.J., (2000). Mercury transformations in coal combustion flue gas. *Fuel Process. Technol.* 65-66, 289–310. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(99\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00102-2).

- Gavilán G. I., Santos S. E., Tovar G. L., Gavilán G. A., Suárez S., Olmos J. (2008). Mercury Speciation in Contaminated Soils from Old Mining Activities in Mexico Using a Chemical Selective Extraction. *J. Mex. Chem. Soc.* 52(4): 263-271.
- Gencarelli, C. N., De Simone, F., Hedgecock, I. M., Sprovieri, F., Pirrone, N. 2014. Development and Application of a Regional-Scale Atmospheric Mercury Model Based on WRF/Chem: A Mediterranean Area Investigation. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21, 4095-4109.
- Gratt Lawrence B. 1996. Air Toxic Risk Assessment and Management: public health risks. A division of International Thompson Publishing, Inc.
- Grayson, M., 1981. Encyclopedia of Chemical Engineering, vol.15, 3ra ed. Wiley, New York, pp. 143-171.
- Gustin M.S., Harald B., Christopher S., 2002. Investigation of the light-enhanced emission of mercury from enriched substrates. *Atmospheric Environment*, 36 (20): 3241-3254.
- Hachiya N. (2006). The history and the present of Minamata disease. *JMAJ* 49(3): 112-118.
- Hansen, A.M., Gay, D.A., (2013). Observations of mercury wet deposition in Mexico. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 8316–8325. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2012-3>.
- Hassett, D.J., Heebink, L.V., Pflughoeft-Hassett, D.F., (2002). Potential of mercury vapor release from coal combustion by-products. Proceedings of Conference on Air Quality III: Mercury, Trace Elements, and Particulate Matter Conference. Energy & Environmental Research Center, Grand Forks, North Dakota.
- Hassett, D.J., Heebink, L.V., Pflughoeft-Hassett, D.F., (2004). Potential of mercury vapor release from coal combustion by-products. *Fuel Process. Technol.* 85, 613–620. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2003.11.010>.

- Heebink, L.V., Hassett, D.J., (2004). Evaluation of coal combustion by product mercury release potential. Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 49, 221–224.
- Heebink, L.V., Hassett, D.J., (2005). Mercury release from FGD. *Fuel* 84, 1372–1377. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.06.040>.
- IPCS, (2003). International Programme on Chemical Safety. Concise International Chemical Assessment Document 50. Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects, Geneva. <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad50.pdf> (último acceso diciembre 2015).
- ISO 15237, 2003. ISO 15237: Solid mineral fuels — determination of total mercury content of coal.
- ISO 17852, 2006. ISO 17852: Water quality — determination of mercury — method using atomic fluorescence spectrometry.
- Jasinski S.M. (1994). The materials flow of mercury in the United States. The United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Circular 9412. (minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/mercury/).
- Jung, G., Hedgecock, I. M., and Pirrone, N. (2009). ECHMERIT V1.0 - a new global fully coupled mercury-chemistry and transport model, *Geosci. Model Dev.*, 2, 175-195, 10.5194/gmd-2-175-2009.
- Karlsen, A., Tewalt, S., Bragg, L., and Finkelman, R. (2006). The world coal quality inventory: South America. Open File Report 1241-
- Keeler, G.J., M.S. Landis, G.A. Norris, E.M. Christianson, J.T. Duoncht. (2006). Sources of Wet Mercury Deposition in Eastern Ohio, USA. *Environmental Science and Technology*. 40(19): 5874-5881.

- Larralde, P.M. (2004). Informe final-Inventario Nacional de Liberaciones de Mercurio-México. Preparado para la Dirección de Investigación en Residuos y Sitios Contaminados del CENICA y para la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), Mexico City, Mexico.
- Lee D.S., E. Nemitz, D. Fowler, R.D. Kingdon. (2001). Modeling atmospheric mercury transport and deposition across Europe and the UK. *Atmos. Environ.* 35: 5455-5466. doi:10.1016/S1352-2310(01)00284-9
- Li J. and Hao J. (2003). Application of Intake Fraction to Population Exposure Estimates in Hunan Province of China, *J. Environ. Sci. Health, Part A*, 38:6, 1041-1054. doi:10.1081/ESE-120019862
- Lide, D.R., Frederikse, H.R.P., (1997). CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, New York.
- Lindberg S., Bullock R., Ebinghaus R., Engstrom D., Feng X., Fitzgerald W., Pirrone N., Prestbo E., Seigneur C., (2007). A Synthesis of Progress and Uncertainties in Attributing the Sources of Mercury in Deposition. *Ambio*, Vol. 36, No. 1, pp.19-32.
- Lo, J.M., Wail, C.M., 1975. Mercury loss from water during storage: mechanisms and prevention. *Analytical Chemistry* 47, 1869–1870.
- Long, S.E., Kelly, W.R., 2002. Determination of mercury in coal by isotope dilution coldvapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 74, 1477–1483.
- Mahaffey, K.R. (2005). NHANES 1999-2002 Update on Mercury. Presentation at the September 2005 EPA Fish Forum. <http://www.epa.gov/waterscience/fish/forum/2005/>.
- Marshall J. D., S. K. Teoh, W. W. Nazaroff. (2005). Intake fraction of nonreactive vehicle

- emissions in US urban areas. *Atmos. Environ.* 39: 1363–1371.
doi:10.1016/j.atmosenv.2004.11.008.
- Martínez T. S., Hernández S. G., Ramírez I. MA., Martínez R. J., Solorio M. G., Solís V. S., García M. R. (2013). Total mercury in terrestrial systems (air-soil-plant-water) at the mining region of San Joaquin, Queretaro, México. *Geofísica internacional*: 52-1: 43-58.
- Mason R., (2008). Mercury Emissions from Natural Sources and their Importance in the Global Mercury Cycle. In: Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Measurements, models and policy implications (Pirrone N. and Mason R. Eds.), UNEP, 2008.
- Morita, H., Tanaka, H., Shimomura, S., 1995. Review: atomic fluorescence spectrometry of mercury: principles and developments. *Spectrochimica Acta* 50B, 69–84.
- Mniszek, W., 1996. Cold vapour atomic absorption spectrometry for total mercury determination in coal sample after oxygen combustion. *Chemia Analityczna* (Warsaw) 41, 269–274.
- MPP and NRDC. (2005): Mercury in soaps and creams– presentation and draft fact sheet provided by Michael Bender of the Mercury Policy Project (MPP), in coordination with the Natural Resources Defence Council (NRDC), at the UNEP Regional Awareness Raising Workshop on Mercury Pollution in Port of Spain, Trinidad and Tobago, 18-21 January 2005.: <http://www.mercurypolicy.org/>
- Mugica, V., Amador, M.A., Torres, M., Figueroa, J., (2003). Mercurio y metales tóxicos en cenizas provenientes de procesos de combustión e incineración. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 19(2), 93–100.
- Mukherjee, A. B., Zevenhoven, R., Bhattacharya, P., Sajwan, K. S., and Kikuchi, R. (2008) Mercury flow via coal utilization by products: A global perspective, *Resources, Conser. Recycl.*, 52: 571-591.

- NEI. 1999. U.S. Environmental Protection Agency's National Emission Inventory (NEI) database. 1999 NEI Point Source Facility Summary.
- NEI. 2002. U.S. Environmental Protection Agency's National Emission Inventory (NEI) database. 2002 NEI Point Source Facility Summary.
- NAS. (2000). National Academy of Sciences. Toxicological Effects of Methyl Mercury. The National Academies Press. 344 pages.
- NCEP, (2016). National Centers Environmental Predictions. <http://rda.ucar.edu/datasets/ds083.2/> (ultimo acceso agosto 2013).
- NRC, (2000). Toxicological effects of methylmercury. Washington, DC: National Research Council.
- Ochoa-González, R., Córdoba, P., Díaz-Somoano, M., Font, O., López-Antón, M.A., Leiva, C., Martínez-Tarazona, M.R., Querol, X., Fernández, C., Tomás, A., Gómez, P., Pesado, P., 2011. Differential partitioning and speciation of Hg in wet FGD facilities of PCC power plants. *Chemosphere* 85, 565–570.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Sundseth, K., Munthe, J., Kindbom, K., Wilson, S., Steenhuisen, F., Maxon, P., (2010). Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmos. Environ.* 44, 2487–2499. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.06.009>.
- Pavlish, J.H., Sondreal, E.A., Mann, M.D., Olson, E.S., Galbreath, K.C., Laudal, D.L., Benson, S.A., (2003). Status review of mercury control options for coal-fired power plants. *Fuel Process. Technol.* 82, 89–165. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00059-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00059-6).

- Perry, E., S.A. Norton, N.C. Kamman, P.M. Lorey, and C.T. Driscoll. 2005. Deconstruction of historic mercury accumulation in lake sediments, northeastern United States. *Ecotoxicology*. 14(1-2):85-99.
- Petersen G., R. Bloxam, S. Wong, J. Munthe, O. Krüger, S.R. Schmolke, A.V. Kumar. 2001. A comprehensive Eulerian modeling framework for airborne mercury species: model development and applications in Europe. *Atmos. Environ.* 35: 3063-3074. doi:10.1016/S1352-2310(01)00110-8
- Pirrone N., Keeler G.J., Nriagu J.O., 1996. Regional Differences in Worldwide Emissions of Mercury to the Atmosphere. *Atmospheric Environment*, 30: 2981-2987.
- Pirrone N., Pacyna J.M., Barth H., 2001. Atmospheric Mercury Research in Europe. *Atmospheric Environment*, 35 (17): 2997-3006.
- Pirrone N., Costa P., Pacyna J.M., Ferrara R., 2001a. Mercury Emissions to the Atmosphere from Natural and Anthropogenic Sources in the Mediterranean region. *Atmospheric Environment*. Vol. 35, 2997-3006.
- Pirrone, N., Munthe, J., Barregard, L., Ehrlich, H.C., Petersen, G., Fernandez, R., Hansen, J.C., Grandjean, P., Horvat, M., Steinnes, E., Ahrens, R., Pacyna, J.M., Borowiak, A., Boffeta, P., Wichmann-Fiebig, M. 2001b. EU ambient air pollution by mercury (Hg) – Position paper. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, Europe.
- Pirrone N., S. Cinnirella, X. Feng, R. B. Finkelman, H. R. Friedli, J. Leaner, R. Mason, A. B. Mukherjee, G. B. Stracher, D. G. Streets, and K. Telmer. 2010. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5951–5964. doi:10.5194/acp-10-5951-2010
- Robinson, J.W., 1996. Atomic Absorption Spectroscopy. Marcel Dekker Inc., New York. 204p.

- Pollock, E.N., 1975. Trace impurities in coal by wet chemical methods. In: Babu, Suresh P. (Ed.), *Trace Elements in Fuel: American Chemical Society*, Vol. 141, pp. 23–34. Chapter 2.
- Prestbo E. M., Gay D. A. 2009. Wet deposition of mercury in the US and Canada, 1996-2005: results and analysis of the NADP mercury deposition network (MDN). *Atmos Environ* 43(27): 4223-4233.
- Ramirez P. (1993). Muestreo y preparación de carbones para análisis general. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas. Medellín.
- Reese, 1981-2000. USA Geological Survey Minerals Yearbook: Mercury. All years 1981-2000.
- Río-Segade, S., Bendicho, C., 1999. Slurry sampling combined with ultrasonic pretreatment for total mercury determination in samples containing inorganic and methylmercury by flow injection-cold vapor-atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14, 1907–1912.
- Ryaboshapko A., R. Bullock, J. Christensen, M. Cohen, A. Dastoor, I. Ilyin, G. Petersen, D. Syrakov, R. Artz, D. Davignon, R. Draxer, J. Munthe. 2007. Intercomparison study of atmospheric mercury models, 1. Comparison of models with short-term measurements. *Sci. Total Environ.* 376: 228-240. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.01.072
- Ryaboshapko A., R. Bullock, R. Ebinghaus, I. Ilyin, K. Lohman, J. Munthe, G. Petersen, C. Seigneur, I. Wängberg. 2002. Comparison of mercury chemistry models. *Atmos. Environ.* 36: 3881-3898. doi:10.1016/S1352-2310(02)00351-5.
- Schroeder W. H., G. Yarwood, H. Nikki. 1991. Transformation processes involving mercury species in the atmosphere. *Water, Air, Soil Pollut.* 56: 653-666. doi: 10.1007/BF00342307
- Schroeder, W.H., Munthe, J. (1998). Atmospheric mercury – an overview. *Atmos. Environ.* 32, 809–822. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00293-8).

- Scire J.S., D.G. Strimaitis, R.J. Yamartino. 2000. A user's Guide for the CALPUFF Dispersion Model (Version 5.0). Earth Tech, Inc., Concord, MA. http://www.src.com/calpuff/download/CALPUFF_UsersGuide.pdf (último acceso febrero 2014).
- SENER, (2015). Secretaría de Energía en México En línea: www.energia.gob.mx, (último acceso enero 2015).
- Selgneur, C., Wrobel, J., Constantinou, E. (1994). A chemical kinetic mechanism for atmospheric inorganic mercury. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1589–1597. <https://doi.org/10.1021/es00058a009>.
- Seigneur C., P. Karamchandani, K. Lohman, K. Vijayaraghavan. 2001. Multiscale modeling of the atmospheric fate and transport of mercury. *J. Geophys. Res.* 106: 27795-27809. doi:10.1029/2000JD000273
- Selin, N. E., Jacob, D. J., Yantosca, R. M., Strode, S., Jaeglé, L., and Sunderland, E. M. 2008. Global 3-D land-oceanatmosphere model for mercury: present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition, *Global biogeochemical cycles*, 22, doi:10.1029/2007GB003040.
- Senior, C.L., Sarofim, A.F., Zeng, T., Heldble, J.J., Mamani-Paco, R. (2000). Gas-phase transformations of Mercury in coal-fired power plants. *Fuel Process. Technol.* 63, 197–213. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(99\)00097-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00097-1).
- SGM, 2016. Servicio Geológico Mexicano. <http://www.gob.mx/sgm/> (ultimo acceso noviembre 2016).
- Sosa, E.R., Bravo, A.H., Sánchez, A.P., Fuentes, G.G., Rosas, A.S. (2014). Estimations of mercury emissions in Mexico: case coal-fired power plants. Paper presented at: Air &

- Waste Management Association (A&WMA) 107th Annual Conference and Exhibition, June 24-27, 2014. Long Beach, California, paper No. 33585.
- Sosa, E.R., Bravo, A.H., Fuentes G.G., Rosas A.S., Granados H.E., Sánchez A.P. (2016). Estimación de emisión de mercurio en las plantas carboeléctricas de México. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 33(2) 325-336, 2017. DOI: 10.20937/RICA.2017.33.02.13
- STPS, 2016. Secretaría del Trabajo y Previsión Social, NOM-010-STPS-2014: Agentes Químicos Contaminantes del Ambiente Laboral. Ciudad de México. <http://asinom.stps.gob.mx:8145/upload/nom/.pdf> (último acceso enero 2016).
- Streets, D.G., Zhang, Q., Wu, Y. (2009). Projections of global mercury emissions in 2050. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2983–2988. <https://doi.org/10.1021/es802474j>.
- Toole-O'Neil, B., Tewalt, S. J., Finkelman, R. B., and Akers, D. J. (1999). Mercury concentration in coal-unraveling the puzzle, *Fuel* 78: 47-54.
- Travnikov, O. and Ilyin, L.: The EMEP/MSC-E Mercury Modeling System. 2009., in: Pirrone, N. and Mason, R. P. (Eds.): Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Emissions, Measurements, and Models, *Springer*, 571-587. doi:10.1007/978-0-387-93958-2_20.
- USGS (2016). US Geological Survey. Minerals yearbook.
- UNEP, (2003). United Nations Environment Programme. Global Mercury Assessment. Inter Organization Programme for the Sound Management of Chemicals.
- UNEP, (2012). United Nations Environment Programme. Global Mercury Partnership. (<http://www.unep.org/hazardoussubstances/Mercury/GlobalMercuryPartnership/tabid/1253/Default.aspx>).
- UNEP, (2015). United Nations Environment Programme. Minamata Convention. www.unep.org

- and www.mercuryconvention.org, (último acceso enero 2015).
- UNEP, (2016). United Nations Environment Programme. Minamata Convention. www.unep.org and www.mercuryconvention.org (último acceso enero 2016).
- UNEP, (2013). United Nations Environment Programme. Toolkit for Identification and Quantification of Mercury Sources, Reference Report and Guideline for Inventory Level 2, Version 1.2, April 2013. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland.
- US DHHS, 1999. Department of Health and Human Services. Toxicological Profile for Mercury. Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.pdf> (último acceso septiembre 2015).
- USEPA, (1980). U.S. Environmental Protection Agency, 1980. EPA Method 303F: Determination of Mercury by the Cold Vapor Technique. In American Public Health Association, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 15th ed., American Public Health Association Washington, DC, 1980. www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-29.pdf.
- USEPA, (1983a). EPA Method 245.1 Methods of Chemical Analysis of Water and Wastes, Cincinnati, OH, 1983a. EPA-600/4-82-05. www.epa.gov/region9/qa/datatables.html.
- USEPA, (1983b). EPA Method 245.2: Methods of Chemical Analysis of Water and Wastes, Cincinnati, OH, 1983, EPA-600/4-82- 05. www.epa.gov/region9/qa/datatables.html.
- USEPA, (1988a). EPA Methods 7470: Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods, 3rd ed. Washington, DC, 1988, Sept., SW-846. www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7470a.pdf.
- USEPA, (1992). Guidelines for Exposure Assessment. Risk Assessment Forum. Washington, DC. EPA/600/Z-92/001.

- USEPA, (1997). Environmental Protection Agency. Locating and estimating air emissions from sources of mercury and mercury compounds. December 1997. Available at: <http://www.epa.gov/ttnchie1/le/mercury.pdf>, (último acceso marzo 2015).
- USEPA, (2002). Control of Mercury Emissions from Coal-Fired Electric Utility Boilers: Interim Report. EPA-600/R-01-109.
- USEPA, (2005). Control of Mercury emissions from coal fired electric utility boilers: an update. Available at: http://www.epa.gov/airtoxics/utility/ord_whtpaper_hgcontroltech_oar-2002-0056-6141.pdf, (último acceso marzo).
- USEPA, (2005a). Environment Protection Agency, 40 CFR, Federal Register part 51, Vol. 70, No. 216. Rules and Regulations. Revision to the Guideline on Air Quality Models. http://www3.epa.gov/scram001/guidance/guide/appw_05.pdf (último acceso agosto 2014).
- USEPA, (2011). Environment Protection Agency. Electric Generating Utility Mercury Speciation Profiles for the Clean Air Mercury Rule. EPA-454/R11-010.
- USEPA, (2015a). Compilation of Air Pollutant Emission Factors (AP-42) Volume I, Fifth Edition, Chapter I External Combustion Sources, Section 1.1. Bituminous and Subbituminous Coal Combustion. Available: www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ (último acceso enero 2015).
- USEPA, (2015b). Mercury. Available at: www.epa.gov/mercury/, (último acceso enero 2015).
- USEPA, (2015c). National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants Compliance Monitoring. Available at: <http://www.epa.gov/ttn/atw/188polls.html>, (último acceso enero 2015).
- USEPA, (2016). Environment Protection Agency, Mercury. www.epa.gov/mercury/ (último acceso enero 2016).

- USEPA, (2016a). Environment Protection Agency. National Emissions Standards for Hazardous Air Pollutants Compliance Monitoring. <http://www.epa.gov/ttn/atw/188polls.html> (último acceso enero 2016).
- USEPA, (2016b). Environment Protection Agency, Technology Transfer Network Support Center for Regulatory Atmospheric Modeling. <http://www.epa.gov/scram001> (último acceso enero 2016).
- NADP, (2015). National Atmospheric Deposition Program. Available at: <http://nadp.isws.illinois.edu/amn/>, (último acceso enero 2016).
- NADP, (2016). National Atmospheric Deposition Program. <http://nadp.sws.uiuc.edu> (último acceso enero 2016).
- Vijay, S., Molina, L.T., Molina, M.J. (2004). Estimating air pollution emissions from fossil fuel use in the electricity sector in Mexico. North American Commission for Environmental Cooperation.
- Wang, Q., Shen, W., and Ma, Z. (2000). Estimation of mercury emission from coal combustion in China. *Environ. Sci. Technol.* 34: 2711-2713.
- Wang, S.X., Zhang, L., Li, G.H., Wu, Y., Hao, J.M., Pirrone, N., Sprovieri, F., Ancora, M.P. (2010). Mercury emissions and speciation of coal fired-power plants in China. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 1183–1192. <https://doi.org/10.5194/acp-10-1183-2010>.
- WHO, (2000). World Health Organization. Air Quality Guidelines for Europe, Copenhagen.
- WHO, (2008). World Health Organization. Mercury. Geneva, Switzerland.
- WHO, (2012). World Health Organization. Toward the Tipping Point. WHO-HCWH Global Initiative to Substitute Mercury-Based Medical Devices in Health Care, 2010; UNEP, Mercury Awareness Raising Package, (<http://www.unep.org/hazardoussubstances>).

- WHO and UNEP, (2008). Guidance for identifying populations at risk from mercury exposure. Geneva, Switzerland.
- Wilbur, S., 1999. Direct analysis of mercury using ICP-MS. HP ICP-MS Newsletter 2, 7.
- Wu, S., Zhao, Y., Feng, X., Wittmeier, A., 1996. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry for total metal determination in silicon containing solid samples using the microwave-assisted nitric acid–hydrofluoric acid–hydrogen peroxide–boric acid digestion system. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11, 287–296.
- Xu X., X. Yang, D.R. Miller, J.J. Helble, R.J. Carley. 2000. A regional scale modeling study of atmospheric transport and transformation of mercury. I. Model development and evaluation. *Atmos. Environ.* 34: 4933-4944. doi:10.1016/S1352-2310(00)00228-4
- Yudovich, Y.E., Ketris, M.P. (2005a). Mercury in coal: a review, Part 1. *Geochemistry. Int. J. Coal Geol.* 62, 107–134. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2004.11.002>.
- Yudovich, Y.E., Ketris, M.P. (2005b). Mercury in coal: a review, Part 2. Coal use and environmental problems. *Int. J. Coal Geol.* 62, 135–165. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2004.11.003>.
- Zhang L., P. Blanchard, D. A. Gay, E. M. Prestbo, M. R. Risch, D. Johnson, J. Narayan, R. Zsolway, T. M. Holsen, E. K. Miller, M. S. Castro, J. A. Graydon¹, V. L. St. Louis¹, and J. Dalziel. 2012. Estimation of speciated and total mercury dry deposition at monitoring locations in eastern and central North America. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 4327–4340. doi:10.5194/acp-12-4327-2012.
- Zhang, L., Wong, M.H. (2007). Environmental mercury contamination in China: sources and impacts. *Environ. Int.* 33, 108–121. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.06.022>.
- Zhang, L., Zhou, Y., Chen, L., Xu, X., Chen, C. (2008). Mercury emissions from six coal-fired

power plants in China. *Fuel Process. Technol.* 89, 1033–1040.

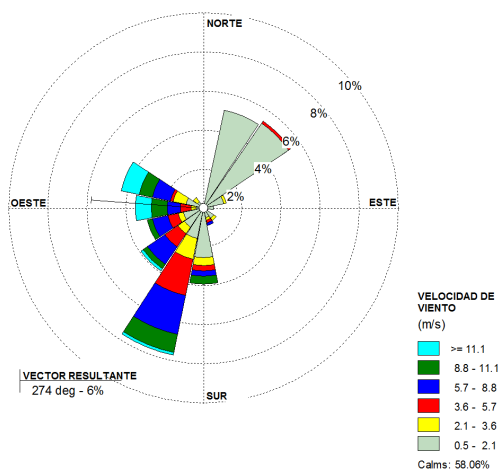
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.04.002>.

ANEXO I.

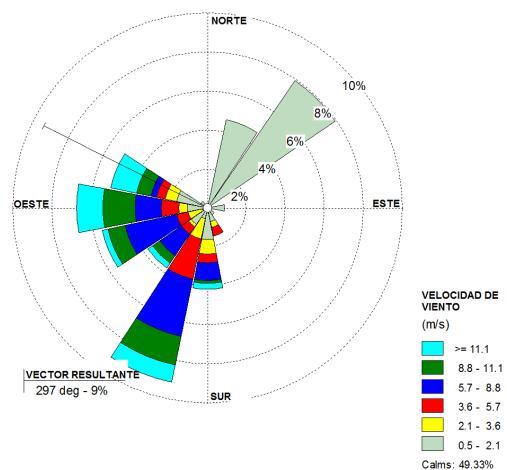
Ejemplo de la aplicación del modelo CALPUFF

ANEXO II.

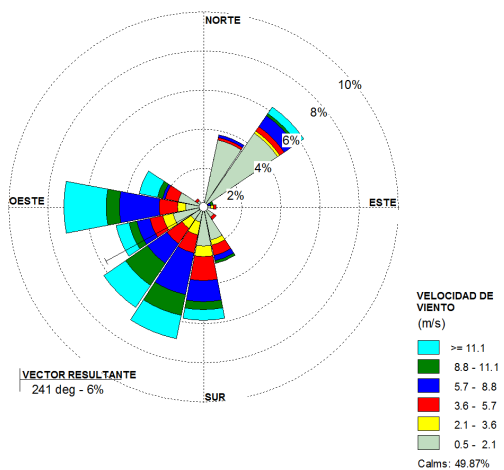
Rosas de viento para cada mes del año de 2013. (a) enero, (b) febrero, (c) marzo, (d) abril, (e) mayo, (f) junio, (g) julio, (h) agosto, (i) septiembre, (j) octubre, (k) noviembre, (l) diciembre y (m) anual. Creado en WRPlot Lakes Environmental Software.



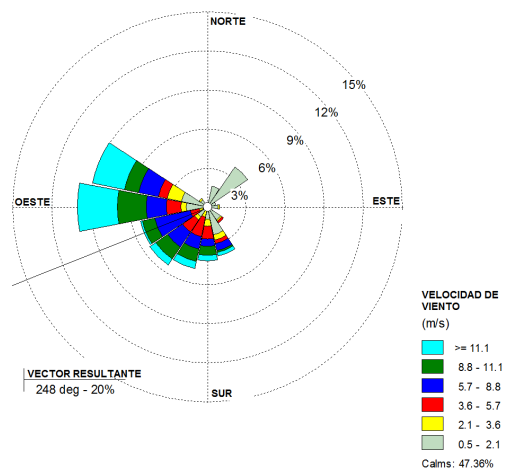
(a)



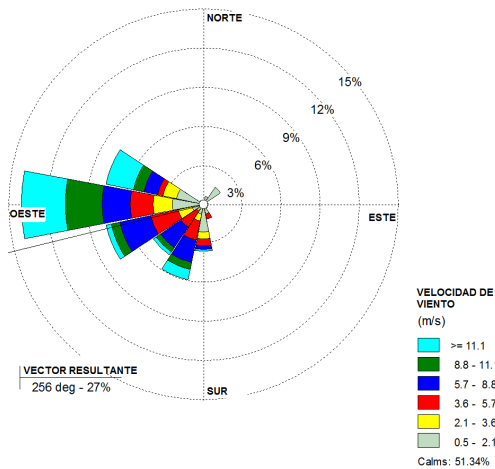
(b)



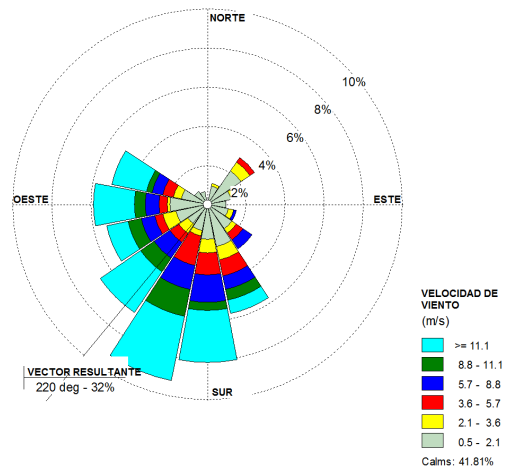
(c)



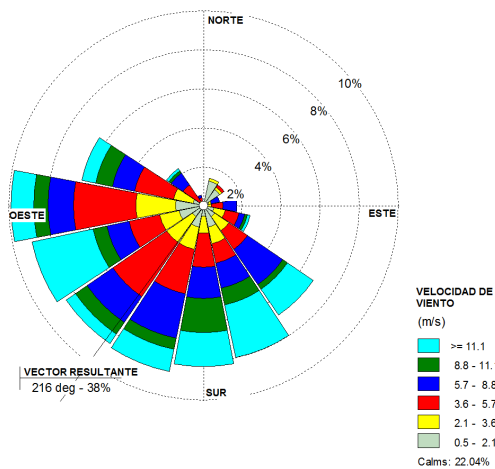
(d)



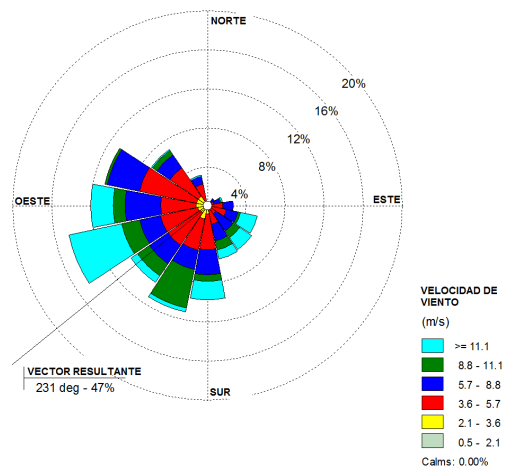
(e)



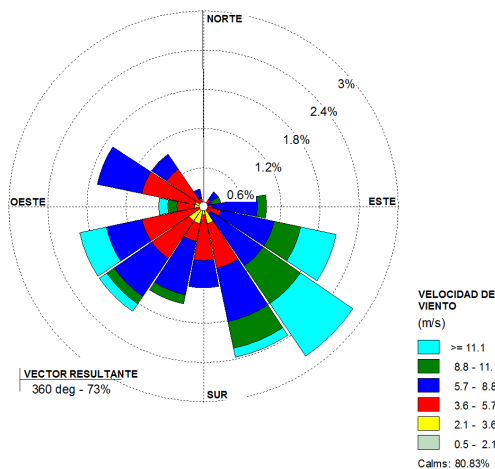
(f)



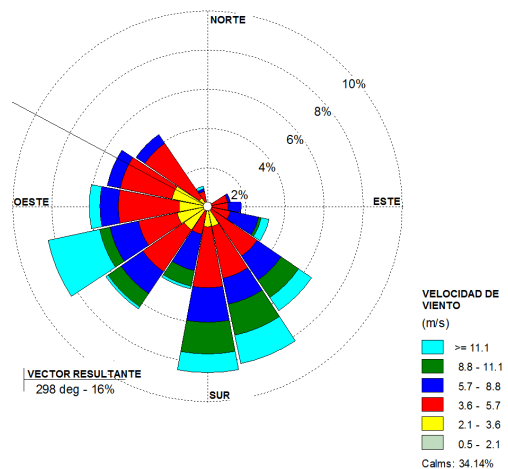
(g)



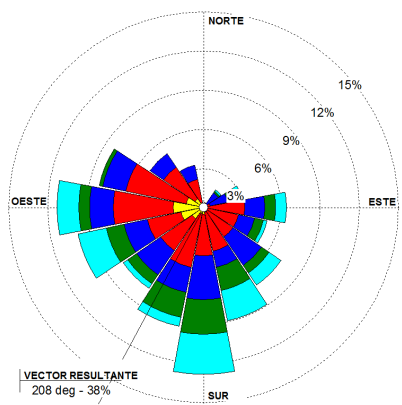
(h)



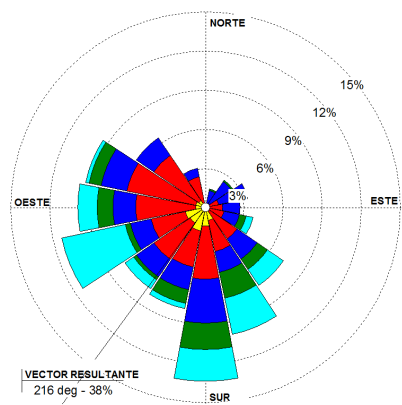
(i)



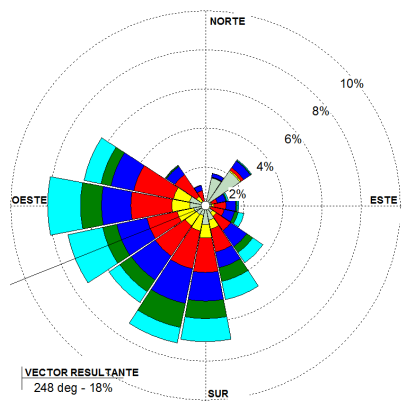
(j)



(k)



(l)



(m)

ANEXO III

Manuscrito publicado



Spatial and temporal variability of atmospheric mercury concentrations emitted from a coal-fired power plant in Mexico

Gilberto Fuentes García, Humberto Bravo Álvarez, Rodolfo Sosa Echeverría, Sergio Rosas de Alba, Víctor Magaña Rueda, Ernesto Caetano Dosantos & Gustavo Vázquez Cruz

To cite this article: Gilberto Fuentes García, Humberto Bravo Álvarez, Rodolfo Sosa Echeverría, Sergio Rosas de Alba, Víctor Magaña Rueda, Ernesto Caetano Dosantos & Gustavo Vázquez Cruz (2017) Spatial and temporal variability of atmospheric mercury concentrations emitted from a coal-fired power plant in Mexico, Journal of the Air & Waste Management Association, 67:9, 973-985, DOI: [10.1080/10962247.2017.1314871](https://doi.org/10.1080/10962247.2017.1314871)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10962247.2017.1314871>



Accepted author version posted online: 12 May 2017.
Published online: 12 May 2017.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 170



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



TECHNICAL PAPER

Spatial and temporal variability of atmospheric mercury concentrations emitted from a coal-fired power plant in Mexico

Gilberto Fuentes García^{a,b}, Humberto Bravo Álvarez^b, Rodolfo Sosa Echeverría^b, Sergio Rosas de Alba^c, Víctor Magaña Rueda^d, Ernesto Caetano Dosantos^d, and Gustavo Vázquez Cruz^d

^aPosgrado en Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Mexico City, Mexico; ^bSección de Contaminación Ambiental, Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Mexico City, Mexico; ^cComisión Federal de Electricidad, Mexico City, Mexico; ^dInstituto de Geografía, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Mexico City, Mexico

ABSTRACT

Atmospheric mercury in the environment as a result of the consumption of fossil fuels, such as coal used in electricity generation, has gained increased attention worldwide because of its toxicity, atmospheric persistence, and bioaccumulation. Determining or predicting the concentration of this pollutant in ambient air is essential for determining sensitive areas requiring health protection. This study investigated the spatiotemporal variability of gaseous elemental mercury (GEM) concentrations and its dry deposition surrounding the Presidente Plutarco Elías Calles (CETEPEC) coal-fired power plant, located on Mexico's Pacific coast. The CALPUFF dispersion model was applied on the basis of the daily consumption of coal during 2013 for each generating unit in the power plant and considering the local scale. The established 300-ng/m³ annual average risk factor considered by the U.S. Department of Health and Human Services (U.S. DHHS) and Integrated Risk Information System (IRIS) must not be exceeded to meet satisfactory air quality levels. An area of 65 × 60 km was evaluated, and the results show that the risk level for mercury vapor was not exceeded because the annual average concentration was 2.8 ng/m³. Although the predicted risk level was not exceeded, continuous monitoring studies of GEM and of particulates in the atmosphere, soil, and water may be necessary to identify the concentration of this pollutant, specifically that resulting from coal-fired power plants operated in environmental areas of interest in Mexico. The dry mercury deposition was low in the study area; according to the CALPUFF model, the annual average was 1.40E–2 ng/m²/sec. These results represent a starting point for Mexico's government to implement the Minamata Convention on Mercury, which Mexico signed in 2013.

Implications: The obtained concentrations of mercury from a bigger coal-fired plant in Mexico, through the application of the CALPUFF dispersion model by the mercury emissions, are below the level recommended according to the US Department of Health and Human Services and Integrated Risk Information System. These results provide evidence of important progress in the planning and installation to the future of monitoring mercury stations in the area of interest.

PAPER HISTORY

Received October 24, 2016
Revised March 16, 2017
Accepted March 24, 2017

Introduction

Mercury (Hg) is present in coal that is used as a fuel in three power plants in Mexico. Thus, identifying the concentration and dispersion characteristics of Hg is necessary. The toxic pollutant is persistent and bioaccumulative, according to the U.S. Environmental Protection Agency (EPA, 2016a; EPA, 2016b). The National Atmospheric Deposition Program (NADP, 2016) is a cooperative effort between many different groups, including federal, state, tribal, and local governmental agencies, educational institutions, private companies, and nongovernmental agencies, to measure atmospheric deposition and study its effects on the environment. The Mercury Deposition Network and the Atmospheric Mercury Network are networks of NADP for

pollution by mercury on different ecosystems in the United States since 1978.

In Mexico, gaseous elemental mercury (GEM), gaseous oxidized mercury (GOM), and particle bound mercury (PBM) are not monitored, and there are not standards or reference values available for outdoor environments. A reference value of 0.025 mg/m³ was established by the Secretaría del Trabajo y Previsión Social in Mexico (STPS, 2016) for indoor environments for 8 hr per day and 40 hr per week; however, this value cannot be applied to outside environments. The STPS performs functions similar to those of the U.S. Occupational Safety and Health Administration.

In accordance with the Minamata Convention (United Nations Environment Programme [UNEP], 2016) signed by Mexico in 2013, measures for the prevention, minimization, and control of GEM, GOM, and PBM have been proposed. These measures mandate that the most effective control technology systems be used in coal-fired power plants (CFPPs) to reduce Hg emissions and their impact on the atmosphere. A proposal that has not progressed thus far is regulating Hg content in coal used in coal power plants, in addition to monitoring GEM, GOM, and PBM Hg for regulatory purposes and conducting epidemiological studies on people exposed to mercury to obtain a reference value associated with GEM in Mexico.

Currently, the Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México (SCA-CCA-UNAM) laboratory is determining the Hg content of coal, ash, and slag from the Presidente Plutarco Elías Calles (CETEPEC) power plant, located on the Pacific coast of Mexico, which is required by Article 8 of the Minamata Convention (UNEP, 2016).

According to the U.S. EPA (2011), the profile for GEM, GOM, and PBM is 87.41%, 12.52%, and 0.06%, respectively. They are emitted from a CFPP considering an electrostatic precipitator (ESP) as a control system when used with consumption of subbituminous coal for generating electricity. In 2013, CETEPEC emitted 1,942 kg of mercury, in this case 1,698 kg as GEM, 243 kg as GOM, and 1.2 kg as PBM, using an ESP as a control system for emissions. This is reasonable because the ESP is used for particulate matter control, not gaseous mercury.

According to the U.S. EPA (2002, 2011), the mass balance involves only solid matter, which wasn't combusted into the boiler; then, the composition is 11% bottom ash, and 5% boiler slag, with 84% as fly ash from the ESP.

Workers in the Mexican CETEPEC indicated, for experience in field, that the composition of solid matter that wasn't combusted into the boiler is 16% bottom ash and slag together, and 84% as fly ash into the ESP. We made the calculations for mass balance as shown in the Table 1, considering the coal combusted annually in

2013 by Mexican CETEPEC to be 5,832,660 t, of which 10% corresponds to ash (fly ash, bottom ash, and slag). The mercury concentrations in coal, fly ash, and bottom ash and slag determined by SCA-CCA-UNAM were considered for mass balance too. The consumption of coal in 2013 was 5,832,660 t; then the 10% corresponding to ash was 583,266 t. The mass balance started here from ash types.

In this case, we obtained the mercury residues (fly ash, bottom ash, and slag) of 74.6 kg, while the mercury amount previously at the combustion system is 1,942 kg. Thus, this indicates that 1,867 kg of mercury is output to the atmosphere. Thus, we can note that the ESP is a control system for particulate matter, not GEM, because around 90% of the GEM is output to the atmosphere. For this reason, in Mexico it is very important to work in the field with the mass balance to obtain real measures on mercury residues, considering the best technologies for this activity.

A U.S. Department of Health and Human Services study (U.S. DHHS, 1999) indicates that at an annual average reference value of 300 ng/m³ of Hg, people exhibit adverse health effects; the World Health Organization (WHO, 2000; International Programme on Chemical Safety [IPCS], 2003) reports that at an annual average value of 100–200 ng/m³, people may exhibit adverse health effects related to GEM exposure.

The U.S. DHHS study examined and interpreted available toxicological information and conducted epidemiological evaluations on hazardous substances to ascertain the levels of significant human exposure for the substance and the associated acute, subacute, and chronic health effects. This study also evaluated whether adequate information on the health effects of each substance is available or in the process of development to determine the levels of exposure that present a significant risk to human health for acute and chronic health effects. Furthermore, and where appropriate, the study recommended performing toxicological testing to identify the types or levels of exposure that may present a substantial risk of adverse health effects in humans.

The principal audiences for the toxicological profiles are health professionals at the federal, state, and local levels; interested private-sector organizations and groups; and members of the public.

Table 1. Mass balance for mercury in Mexican CETEPEC.

Type	Profiles (t)	Average concentration, Hg (mg/kg)	Input Hg (kg)	Output Hg (kg)
Coal	—	0.333	1,942	—
Fly ash, 84%	489,943	0.148	—	73
Bottom ash, slag 16%	93,323	0.017	—	1.6

Currently, air pollution affects the health of people when GEM concentrations are high. Intake fraction (iF) indicates the inhalation of a substance in a population attributable to a point source; iF depends on several factors, including stack height, temperature, and velocity of the exhaust gases, population, and meteorology: wind speed, stability, and mixing layer height (Li and Hao, 2003).

This study considers the spatial and temporal variability of daily GEM concentrations emitted from the CETEPEC power plant by using the CALPUFF dispersion model for the year 2013 considering a local scale. Daily mercury emissions for each generating unit of electricity were used.

Background

Currently, Eulerian models have been applied to identify the transportation, concentration, and interaction of Hg in the atmosphere at regional and global scales (Bergan et al., 1999; Xu et al., 2000; Lee et al., 2001; Peterson et al., 2001; Seigneur et al., 2001). Additionally, these models have a complex formulation to account for natural events that occur in the atmosphere.

The use of models to know the concentration of GEM, GOM, and PBM at global and local scale were carried out by Bieser et al. (2014), Cohen et al. (2016), Dastoor et al. (2015), De Simone et al. (2014), Gencarelli et al. (2014), Jung et al. (2009), Selin et al. (2008), and Travnikov and Ilyin (2009).

An influential study (Ryaboshapko et al., 2002) compared the chemical processes of atmospheric Hg considering five photochemical models: the GKSS tropospheric chemistry model, the community multiscale air quality (CMAQ) model, the AER/EPRI Hg chemistry model, the MSC-E heavy metal model, and the IVL model of atmospheric chemistry model. Of these models, the CMAQ photochemical model is currently the most used for studying the interactions of Hg in the atmosphere. The five models differ in solubility, oxidation, absorption, and adsorption of Hg with other species of the atmosphere and the reaction kinetics of each model.

Ryaboshapko et al. (2007) mentioned several models for identifying chemical reactions and the transformation of the vapor and aqueous phases of Hg in the atmosphere and its dispersion at regional, continental, and global scales: Eulerian (ADOM, CAMx, CMAQ-Hg, CMAQ, CTM-Hg, MSCE-HM, MSCE-HM-Hem, GEOS-Chem, ECHMERIT, MOZART, Dehm, and GLEMOS) and Lagrangian (HYSPLIT and MTCR-Hg) types.

Some studies show the importance of identifying mercury concentrations due to anthropogenic activity and natural sources on a global scale (Arctic Monitoring and Assessment Programme [AMAP]/UNEP, 2013a; AMAP/UNEP, 2013b; Pirrone et al.

2010). In this way we can identify the destination of GEM, GOM, and PBM for a specific region (Zhang et al. 2012).

The U.S. EPA (2016c) has certified and approved the application of various models for air quality that are dispersion (AERMOD, CALPUFF, BLP, CALINE3, CTDMPPLUS, and OCD) and photochemical (CMAQ, CAMx, REMSAD, and UAM-V) types; for weather study, the U.S. EPA has approved the use of MM5 and WRF models. Depending on research goals, the models described in the preceding paragraphs may be appropriate.

In Mexico, few studies on the measurement of the concentration of GEM, GOM, and PBM have been conducted. De la Rosa et al. (2004) reported that the concentration of GEM at four monitoring sites—an urban area of Mexico City; a rural area in Huejutla, Hidalgo; on the Pacific coast in Puerto Angel, Oaxaca; and a mining area in Zacatecas City—were 9.81, 1.32, 1.46, and 71.86 ng/m³, respectively. De la Rosa concluded that the measurements in Mexico City and the Zacatecas City mining area were higher than those reported in studies that used the same instrumentation at locations in Europe, North America, and the polar regions.

Mexico is a country rich in minerals that contain Hg: The average content of Hg in minerals found in Mexican deposits ranges from 0.33% to 10%. The most abundant Hg reserves are located in the states of Zacatecas, Querétaro, San Luis Potosí, Durango, and Guerrero, in addition to the states of Chihuahua, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Mexico, Michoacán, Morelos, Nayarit, Oaxaca, Puebla, Sonora, and Tlaxcala (Commission for Environmental Cooperation [CEC], 2013; Servicio Geológico Mexicano [SGM], 2016).

According to the information provided by the Secretaría de Economía of Mexico, 314 Hg mines were reported in 2010, whereas the Comisión de Fomento Minero reported the existence of 1,119 mining projects in 1968. These two sources were consulted to determine the physical and legal status of each mine, as well as its current condition (exhausted or productive), and to identify the entity responsible for its operation.

The formal primary production of Hg in Mexico began in the 1840s. According to historical and official information, from 1840 to 1994, Mexico produced 35,555 tons of Hg (an annual average of 229 tons). The highest production years were 1942 and 1955, with 1,117 and 1,030 tons produced, respectively, whereas 1994 was the last year of production when the lowest quantity, estimated at 11 tons (CEC, 2013), was produced.

Official information from the CEC (2013) indicates that a reserve of 42,000 tons of Hg could be held in four mines located in Zacatecas, Querétaro, and the State of Mexico. However, considering the existence of more than 300 declared mines, a larger estimate would be required to obtain a total estimate of Mexico's Hg reserves.

Anne Hansen and David Gay (2013) obtained mercury concentrations in wet deposition particles at two sampling sites of Mexico: 8.2 ng/L at Huejutla, Hidalgo, and 7.9 ng/L at Puerto Angel, Oaxaca, applying the NADP methodologies for this activity (NADP, 2016), and these results indicate were much lower than those observed at the US Gulf Coast Mercury Deposition Network sites (Prestbo and Gay, 2009).

Study area

CETEPEC is located at a latitude of 17°59'01.14" N and a longitude of 102°06'56" W on the Mexican Pacific Coast, 14 km from the Port of Lázaro Cárdenas. Imported coal reaches the terminal of this port, and is then transported to seven power-generation units via covered conveyors at a rate of 170 t/h. The yard where coal is stored has an area of 54 ha and a capacity of 1.9 million metric tons. Annually, the plant consumes between 6 and 7 million metric tons of imported coal, mainly from the United States and Australia.

According to the technical information provided by CETEPEC administration, the combustion system is pulverized coal accompanied by a system of emission control of low NO_x and electrostatic precipitators for each electric generating unit; a control system for SO₂ and washers of output gases for the retention of Hg are not applied in Mexico. Finally, CETEPEC does not perform the elemental

analysis of coal discharge; thus, this paper is relevant for Mexico for the identification of the concentration of GEM in areas surrounding CETEPEC and can facilitate the development of measures for the prevention, minimization, and control for mercury and other toxic pollutants.

Methodology

In general, CALPUFF is a nonstationary model-dependent Gaussian puff model that can analyze the dispersion of primary, secondary, and toxic pollutants because it is considered a multispecies and multilayer model for meteorological studies. It also possesses two module-integrated chemical processing for SO₂ and NO_x (RIVAD and MESOPUFF). The dispersion in CALPUFF is performed in time and space, considering the variation of meteorological parameters; the scale used by the model ranges from hundreds of kilometers to thousands of kilometers. The algorithm CALPUFF includes effects of a terrain, obstacles to air movement, plume effects, wet and dry deposition, chemical transformation, effects of air over the vertical, and effects of visibility (EPA, 2005; Scire et al., 2000). Figure 1 presents the steps of the CALPUFF model.

We used the CALPUFF modeling system (v.4.0 Lakes Environmental Software) to determine GEM concentrations a local scale. The model consists of three main components: (1) CALMET, the meteorology preprocessor that uses a meteorological data mesoscale to generate wind fields from an MM5 model; (2) CALPUFF, which is the model that simulates air dispersion; and (3) CALPOST, which is a postprocessing package that compiles CALPUFF simulations.

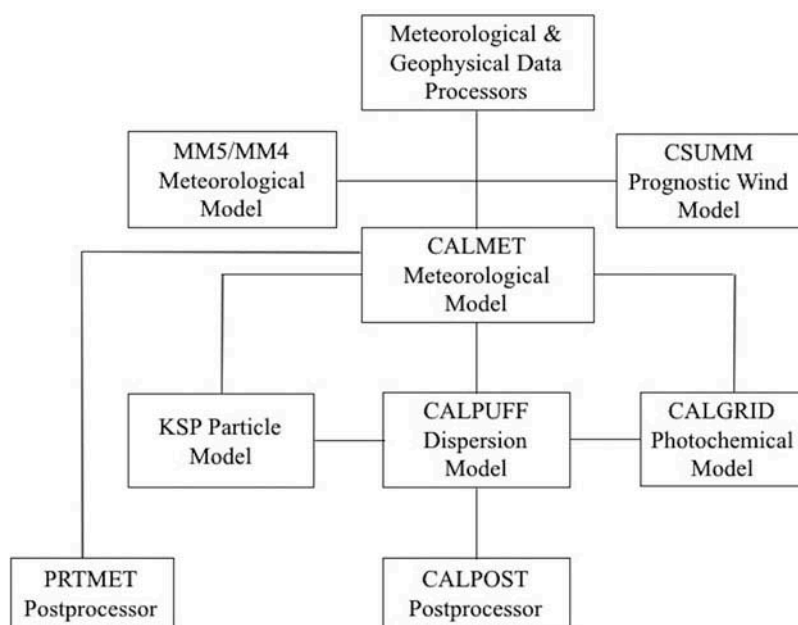


Figure 1. Main stage of the CALPUFF model.

In the simplest terms, CALMET is a meteorological model that develops hourly wind and temperature fields on a three-dimensional gridded modeling domain. Associated two-dimensional fields such as mixing height, surface characteristics, and dispersion properties are also included in the files produced by CALMET. CALPUFF is a transport and dispersion model that advects “puffs” of material emitted from modeled sources, simulating dispersion and transformation processes along the way. In doing so, it typically uses the fields generated by CALMET, or, as an option, it may use simpler non-gridded meteorological data much like existing plume models. Temporal and spatial variations in the meteorological fields selected are explicitly incorporated in the resulting distribution of puffs throughout a simulation period. The primary output files from CALPUFF contain either hourly concentrations or hourly deposition fluxes evaluated at selected receptor locations. CALPOST is used to process these files, producing tabulations that summarize the results of the simulation, identifying the highest and second highest 3-hr average concentration at each receptor, for example. When performing visibility-related modeling, CALPOST uses the concentrations from CALPUFF to compute extinction and related measures of visibility, reporting these for selected averaging times and locations (Scire et al., 2000).

Domain of simulation

The map used in this study was a Universal Transverse Mercator (UTM) Reference Ellipsoid WGS-84, Global Coverage, UTM Zone 13 North America map with coordinates 17°59'01.14" N and 102°06'56" W. The mesh used was 65 × 60 km and the vertical levels for meteorology of the study area were 0, 20, 40, 80, 160, 320, 640, 1200, 2000, 3000, and 4000 m. The radius of influence was 55 km depending on terrain features, and we considered simulation in a complex terrain to determine the concentration of GEM and its dry deposition. Figure 2 shows the map used for this study.

The communities near CETEPEC are La Mira (referred to as LM in the figure), Buenos Aires (BA), La Orilla (LO), Las Guacamayas (LG), El Mirador (EM), Lázaro Cárdenas (LC), Melchor Ocampo (MO), and Petacalco (PET).

Input data, CALPUFF

Terrain and land data

Terrain data (WGS-84, GTOPO30, resolution: 900 m) and land data employed ESR-S, GLCC North America, with a resolution of 1 km, loaded from the webGIS CALPUFF model.

Meteorological data

The weather data used in this study were processed in the Fifth-Generation National Center for Atmospheric Research, NCAR/Penn State Mesoscale Model (MM5), by using the data reanalysis of the U.S. National Centers for Environmental Predictions (NCEP, 2016) because Mexico does not collect adequate information related to the meteorological parameters of the study area. The meteorology-laden NCEP continuously collects observational data from the Global Telecommunications System, and other sources, for many analyses. These Operational Global Analysis data are on 1-degree by 1-degree grids prepared operationally every 6 hr. In this study, we have used data file downloads from 2007 to current on 2013 monthly, so we used the meteorological data per day as indicated in the NCEP. These data were subsequently processed in MM5, and they then were input into the CALMET model to facilitate identification of wind vectors in area of interest through CALPUFF model dispersion.

The design of domains in the MM5 model for the processing of the meteorological parameters of the study area consisted of a main domain (Domain 1) of 120 × 170 points with a resolution of 24 km per point and a nested domain (Domain 2) of 31 × 31 points with a resolution of 8 km per point. The CETEPEC power plant was used in Domain 2. Figure 3 shows the coverage of the domains used in this study.

Mercury emission data

Two methods to determine mercury emissions to the atmosphere were developed by the U.S. EPA. The first employs the mercury emission factor in the *Compilation of Air Pollutant Emission Factors (AP-42) Volume I, Fifth Edition, Chapter I External Combustion Sources, Section 1.1. Bituminous and Subbituminous Coal Combustion* (EPA, 2015), and eq 1:

$$Hg \text{ emission, } \frac{kg}{month} = \left(\text{emission factor, } \frac{kg, Hg}{t, coal} \right) \left(\text{coal consumption, } \frac{t, coal}{month} \right) \quad (1)$$

If a coal-fired power plant uses a control system that reduces mercury emissions, the emission factor to be used is then in eq 2:

$$Hg \text{ emission, } \frac{kg}{month} = \left(3.8 \times 10^{-5} \frac{kg, Hg}{t, coal} \right) \left(\text{coal consumption, } \frac{t, coal}{month} \right) \quad (2)$$

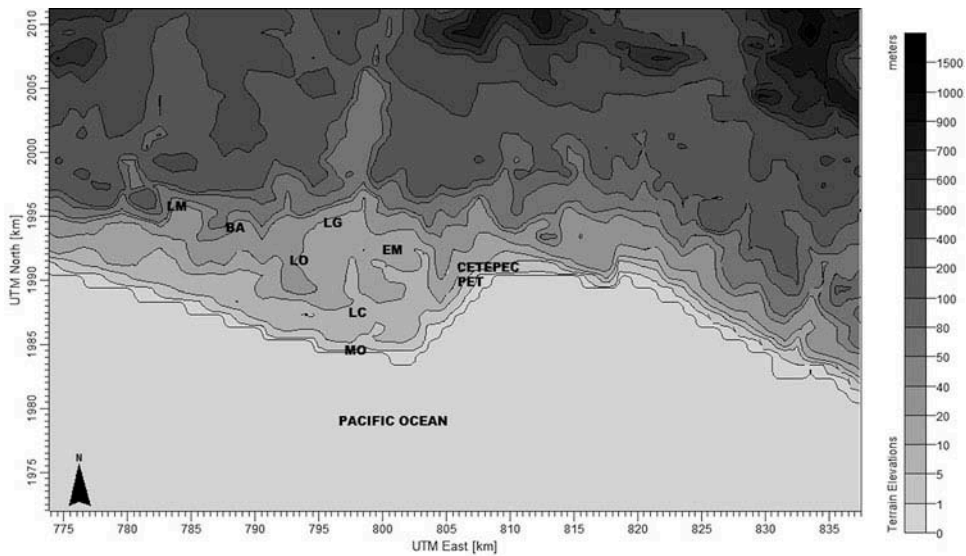


Figure 2. Location of CETEPEC and domain of the land used in the study.

If a coal-fired power plant does not use a control system for mercury emissions, the emission factor to be used is 16 lb/10¹² BTU, corresponding to $0.42 \times 10^{-3} \frac{lb}{t, coal}$.

The second method developed by the U.S. EPA uses the mercury content in the combusted coal and the modified emission factor (EPA, 1997), from which eq 3 is obtained for mercury emissions:

$$Hg \text{ emission, } \frac{kg}{month} = \left(\text{mercury concentration, } \frac{kg, Hg}{t, coal} \right) \left(\text{coal consumption, } \frac{t, coal}{month} \right) (MEF) \quad (3)$$

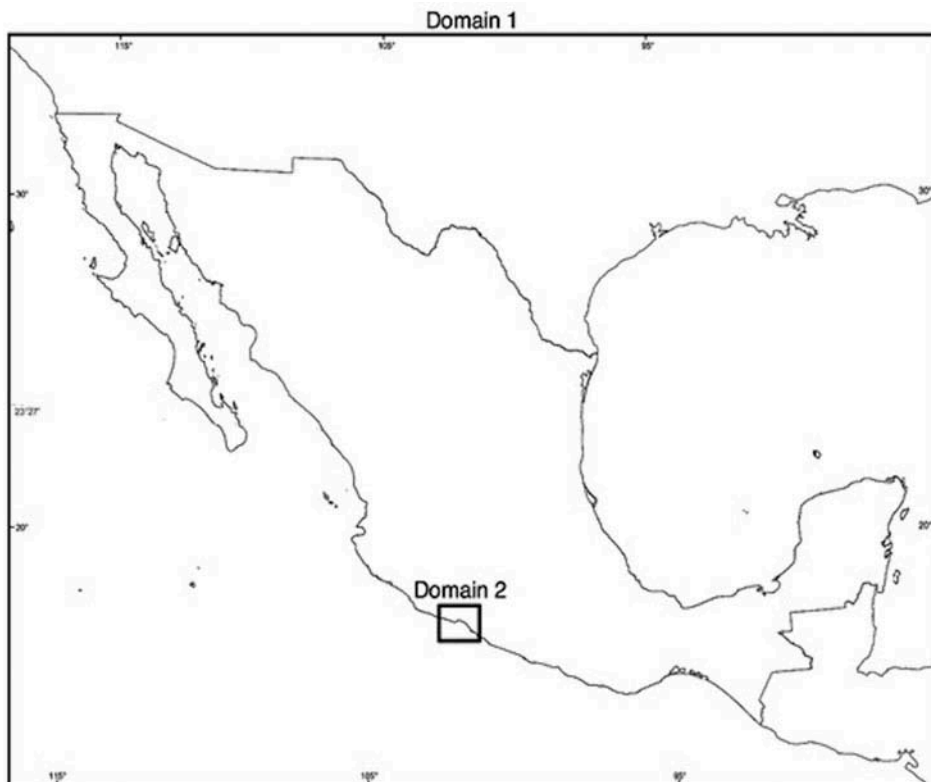


Figure 3. Design of the domains in the MM5 for studying meteorology in the study area.

The control systems used by coal-fired power plants in Mexico include electrostatic precipitators with a heating slide of value 1, as recommended in U.S. EPA-developed tables; however, mercury emissions are not retained in the control system because mercury is emitted as vapor.

To determine mercury emissions from CETEPEC for 2013, we used eq 4 according to U.S. EPA methodology and the mercury content in coal of 0.333 mg/kg as determined by Mugica et al. in 2003:

$$Hg \text{ emission, } \frac{kg}{day} = \left(0.333 \times 10^{-3} \frac{kg, Hg}{t, coal} \right) \left(coal \text{ consumption, } \frac{t, coal}{day} \right) \quad (1)$$

$$(4)$$

Stacks and building downwash data

The data entry module for CALPUFF consisted of the UTM coordinates, height, and diameter, and the velocity and temperature of exhaust gases for each generating unit; likewise, the pollutant to study entry, Hg, and emissions of this pollutant per day and for each generating unit of the 2013 were input. For building downwash, we used aerial images to identify the dimensions of the structures near each stack that can affect the stacks. Two structures for each stack were identified: one of 40 × 50 m and another of 60 × 80 m. Table 2 shows the parameters entered into the CALPUFF module.

Mercury and deposition data

To determine the GEM, we used mercury emissions per day and per generating unit. To determine dry mercury deposition, we used its diffusivity (0.1509 cm²/sec), Alpha star (1), Reactivity (8), and Henry's law coefficient (0.04), according to the CALPUFF model's indications.

Wet mercury deposition was not simulated applying the CALPUFF model because Mexico does not collect completely the meteorological information per day. To determine wet mercury deposition in this study, we have considered the information available from Schroeder et al. (1991) and Seigneur et al. (1994) with

respect to the typical concentrations of mercury species in the atmospheric environment. Seigneur et al. (1994) indicate a GEM typical liquid-phase concentration from 6 to 27E-3 ng/L as estimated from gas-phase air concentrations by means of Henry's law.

Plume rise and dispersion data

We employed partial plume penetration in the simulation because the plumes of each generating unit often frequently interact with the capping inversion at the top of the mixed layer on the coast. For dispersion, we used the puff option because it more accurately represents pollutant emissions.

Finally, the CALPOST module was used to determine the 24-hr average concentrations and dry deposition of mercury. This resulted in 365 concentrations of mercury and dry deposition data.

Results and discussion

By simulating the CETEPEC power plant by using CALPUFF, 365 concentrations of GEM were obtained as well as in mercury dry deposition. Figure 4 shows the days in April when GEM concentrations were the highest in a 24-hr period; GEM concentrations are directed toward the sea and soil. Furthermore, the GEM concentration was low for the environmental compartments; however, future studies are necessary to determine the effect of this mercury concentration in soil and water on the health of people.

In Figure 5, GEM concentrations per day obtained from the simulation indicated that the highest concentrations occurred on April 2, 18, and 19 with levels of 11.1, 14.0, and 10.4 ng/m³, respectively. The high GEM levels in April were attributable to the calm weather on those days. Figure 6 shows the wind rose plot for these days, which shows the low wind speeds—the wind speed averages for April 2, 18, and 19 were 2.92, 4.18, and 3.09 m/sec, respectively.

The mercury emissions per day are presented in Figure 7. The highest mercury emissions were on April 19, 24, and 25 and May 2 and 3 with a level above 7.5 kg/day. Interestingly, the highest GEM

Table 2. Input parameters used in CALPUFF for each unit of the CETEPEC power plant.

Unit	Capacity (MW)	Stack diameter (m)	Stack height (m)	Temperature stack (K)	Velocity output of gases (m/sec)
1	350	6	120	435.1	18.8
2	350	6	120	427.4	19.9
3	350	6	120	426.7	19.6
4	350	6	120	431.3	20.1
5	350	6	120	413.1	16.3
6	350	6	120	439.7	20.3
7	678	7	120	408.2	22.3

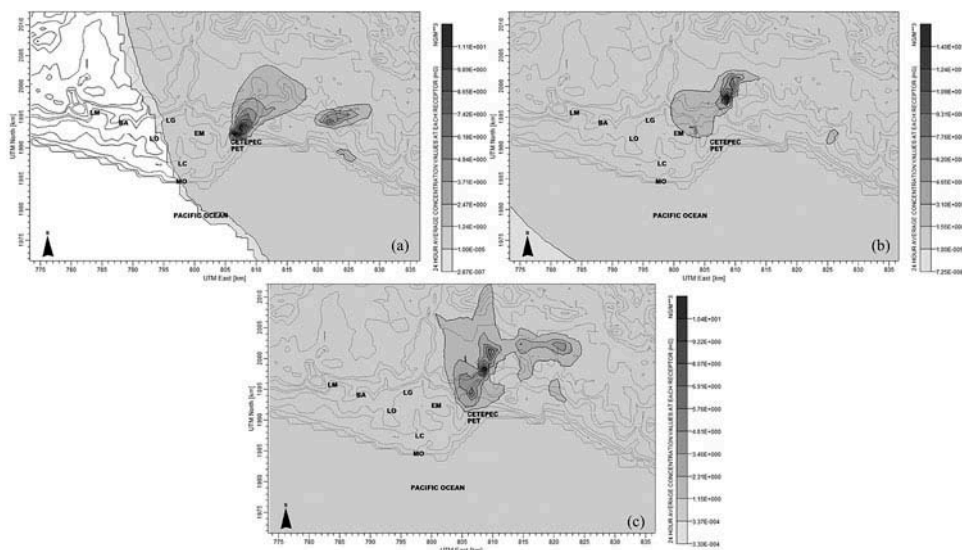


Figure 4. Average of GEM concentration for 24 hr on the days with the highest concentration in 2013: (a) 4/2/2013, (b) 4/18/2013, and (c) 4/19/2013.

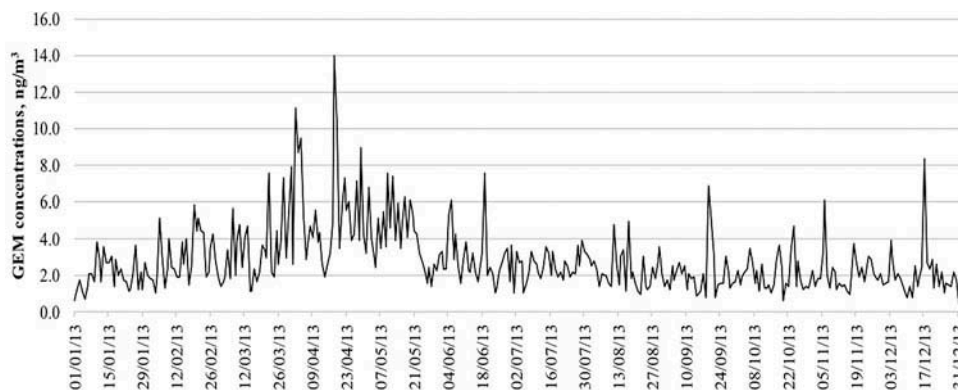


Figure 5. GEM concentrations obtained from the simulation in 2013 from January 1, 2013, to December 31, 2013.

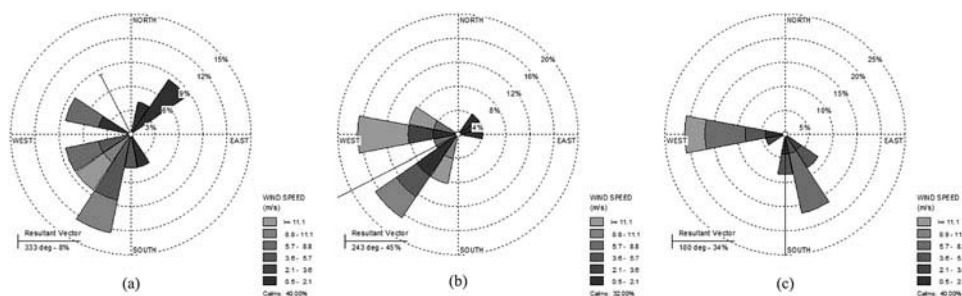


Figure 6. Wind rose plot for days when the mercury concentrations were the highest: (a) 4/2/2013, (b) 4/18/2013, and (c) 4/19/2013.

concentration does not correspond with the highest mercury emission because of the calmness of the wind; however, on April 19, a higher GEM concentration corresponded with a higher mercury emission.

Another reason for high GEM concentrations is the height of the mixing layer for April 2, 18, and 19. The CALPUFF model indicated that the heights of the mixing

layer were 160, 180, and 160 m for these dates, respectively. This indicates that the emissions from each generating unit emanated vertically and that mercury accumulated because of the calmness of the wind on those days. The temperature for those days was 299 K.

Table 3 lists the statistical parameters of GEM concentrations from the CETEPEC plant. The most

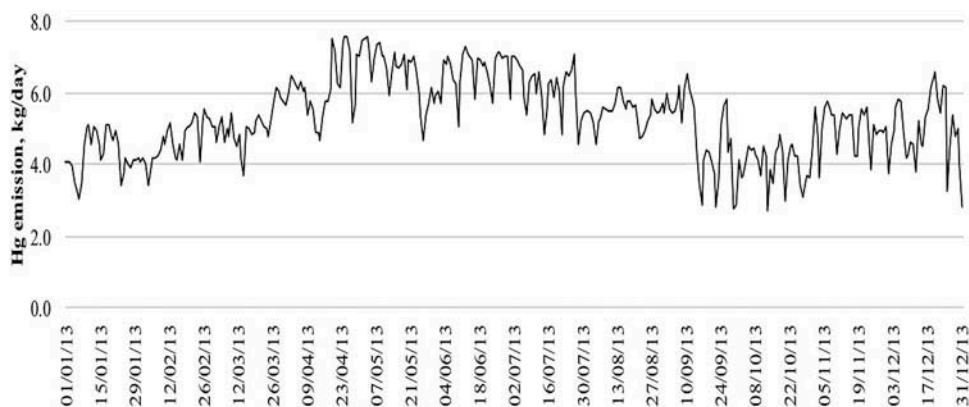


Figure 7. Mercury emissions from January 1, 2013, to December 31, 2013.

representative cases are those of February, March, April, and May, where 75% of data corresponded to a value of 1.51, 1.36, 1.79, and 1.30 ng/m³, respectively. For consecutive months to December 2013, the data corresponded to a value of an order of 10E-1 ng/m³; for the month of January 2014, the data corresponded to 0.75 ng/m³. Figure 8 provides the trends of 365 concentrations of GEM obtained during 2013 for each month; the concentration increased in the months of February to May because of an increase in the demand for electricity in this period, whereas it decreased from June until the year’s end.

Dry mercury deposition is presented in Figure 9 according to the CALPUFF model. The days having the highest dry mercury deposition were March 28 with 5.4E-2 ng/m²/sec and April 2, 4, and 23 with 5.7E-2, 4.9E-2, and 5.2E-2 ng/m²/sec, respectively. The CALPUFF model includes the following features for determining dry mercury deposition: diffusivity, solubility, toxicity, vegetation type, and atmospheric stability. The velocity of dry mercury deposition was 7.5E-3 m/sec on March 28 and 5.1E-3, 5.2E-3, and 9.4E-3 m/sec on April 2, 4, and 23, respectively. The dispersion of dry mercury deposition is shown in Figure 10.

Wet mercury deposition was determined by month applying the GEM typical concentration in liquid-phase

of 27E-3 ng/L according to Schroeder et al. (1991) and Seigneur et al. (1994). The results obtained are shown in Table 4; we are not applying the CALPUFF model for this activity because Mexico does not collect meteorological data completely per day. According to Table 4, we note that in September there is a higher wet mercury deposition of 23.19 ng/L, and in this month is the maximum precipitation of 859 mm. Wet deposition mercury for the year was 47.11 ng/L with a precipitation level of 1745 mm.

Conclusion

This study reports the temporal and spatial variability of GEM concentrations from the CETEPEC plant, as well as dry mercury deposition over a period of 365 days in 2013, by applying the CALPUFF dispersion model and employing the actual daily consumption of fuel for each electricity generating unit.

The annual average concentration of GEM obtained in 2013 was 2.8 ng/m³, which does not exceed the risk level (300 ng/m³) established by the U.S. Department of Health and Human Services and the EPA’s Integrated Risk Information System. This indicates that the air quality is satisfactory, according to the CALPUFF model.

The annual average dry mercury deposition was low—1.4E-2 ng/m²/sec—and its deposition velocity

Table 3. Statistical parameters of mercury concentrations from January 1, 2001, to December 31, 2012.

Month	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
Data	31	28	31	30	31	30	31	31	30	30	31	31
Maximum	3.77	5.82	7.85	14.00	7.49	7.53	3.90	4.96	6.81	4.67	6.08	8.30
Minimum	0.56	1.02	1.07	1.93	1.35	1.05	0.98	0.97	0.73	0.55	0.93	0.77
Std. dev.	0.85	1.32	1.87	2.91	1.66	1.40	0.74	0.99	1.25	0.91	0.99	1.38
Uncertainty	0.15	0.24	0.34	0.52	0.30	0.25	0.13	0.18	0.22	0.16	0.18	0.25
25th percentile	1.29	1.87	1.88	3.54	2.89	2.17	2.02	1.41	1.31	1.41	1.48	1.38
50th percentile	1.94	2.55	2.89	4.50	3.91	2.56	2.52	1.96	1.69	1.79	1.87	1.68
75th percentile	2.69	4.05	4.25	6.29	5.21	3.24	3.19	2.65	2.20	2.57	2.35	2.42
Data 25%	0.66	0.68	1.02	0.96	1.03	0.39	0.50	0.56	0.39	0.38	0.39	0.30
Data 75%	0.75	1.51	1.36	1.79	1.30	0.68	0.67	0.69	0.51	0.78	0.48	0.74

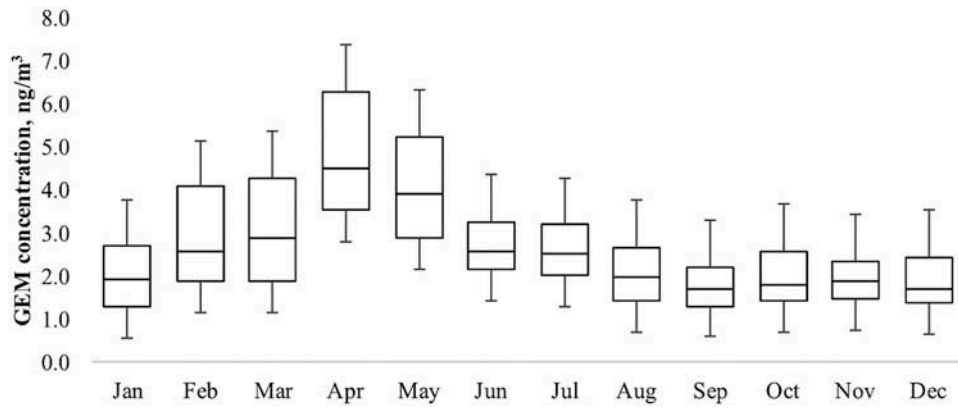


Figure 8. Behavior of GEM in 2013.

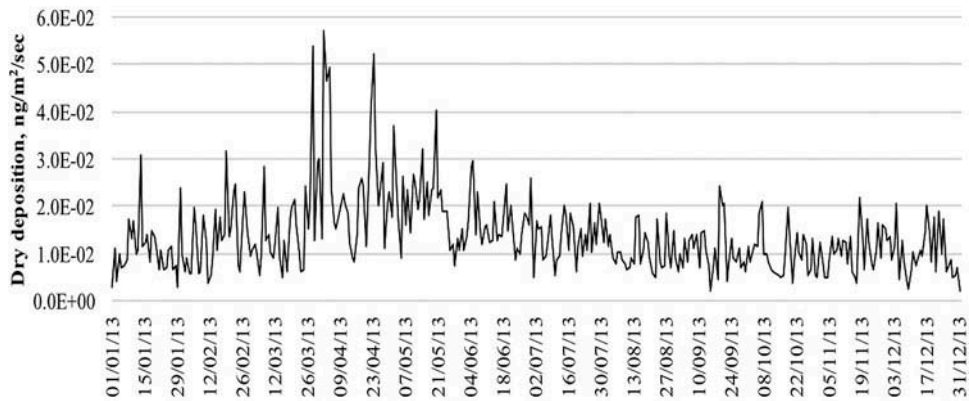


Figure 9. Behavior of dry mercury deposition from January 1, 2013, to December 31, 2013.

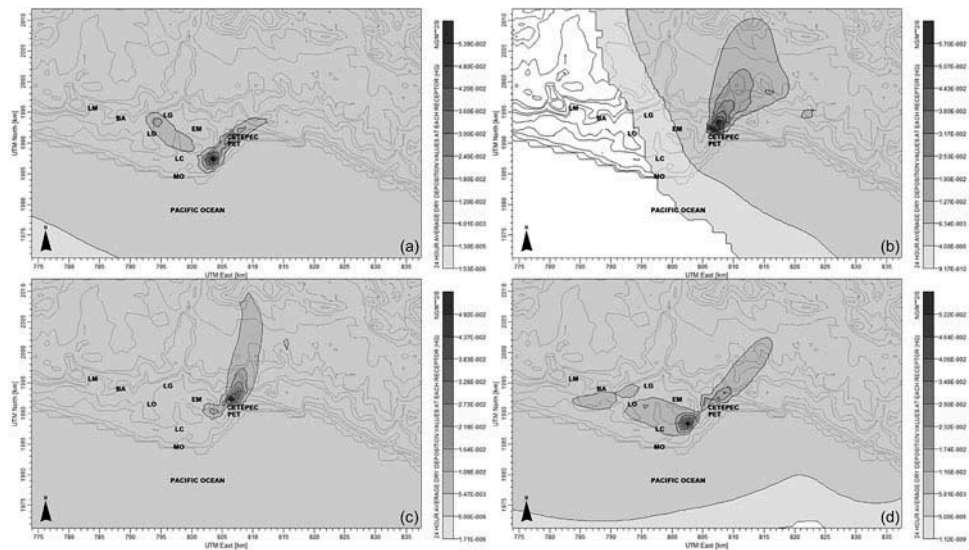


Figure 10. Average dry mercury deposition for 24 hr on the days with the highest dry deposition in 2013: (a) 3/28/2013, (b) 4/2/2013, (c) 4/4/2013, and (d) 4/23/2013.

Table 4. Wet mercury deposition by month in 2013 on the study region, considering a GEM typical concentration in liquid phase of 27 ng/L.

Month	Precipitation, mm	Wet Hg, ng/L
Jan	0.00	0.00
Feb	0.00	0.00
Mar	30.50	0.82
Apr	0.00	0.00
May	0.00	0.00
Jun	150.70	4.07
Jul	412.10	11.13
Aug	192.50	5.20
Sep	859.00	23.19
Oct	46.00	1.24
Nov	54.00	1.46
Dec	0.00	0.00
Total	1744.80	47.11

was low, of an order of 10^{-3} m/sec, indicating no concern attributed to Hg deposition in the study area, according to the CALPUFF model; however, monitoring this parameter in water, sediments, and soil is essential, as well as the GOM and PBM in the study region.

The annual precipitation in the study region was 1,745 mm, and its wet mercury deposition was 47.11 ng/L; the maximum level of wet mercury is present in September at 23.19 ng/L with a precipitation level of 859 mm. Our expectation in running the CALPUFF model to determine wet deposition mercury is that it will be similar to this study, but it is necessary to monitor wet mercury deposition in the study region applying the NADP methodologies.

Epidemiological studies are relevant for the health of people and the environmental compartments in Mexico to identify whether GEM concentrations reported in this study cause any effects.

GEM, GOM, and PBM monitoring in the study region is necessary in areas where the highest GEM concentrations were determined according to the model. Verifying mercury concentrations and dry deposition according to this study is recommended.

The results obtained in this study contribute to information regarding the toxic, persistent, and bioaccumulative pollutant mercury in Mexico and are relevant to the Minamata Convention. Furthermore, the results reflect an increase in Hg concentrations in Mexico because of the operations of the CETEPEC plant, which is the cause of some of the highest levels of emissions in Latin America.

Acknowledgment

The authors acknowledge the collaboration of Dr. Elías Granados Hernández, Ana Luisa Alarcón Jiménez, María del Carmen Torres Barrera, Pablo Sánchez Álvarez, María de los Ángeles López Portillo Guzmán of Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la

Atmósfera de la UNAM; Norma Popoca Méndez of the Comisión Federal de Electricidad; and Dr. Sergio A. Guerra, Senior Environmental Engineer of Wind Engineering & Air Quality Consultants in Colorado. We thank CONACyT for providing me a scholarship support for the doctoral study, and Dr. Enrique Cesar Valdez, Dr. Armando Aguilar Marquez, Dr. Agustín García Reynoso, and Dr. Víctor Hugo Páramo Figueroa for the revisions and suggestions for this manuscript.

About the authors

Gilberto Fuentes García is a doctoral student at Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) of Environmental Pollution Area in México City.

Humberto Bravo Álvarez and **Rodolfo Sosa Echeverría** are research professors at Centro de Ciencias de la Atmósfera of the UNAM, and **Sergio Rosas de Alba** was responsible in the area of environmental control at Comisión Federal de Electricidad in México City.

Víctor Magaña Rueda and **Ernesto Caetano Dosantos** are research professors at Instituto de Geografía of the UNAM in México City, and **Gustavo Vázquez Cruz** is a professor of meteorology in the same institution.

References

- Arctic Monitoring and Assessment Programme/United Nations Environment Programme (AMAP/UNEP). 2013a. Technical background report for the global mercury assessment. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway, and UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland. <http://www.amap.no/documents/doc/technical-background-report-for-the-global-mercury-assessment-2013/848> (accessed November 2016).
- Arctic Monitoring and Assessment Programme/United Nations Environment Programme (AMAP/UNEP). 2013b. Geospatially distributed mercury emissions dataset 2010v1. <http://www.amap.no/mercury-emissions/datasets> (accessed December 2016).
- Bennett, D.H., T.E. McKone, J.S. Evans, W.W. Nazaroff, M. D. Margni, O. Jolliet, and K.R. Smith. 2002. Defining intake fraction. *Environ. Sci. Technol.* 36:207A–11A. doi:10.1021/es0222770.
- Bergan T., L. Gallardo, and H. Rodhe. 1999. Mercury in the global troposphere: A three-dimensional model study. *Atmos. Environ.* 33:1575–85. doi:10.1016/S1352-2310(98)00370-7.
- Bieser, J., F. De Simone, C. Gencarelli, B. Geyer, I. Hedgecock, V. Matthias, O. Travnikov, and A. Weigelt. 2014. A diagnostic evaluation of modeled mercury wet depositions in Europe using atmospheric speciated high-resolution observations, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21:9995–10012. doi:10.1007/s11356-014-2863-2, 2014.
- Cohen, M.D., R.R. Draxler, R.S. Artz, M. Gustin, Y.-J. Han, T.M. Holsen, D. Jaffe, P. Kelley, H. Lei, C. Loughner, et al. 2016. Modeling the global atmospheric transport and deposition of mercury to the Great Lakes. *Elementa Sci. Anthropocene* 4:000118. doi:10.12952/journal.elementa.999118.

- Commission for Environmental Cooperation (CEC). 2013. An assessment of primary and secondary mercury supplies in Mexico. Montreal, QC, Canada: Commission for Environmental Cooperation. <http://www.cec.org> (accessed November 2016).
- Dastoor, A., A. Ryzhkov, D. Durnford, I. Lehnher, A. Steffen, and H. Morrison. 2015. Atmospheric mercury in the Canadian Arctic. Part II. Insight from modeling. *Sci. Total Environ.* 509–510:16–27. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.10.112.
- De la Rosa, D.A., T. Volke-Sepúlveda, G. Solórzano, C. Green, R. Tordon, and S. Beachamp. 2004. Survey of atmospheric total gaseous mercury in Mexico. *Atmos Environ.* 38:4839–46. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.06.013
- De Simone, F., C.N. Gencarelli, I.M. Hedgecock, and N. Pirrone. 2014. Global atmospheric cycle of mercury: a model study on the impact of oxidation mechanisms. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21:4110–23. doi:10.1007/s11356-013-2451-x
- Gencarelli, C.N., F. De Simone, I.M. Hedgecock, F. Sprovieri, and N. Pirrone. 2014. Development and application of a regional-scale atmospheric mercury model based on WRF/Chem: A Mediterranean area investigation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21:4095–109. doi:10.1007/s11356-013-2162-3
- Hansen, A.M., and D.A. Gay. 2013. Observations of mercury wet deposition in Mexico. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20:8316–25. doi:10.1007/s11356-013-2012-3.
- International Programme on Chemical Safety (IPCS). 2003. Concise international chemical assessment document 50. Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects, Geneva. <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad50.pdf> (accessed December 2015).
- Jung, G., I.M. Hedgecock, and N. Pirrone. 2009. ECHMERIT V1.0—A new global fully coupled mercury-chemistry and transport model. *Geosci. Model Dev.* 2:175–95. doi:10.5194/gmd-2-175-2009.
- Lee, D.S., E. Nemitz, D. Fowler, and R.D. Kingdon. 2001. Modeling atmospheric mercury transport and deposition across Europe and the UK. *Atmos. Environ.* 35:5455–66. doi:10.1016/S1352-2310(01)00284-9.
- Li, J., and J. Hao. 2003. Application of intake fraction to population exposure estimates in Hunan Province of China. *J. Environ. Sci. Health Part A* 38(6):1041–54. doi:10.1081/ESE-120019862.
- Mugica, V., M.A. Amador, M. Torres, and J. Figueroa. 2003. Mercurio y metales pesados tóxicos en cenizas provenientes de procesos de combustión e incineración. *Rev. Int. Contam. Ambient* 19(2):93–100. <http://www.revisatascca.unam.mx/rica/index.php/rica/article/viewFile/25141/23637> (accessed August 2014).
- National Atmospheric Deposition Program (NADP). 2016. <http://nadp.sws.uiuc.edu> (accessed January 2016).
- National Centers for Environmental Prediction. 2016. NCEP FNL Operational Model Global Tropospheric Analyses, continuing from July 1999. <http://rda.ucar.edu/datasets/ds083.2> (accessed August 2013).
- Petersen, G., R. Bloxam, S. Wong, J. Munthe, O. Krüger, S.R. Schmolke, and A.V. Kumar. 2001. A comprehensive Eulerian modeling framework for airborne mercury species: Model development and applications in Europe. *Atmos. Environ.* 35:3063–74. doi:10.1016/S1352-2310(01)00110-8.
- Pirrone, N., S. Cinnirella, X. Feng, R.B. Finkelman, H.R. Friedli, J. Leaner, R. Mason, A.B. Mukherjee, G.B. Stracher, D.G. Streets, and K. Telmer. 2010. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmos. Chem. Phys.* 10:5951–64. doi:10.5194/acp-10-5951-2010.
- Prestbo, E.M., and D.A. Gay. 2009. Wet deposition of mercury in the US and Canada, 1996–2005: Results and analysis of the NADP mercury deposition network (MDN). *Atmos. Environ.* 43(27):4223–33. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.05.028
- Ryaboshapko, A., R. Bullock, J. Christensen, M. Cohen, A. Dastoor, I. Ilyin, G. Petersen, D. Syrakov, R. Artz, D. Davignon, R. Draxer, and J. Munthe. 2007. Intercomparison study of atmospheric mercury models, 1. Comparison of models with short-term measurements. *Sci. Total Environ.* 376:228–40. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.01.072.
- Ryaboshapko A., R. Bullock, R. Ebinghaus, I. Ilyin, K. Lohman, J. Munthe, G. Petersen, C. Seigneur, and I. Wängberg. 2002. Comparison of mercury chemistry models. *Atmos. Environ.* 36:3881–98. doi:10.1016/S1352-2310(02)00351-5.
- Schroeder, W.H., G. Yarwood, and H. Nikki. 1991. Transformation processes involving mercury species in the atmosphere. *Water Air Soil Pollut.* 56:653–66. doi:10.1007/BF00342307.
- Scire, J.S., D.G. Strimaitis, and R.J. Yamartino. 2000. A user's guide for the CALPUFF dispersion model (version 5.0). Earth Tech, Inc., Concord, MA. http://www.src.com/calpuff/download/CALPUFF_UsersGuide.pdf (accessed February 2014).
- Seigneur, C., J. Wrobel, and E. Constantinou. 1994. A chemical kinetic mechanism for atmospheric inorganic mercury. *Environ. Sci. Technol.* 28:1589–97. doi:10.1021/es00058a009
- Seigneur, C., P. Karamchandani, K. Lohman, and K. Vijayaraghavan. 2001. Multiscale modeling of the atmospheric fate and transport of mercury. *J. Geophys. Res.* 106:27795–809. doi:10.1029/2000JD000273.
- Selin, N.E., D.J. Jacob, R.M. Yantosca, S. Strode, L. Jaeglé, and E. M. Sunderland. 2008. Global 3-D land–ocean–atmosphere model for mercury: Present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition. *Global Biogeochem. Cycles* 22. doi:10.1029/2007GB003040.
- Servicio Geológico Mexicano (SGM). 2016. <http://www.gob.mx/sgm> (accessed November 2016).
- Secretaría del Trabajo y Previsión Social (STPS). 2016. NOM-010-STPS-2014: Agentes Químicos Contaminantes del Ambiente Laboral. Ciudad de México. <http://asinom.stps.gob.mx:8145/upload/nom/.pdf> (accessed January 2016).
- Travnikov, O., and L. Ilyin. 2009. The EMEP/MSC-E mercury modeling system. In *Mercury fate and transport in the global atmosphere: Emissions, measurements, and models*, ed. N. Pirrone and R.P. Mason, 571–87. New York, NY: Springer. doi:10.1007/978-0-387-93958-2_20.
- United Nations Environment Programme (UNEP). 2016. Minamata Convention. www.unep.org and www.mercuryconvention.org (accessed January 2016).
- U.S. Department of Health and Human Services (U.S. DHHS). 1999. Toxicological profile for mercury. Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.pdf> (accessed September 2015).
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). 1997. Environmental Protection Agency. Locating and estimating

- air emissions from sources of mercury and mercury compounds. December. <http://www.epa.gov/ttnchie1/le/mercury.pdf> (accessed March 1, 2015).
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). 2002. Control of mercury emissions from coal-fired electric utility boilers: Interim report. EPA-600/R-01-109.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). 2005. Rules and regulations. Revision to the guideline on air quality models. 40 CFR, *Federal Register* part 51, vol. 70, no. 216. http://www3.epa.gov/scram001/guidance/guide/appw_05.pdf (accessed August 2014).
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). 2011. Electric generating utility mercury speciation profiles for the Clean Air Mercury Rule. EPA-454/R11-010.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). 2015. Bituminous and subbituminous coal combustion. In *Compilation of air pollutant emission factors* (AP-42), Vol. I, 5th ed., chap. I. www.epa.gov/ttnchie1/ap42 (accessed January 2015).
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). 2016a. Mercury. www.epa.gov/mercury (accessed January 2016).
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). 2016b. National emissions standards for hazardous air pollutants compliance monitoring. <http://www.epa.gov/ttn/atw/188polls.html> (accessed January 2016).
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). 2016c. Technology transfer network support center for regulatory atmospheric modeling. <http://www.epa.gov/scram001> (accessed January 2016)
- World Health Organization (WHO). 2000. Air quality guidelines for Europe. Copenhagen, Denmark: WHO.
- Xu X., X. Yang, D.R. Miller, J.J. Helble, and R.J. Carley. 2000. A regional scale modeling study of atmospheric transport and transformation of mercury. I. Model development and evaluation. *Atmos. Environ.* 34:4933–44. doi:10.1016/S1352-2310(00)00228-4.
- Zhang L., P. Blanchard, D.A. Gay, E.M. Prestbo, M.R. Risch, D. Johnson, J. Narayan, R. Zsolway, T.M. Holsen, E.K. Miller, et al. 2012. Estimation of speciated and total mercury dry deposition at monitoring locations in eastern and central North America. *Atmos. Chem. Phys.* 12:4327–40. doi:10.5194/acp-12-4327-2012.