

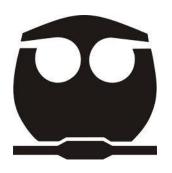
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE PRECURSORES DE LLUVIA ÁCIDA EN EL ESTADO DE VERACRUZ"

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE QUÍMICA FARMACEÚTICA BIÓLOGA

PRESENTA ANAKAREN PUENTES GONZÁLEZ



MÉXICO, D.F.

2014





UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA

Vocal: JOSÉ AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO

Secretario: RODOLFO SOSA ECHEVERRÍA

1er. Suplente: ALFONSO DURÁN MORENO

2do. Suplente: GEMA LUZ ANDRACA AYALA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Sección de Contaminación Ambiental- Centro de Ciencias de la Atmósfera-Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DE TESIS

Dr. Rodolfo Sosa Echeverría
Firma
SUPERVISOR TÉCNICO Dr. Humberto Bravo Álvarez
Firma

SUSTENTANTE
Anakaren Puentes González

______Firma

"Considero más valiente al que conquista sus deseos que al que conquista a sus enemigos, ya que la victoria más dura es la victoria sobre uno mismo" Aristóteles

> A MIS PADRES: NANCY Y MARTÍN

A MIS HERMANOS: IVÁN Y XIMENA

A MIS ABUELOS: NATY, PEDRO Y CRISTINA

"Las metas no son absolutamente necesarias para motivarnos. Son esenciales para mantenernos vivos" Robert H. Shuller.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirme sus puertas y ser responsable del amor, respeto y profesionalismo que profeso por la carrera que elegí estudiar.

A la Facultad de Química que me otorgó todos los conocimientos necesarios para ejercer de manera honrosa mi profesión.

Al programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM por el apoyo brindado al proyecto "Aplicación del diagnóstico de la caracterización de la deposición ácida en la Zona Costera del Golfo de México, para la evaluación de sus efectos y estrategias de control",

A la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera, lugar donde se realizó el trabajo de tesis.

Un profundo agradecimiento al Dr. Rodolfo Sosa Echeverría por el apoyo incondicional que me brindó a lo largo de la realización de este proyecto mediante su conocimiento, consejos y tiempo, además de la amistad y grandes momentos durante toda esta etapa.

Agradezco de igual manera al Dr. Humberto Bravo Álvarez por abrirme las puertas de su lugar de trabajo, así como todas sus atenciones y apoyo, aunado a su amplio conocimiento.

A la M. en I. Ana Luisa Alarcón Jiménez, a la Q. María del Carmen Torres Barrera, Biólogo Pablo Sánchez Álvarez y Dr. Elías Granados Hernández, personal académico de la SCA, al Dr. Sergio Rosas de Alba de CFE, por su apoyo en la realización de la tesis.

Dedicatorias

Nancy y Martín gracias por ser unos excelentes padres, brindarme toda su sabiduría, amistad, confianza, valores y sobre todo amor, y hacer de mí la persona que soy ahora. Sin ustedes no habría llegado hasta donde estoy. Esto es sólo un pequeño logro y una manera de retribuir todo lo que han hecho por mí. Iván y Ximena por motivarme a ser siempre una mejor persona.

Cristina[†] **y Pedro**[†] por hacer de mi papá el gran hombre que es y dejar un legado que sin ustedes no habría sido posible, por darme tanto amor y momentos inolvidables.

Naty[†] por ser mi confidente, mi consejera...mi mejor amiga, por enseñarme el verdadero valor de la vida, de la perseverancia y ser mi ejemplo de lucha y entrega. Gracias a ti aprendí que en esta vida todo es posible. Eres mi ejemplo a seguir.

Leo, gracias por siempre tener fe en mí y apoyarme en todo momento. Siempre estaré agradecida con la vida por haberte puesto en mi camino. Me has enseñado que la dedicación y la perseverancia son la base del éxito.

Porque la vida te da el regalo de escoger a una parte de tu familia. Andy mi hermana, gracias por tantas alegrías pero sobre todo por escucharme, estar en los momentos difíciles a mi lado y ser ese apoyo que necesitaba. Carmen por tantos y tantos momentos que hemos compartido juntas, buenos y malos, pero siempre con una sonrisa. Kaleb, chaparrito, eres el mejor amigo que cualquiera podría desear, simplemente gracias, siempre incondicionales. Rosario, Dany, Anahí, Omar, Joshua y todos los jardineros por recordarme que la escuela va más allá que sólo estudiar y también se trata de disfrutar y vivir. Gracias por tantos instantes memorables y sobre todo por su amistad.

Y porque ellos también fungen un papel primordial en esta historia, **Enrique Jiménez** gracias por siempre motivarme a dar más de mí, enseñarme que los límites los pone uno mismo y sobretodo brindarme su amistad y darme tantos consejos.

CONTENIDO

ÍNDICE D	DE TABLAS	Vii
ÍNDICE D	E FIGURAS	iX
ABREVIA	ATURAS, ACRÓNIMOS Y SIGLAS.	Xii
RESUME	N	1
l.	INTRODUCCIÓN	2
1.1.Meta		3
1.2. Objet	ivos	3
II.	ANTECEDENTES	4
2.1	Contaminación Atmosférica	4
2.2	2. Métodos de estimación de emisiones de contaminantes	8
2.3	3. Normatividad vigente en México	12
2.4	Lluvia ácida	15
2.5	5. Precursores de Iluvia ácida	18
2.6	6. Procesos de formación de Iluvia ácida	20
2.7	'. Efectos de la lluvia ácida.	22
III.	LA LLUVIA ÁCIDA EN EL ESTADO DE VERACRUZ	25
IV.	VERACRUZ EN EL INVENTARIO NACIONAL DE EMISIONES 2005	30
V.	CASO DE ESTUDIO.	35
5.1	. Operación de una Central Termoeléctrica	35
5.2	2. Tipos de quemadores en las Centrales Termoeléctricas	36
5.3	3. Central Termoeléctrica "Caso A"	38
5.4	Central Termoeléctrica "Caso B"	38
VI.	METODOLOGÍA	40
VII.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
VIII.	ACCIONES REALIZADAS PARA LA PREVENCIÓN, MINIMIZACIÓN Y DISMINUCIÓN DE EMISIONES	70
IX.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	73
REFERE	NCIAS	74
Anexo A		84

1. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 . Clasificación en clases y subclases de contaminantes de	Pg. 6
acuerdo a sus características físicas y químicas	
Tabla 2. Límites máximos permisibles de emisión para calderas con	Pg. 13
capacidad mayor a 110,000 MJ/h establecidos en la NOM-085-	
SEMARNAT-1994	
Tabla 3. Requisitos de medición y análisis de gases de combustión	Pg. 14
establecidos en la NOM-085- SEMARNAT-SENER-SCFI-2005	
Tabla 4. Localización de los sitios de muestreo de deposición ácida en	Pg. 26
el estado de Veracruz	
Tabla 5. Emisiones y número de fuentes fijas por estado en el año	Pg. 31
2005	
Tabla 6. Emisiones generadas por fuentes de área por estado en el	Pg.32
año 2005	
Tabla 7. Emisiones de NOx totales de fuentes naturales en 2005.	Pg.34
Tabla 8. Emisiones del combustóleo	Pg.37
Tabla 9. Información general de los factores de emisión utilizados	Pg.43
para el cálculo de emisiones de NOx correspondientes a equipos de	
configuración frontal y tangencial	
Tabla 10. Información general de los factores de emisión utilizados	Pg.44
para el cálculo de emisiones de SO_2 correspondientes a equipos de	
configuración frontal y tangencial	
Tabla 11. Evaluación tipo A de la incertidumbre estándar	Pg. 53
correspondiente a cada una de las unidades generadoras del caso A	
para SO_2 y NOx utilizando los valores correspondientes a los 11	
meses de estudio, en el cual el número anterior al símbolo \pm	
corresponde a la media aritmética y el valor que sigue a \pm es el valor	
de la incertidumbre	

Índice de tablas Página vii

- **Tabla 12**. Evaluación tipo A de la incertidumbre estándar Pg. 53 correspondiente a cada una de las unidades generadoras del caso A para SO_2 y NOx utilizando únicamente los meses de operación, en el cual el número anterior al símbolo \pm corresponde a la media aritmética y el valor que sigue a \pm es el valor de la incertidumbre.
- **Tabla 13**. Evaluación tipo A de la incertidumbre estándar Pg. 57 correspondiente a cada una de las unidades generadoras del caso B para SO_2 y NOx utilizando los valores correspondientes a los 11 meses de estudio, en el cual el número que sigue al símbolo \pm es el valor de la incertidumbre.
- **Tabla 14**. Evaluación tipo A de la incertidumbre estándar Pg. 57 correspondiente a cada una de las unidades generadoras del caso B para SO_2 y NOx utilizando únicamente los meses de operación, en el cual el número que sigue al símbolo \pm es el valor de la incertidumbre.
- **Tabla 15.** Mediana, media y desviación estándar obtenidas para NOx Pg. 61 considerando todos los meses del año del caso A.
- **Tabla 16.** Mediana, media y desviación estándar obtenidas para NOx Pg. 62 considerando únicamente los meses de operación del caso A.
- **Tabla 17**. Mediana, media y desviación estándar obtenidas para SO₂ Pg. 63 considerando todos los meses del año del caso A.
- **Tabla 18.** Mediana, media y desviación estándar obtenidas para SO₂ Pg. 64 considerando únicamente los meses de operación del caso A.
- **Tabla 19**. Mediana, media y desviación estándar obtenidas para NOx Pg. 65 considerando todos los meses del año del caso B.
- **Tabla 20**. Mediana, media y desviación estándar obtenidas para NOx Pg. 66 considerando únicamente los meses de operación del caso B.
- **Tabla 21**. Mediana, media y desviación estándar obtenidas para SO₂ Pg. 67 considerando todos los meses del año del caso B
- **Tabla 22**. Mediana, media y desviación estándar obtenidas para SO₂ Pg. 68 considerando únicamente los meses de operación del caso B.

Índice de tablas Página viii

11. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de ejemplificación de fuentes de emisión.	Pg. 8
Figura 2. Pasos para la elaboración de un inventario de emisiones.	Pg. 11
Figura 3. Formación de NOx por combustión externa.	Pg. 20
Figura 4. Formación de lluvia ácida por arrastre.	Pg. 21
Figura 5. Formación de lluvia ácida por lavado.	Pg. 22
Figura 6. Colector automático para deposición húmeda y seca.	Pg. 27
Figura 7. Protocolo de muestreo de depósito húmedo y seco.	Pg.28
Figura 8 . pH ponderado del periodo 2003-2005 de todas las estaciones de muestreo.	Pg. 29
Figura 9 . Contribución de las categorías de fuentes de área a las emisiones de SO2 por estado.	Pg. 32
Figura 10 . Contribución de las categorías de fuentes de área a las emisiones de NOx por estado.	Pg. 33
Figura 11. Generación de electricidad en una planta termoeléctrica.	Pg. 36
Figura 12 . Metodología general empleada para la estimación de emisiones.	Pg. 42
Figura 13 . Emisiones de SO ₂ y NOx para el caso A en el año 2011.	Pg. 47
Figura 14 . Emisiones mensuales de SO ₂ y NOx para la Unidad 1 del caso A en 2011.	Pg. 48
Figura 15 . Emisiones mensuales de SO_2 y NOx para la Unidad 2 del caso A en 2011.	Pg. 49
Figura 16 . Emisiones mensuales de SO ₂ y NOx para la Unidad 3 del caso A en 2011.	Pg. 50
Figura 17 . Emisiones mensuales de SO_2 y NOx para la Unidad 4 del caso A en 2011.	Pg. 50
Figura 18 . Emisiones mensuales de SO_2 y NOx para la Unidad 5 del caso A en 2011.	Pg. 51
Figura 19 . Emisiones mensuales de SO_2 y NOx para la Unidad 6 del caso A en 2011.	Pg. 52
Figura 20 . Emisiones calculadas de SO ₂ y NOx para el caso B en el año 2011.	Pg. 54
Figura 21 . Emisiones mensuales de SO ₂ y NOx para la Unidad 1 del caso B en 2011.	Pg. 55

Índice de figuras Página ix

Figura 31. Diagrama de caja para las emisiones de NOx emitidas por

Figura 33. Diagrama de caja para las emisiones de SO₂ emitidas por Pg. 68

Figura 32. Diagrama de caja para SO₂ considerando las emisiones

el caso B considerando únicamente los días de operación

el caso B considerando únicamente los días de operación

de los 11 meses de estudio del caso B.

Pg. 66

Pg. 67

Índice de figuras Página x

111. ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SIGLAS

Atm Atmósfera

°C Grado Celsius

CC Ciclo Combinado

CCA Centro de Ciencias de la Atmósfera

CFE Comisión Federal de Electricidad

CO Monóxido de Carbono

CO₂ Bióxido de Carbono

COA Cédula de Operación Anual

COV Compuestos Orgánicos Volátiles

cm² Centímetro Cuadrado

CT Central Termoeléctrica

E Emisión del contaminante

Ec. Ecuación

EPA Environmental Protection Agency

ER Eficiencia de Reducción de Contaminantes

FE Factor de Emisión

H₂O Agua

INEGI Instituto Nacional de Estadística y GeografíaINEM Inventario Nacional de Emisiones de México

K Constante de Equilibrio

Kg Kilogramo

Kw Constante de equilibrio del agua

L Litro

Latm Litro atmósfera

LGEEPA Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al

Ambiente

MAVDT Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial

mol Cantidad de Sustancia

Mg Mega gramo

MW Megawatt

NA Nivel de Actividad

NOMNO ma Oficial MexicanaNO Monóxido de NitrógenoNOxÓxidos de Nitrógeno

NAAQS National Ambient Air Quality Standards

P PresiónPb Plomo

PEMEX Petróleos Mexicanos

pH Menos logaritmo de la concentración de iones hidronio

ppm Partes por millón

PM₁₀ Partículas menores a 10μg
 PM_{2.5} Partículas menores a 2.5μg
 PS Partículas Suspendidas

PST Partículas Suspendidas Totales

RECT Registro de Emisiones de Transferencia de Contaminantes

SCC Source Clasification Code

SCIAN Sistemas de Clasificación Industrial de América del Norte

SSA Secretaría de Salud

SEMARNAT Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales

SENER Secretaría de Energía

SOx Óxidos de azufre

Ton Tonelada

UNAM Universidad Nacional Autónoma de México

UNESCO United Nations Educational, Scientific and Cultural

Organization

UNECE Comisión de las Naciones Unidas para Europa

RESUMEN

La lluvia ácida es un indicador de problemas de contaminación atmosférica que se origina cuando el pH de la misma presenta un valor menor a 5.6 (SIMAT, 2011), esto debido a la presencia de ácidos fuertes, tales como ácido sulfúrico y ácido nítrico, teniendo como precursores óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno, respectivamente. A lo largo de los años se ha comprobado que en el estado de Veracruz existe este problema debido a la presencia de actividades que contribuyen a las emisiones de estos precursores.

El conocer la variación temporal de las emisiones a la atmósfera de una industria es de gran importancia para la elaboración de inventarios de emisión. Por su parte la estimación de las emisiones a la atmósfera debe ser basada en la mejor información existente de manera que los resultados sean lo más confiables. Como caso de estudio se consideraron las centrales termoeléctricas tomando en cuenta información disponible como características del combustible así como el consumo del mismo.

Este trabajo de investigación se desarrolló estudiando dos de las más importantes centrales termoeléctricas en México, con el fin de evaluar la cantidad de emisiones de precursores de lluvia ácida que ambas centrales aportan y por otro lado obtener una estimación más realista de dichas emisiones ya que se consideran variaciones temporales y no emisiones constantes.

El consumo es diferente para cada una de las unidades generadoras. Las emisiones mensuales de SO_2 y NO_x fueron estimadas utilizando los factores de emisión de la US-EPA por un periodo de 11 meses de Enero de 2011 a Noviembre de 2011.

Capítulo I. INTRODUCCIÓN

La precipitación pluvial en áreas limpias tiene un pH superior a 5.6 (SIMAT, 2013), sin embargo debido a las emisiones de ciertos contaminantes este valor puede disminuir dando como resultado la lluvia ácida. El estudio de este fenómeno debe extenderse a lo largo del país con la finalidad de determinar los efectos potenciales que genera tanto a nivel local como regional, así como las principales fuentes de emisión de sus precursores y así poder tomar medidas de prevención, minimización y control de este fenómeno de lluvia ácida.

La Iluvia ácida es provocada por la contaminación atmosférica, específicamente por la emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x) y óxidos de azufre (SO_x), ambos precursores de la misma, que al ser emitidos por diversas fuentes, que no sólo son antropogénicas sino también naturales reaccionan con el agua contenida en la atmósfera generando ácido nítrico y ácido sulfúrico.

En las últimas décadas el estado de Veracruz ha sufrido un considerable desarrollo industrial, entre lo que destacan los complejos petroquímicos, centrales termoeléctricas, ingenios azucareros, así como varias industrias que emiten contaminantes a la atmósfera.

De acuerdo al Inventario Nacional de Emisiones 2005 (INEM) (SEMARNAT, 2012), el estado de Veracruz emite 342,391.8 Mg/año de SO₂ y 110,519 Mg/año de SO₂ ubicándolo en el segundo lugar nacional con respecto a este contaminante y el tercero con respecto a NO_x de ahí que derive un interés y al mismo tiempo preocupación en el estudio de dicho problema.

Lo anterior plantea la necesidad de reducir dichas emisiones para evitar afectaciones tanto a nivel de ecosistemas como a las construcciones ahí encontradas consideradas patrimonio cultural.

A partir de la información contenida dentro del INEM 2005 y reportes de las industrias ubicadas dentro del estado se aplicarán factores de emisión con el fin de llevar a cabo una actualización de la información contenida y posteriormente proponer medidas de prevención, minimización y control necesarias para reducir su impacto y de esta manera lograr una integración de

la evaluación, prevención y control de la contaminación atmosférica. Debido a la importancia de las fuentes de precursores, así como la información disponible se realizará la estimación de las emisiones de precursores de lluvia ácida, con énfasis en un caso de estudio, considerando su variación temporal.

El presente trabajo de investigación forma parte del proyecto: "Aplicación del diagnóstico de la caracterización de la deposición ácida en la Zona Costera del Golfo de México, para la evaluación de sus efectos y estrategias de control", a cargo de la SCA-CCA-UNAM y apoyado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Investigación Tecnológica (PAPIIT).

Meta

Estimar las emisiones de precursores de lluvia ácida en el Estado de Veracruz con base a información disponible del sector de generación de energía eléctrica localizado en el estado.

Objetivos

- Obtener y evaluar información actual que permita llevar a cabo una estimación de emisiones en el estado de Veracruz.
- Investigar Factores de Emisión que permitan una estimación de emisiones generadas a partir de los nuevos datos.
- Determinar la importancia de elaborar inventarios de emisiones que tomen en cuenta variaciones temporales en las emisiones.
- Proponer medidas de prevención, minimización y control en las fuentes precursoras de lluvia ácida.

Capítulo II. ANTECEDENTES

2.1 Contaminación Atmosférica

Se entiende por contaminación atmosférica "la presencia en el aire de materias o formas de energía que impliquen riesgo, daño o molestia grave para las personas y bienes de cualquier naturaleza" (BOE 1972). Siempre ha existido contaminación atmosférica debido a procesos y eventos propios de la naturaleza y la civilización, sin embargo, en los últimos años los problemas de contaminación han adquirido tal magnitud y relevancia dentro de la sociedad que poco a poco ha ido en aumento la conciencia sobre las consecuencias y riesgos actuales y potenciales, aunado a esto se tiene la presión social generada a quienes toman las decisiones respecto a esta problemática y es en este punto donde entra en acción la importancia de los especialistas con el fin de ofrecer explicaciones certeras de la problemática y sobre todo soluciones realistas a ello.

2.1.1. Definición de contaminación y contaminante

Las definiciones estarán dadas según el organismo consultado de conformidad con la LGEEPA:

Artículo 3°.- Para los efectos de esta Ley se entiende por:

- I.- Contaminación: La presencia en el ambiente de uno más contaminantes o de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico.
- II.- Contaminante: Toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición y condición natural.

2.1.2. Clasificación de los contaminantes

Existen diversas maneras de clasificar los contaminantes tomando en cuenta diversos criterios como lo son su origen, efectos, estado físico o composición química. De acuerdo a su origen podemos encontrarlos como:

Primarios.- estos son emitidos a la atmósfera como resultado de un proceso natural o antropogénico y generalmente están presentes en la misma forma como fueron emitidos, ejemplos de ellos son el monóxido de carbono (CO) y el bióxido de azufre (SO₂).

Secundarios.- Se forman en la atmósfera como resultado de alguna reacción fotoquímica o no fotoquímica tal como una hidrólisis u oxidación; El ozono y los sulfatos son contaminantes pertenecientes a este grupo.

En lo que se refiere a su estado físico estos se pueden encontrar como gases o aerosoles donde una de las principales diferencias es el comportamiento de cada una de ellas. Los gases se comportan de la misma manera que el aire, esto significa que una vez difundidos no tienden a depositarse sino que se transportan por acción del viento, por su parte las partículas varían en comportamiento según su tamaño, las partículas de mayor diámetro tienden a depositarse por efecto de la gravedad por lo que es fácil encontrarlas cerca de la fuente de emisión, las de tamaño mediano se alejan más y se depositan a cierta distancia de la fuente mientras que finalmente las partículas más pequeñas tienen un comportamiento casi igual al de un gas, es decir, que se mantienen suspendidas y pueden ser transportadas a distancias mayores en comparación que los tamaños antes mencionados.

Según sus efectos los contaminantes tóxicos suelen clasificarse en las siguientes categorías: mutágenos, carcinogénicos, teratógenos, neurotóxicos, tóxicos hepáticos o hepatotóxicos, tóxicos pulmonares. Agentes tóxicos de efectos agudos y agentes tóxicos de efectos crónicos.

Finalmente la última clasificación se basa en su composición química siendo dos grupos los representativos: contaminantes orgánicos y contaminantes inorgánicos; los contaminantes orgánicos de manera muy general se dice que son aquellos que contienen carbono e hidrógeno y que además pueden contener otros elementos ejemplo de estos están los

hidrocarburos clorados y los alcoholes; los inorgánicos incluyen los compuestos simples del carbono como lo son el monóxido de carbono (CO) y el bióxido de carbono (CO₂), metales contenidos en partículas, óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x) etc.

De manera general es posible decir que la clasificación física permite dividir los contaminantes en dos grandes vertientes (gases y partículas) mientras que la clasificación química permite clasificarlos en dos grupos (orgánicos e inorgánicos). (Tabla 1)

Tabla 1. Clasificación en clases y subclases de contaminantes de acuerdo a sus características físicas y químicas (Bravo et al. 1987)

Clase mayor	subclase	contaminantes		
Gases orgánicos	Hidrocarburos	Hexano, benceno,		
	Etileno-metano	Butano, butadieno, Formaldehídos, acetona		
	Aldehídos, cetonas			
Otros compuestos				
orgánicos	Hidrocarburos clo	lorados, alcoholes		
Gases inorgánicos	Óxidos de Nitrógeno	Bióxido de Nitrógeno, óxido		
		nítrico		
	Óxidos de azufre	Bióxido de azufre, trióxido de		
		azufre		
	Óxidos de Carbono	Monóxido de carbono, dióxido		
		de carbono		
Otros compuestos		Ácido sulfhídrico, ácido		
inorgánicos		fluorhídrico, amoniaco, cloro		

2.1.3. Fuentes de contaminación atmosférica

Las fuentes de contaminación se pueden clasificar al igual que los contaminantes utilizando diferentes criterios. La clasificación más general de estas fuentes es basada en el origen de las mismas conformando así dos grandes grupos; Fuentes naturales, estas siempre han existido y se refieren a las emisiones propias del medio a causa de eventos naturales tales como erupciones volcánicas, incendios forestales, tolvaneras, océanos, plantas verdes en el caso de hidrocarburos y partículas de polen, entre otras partículas; Las fuentes antropogénicas, se refiere a la generación de contaminantes como

consecuencia de actividades humanas, sin embargo al ser estos demasiado variados se recurre a una sub-clasificación de los mismos.

En el presente trabajo se utilizará la clasificación propuesta por el Inventario Nacional de Emisiones de México 2005 (INEM), esta define de manera más clara y con parámetros específicos las fuentes que serán estudiadas durante el proceso de investigación así como una delimitación entre fuentes de área y fuentes fijas. El INEM contiene las estimaciones de emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), compuestos orgánicos volátiles (COV), monóxido de carbono (CO), amoniaco (NH₃) y partículas suspendidas (PS) con diámetros aerodinámicos menores a 10μm y 2.5μm correspondientes a 2005.

Las emisiones generadas se dividen en cuatro tipos específicos de fuente de emisión (Figura 1):

Fuentes Fijas. Es toda instalación establecida en un solo lugar, que tenga como finalidad desarrollar operaciones o procesos industriales, comerciales, de servicios o actividades que generen o puedan generar emisiones contaminantes a la atmósfera y que es regulado por la autoridad federal, estatal o municipal correspondiente.

Fuentes de área. Aquellas que son demasiados numerosas y dispersas para ser incluidas de manera eficiente dentro de un inventario de fuentes puntuales, pero que en conjunto emiten contaminantes del aire de manera significativa.

Fuentes móviles. Corresponden a las emisiones por operación de los vehículos automotores que circulan por carreteras y tráfico vehicular, incluidos automóviles particulares, motocicletas, taxis, microbuses, autobuses y camiones de carga pesada que utilicen ya sea diesel o gas.

Fuentes naturales. Aquellas que emiten sustancias a la atmósfera sin la intervención del hombre. Sin embargo, las emisiones derivadas de los cultivos y las que resultan de actividades microbianas aceleradas por el uso de fertilizantes, por lo general también se consideran dentro de esta categoría. Las fuentes naturales se clasifican en biogénicas y geogénicas.

$$E = FE(NA) \left(1 - \frac{ER}{100}\right) \dots (1)$$

Dónde:

E: emisión del contaminante (ton / día)

FE: factor de emisión (kg contaminante /L combustible)

NA: nivel de actividad (consumo de combustible, cantidad de producción, materia prima consumida, kilowatts de energía producida).

ER: eficiencia de reducción de emisiones de un equipo de control, (en caso de no existir el valor es 0).

En la mayoría de los casos un FE es un número, que manifiesta la relación lineal entre la emisión y el nivel de actividad. De esta forma, un FE puede ser visto como un modelo simple entre la emisión de un contaminante y un parámetro específico.

2.2.2. Inventario de emisiones

Como se mencionó anteriormente la contaminación del aire y de cualquier medio puede tener un efecto negativo sobre la salud pública cuando la concentración en la atmósfera alcanza niveles significativos, teniendo como referencia de estos niveles los reportados por las normas de calidad del aire. En la mayor parte de las áreas rurales los problemas de calidad del aire no se comparan con los que pueden presentarse en zonas urbanas, sin embargo en los últimos años México ha tenido un gran crecimiento en la urbanización y en la actividad industrial, situación que influye directamente en la calidad del aire generando serias preocupaciones en diversas regiones del país como lo es el estado de Veracruz.

Por otra parte debido a la compleja naturaleza de la contaminación del aire se requieren planes regionales detallados para la correcta identificación de las fuentes de emisión, así como el correcto desarrollo de métodos para reducir el impacto sobre la salud y es en este punto donde se concentra la importancia de generar inventarios de emisión que permitan obtener un beneficio de larga duración.

"Un inventario de emisiones se refiere a un instrumento estratégico para la gestión de la calidad del aire, este permite conocer las fuentes emisoras de contaminantes, así como el tipo y cantidad de contaminantes que emite cada una de ellas" (INE, 2009), este debe ser verídico y usado como instrumento importante para diseñar correctamente las estrategias para obtener resultados así como actividades y medidas para la mejora en la calidad ambiental en México.

2.2.3. Características de los inventarios de emisiones

Las características principales que definen su naturaleza fundamental son:

Contaminantes. En este sentido, el propósito de un inventario de emisiones es determinar los contaminantes que deben ser incluidos por su prioridad e impacto ambiental y a la salud. Para este caso, el inventario utilizado considera las emisiones de los contaminantes criterios antes mencionados.

Fuentes de emisión. Es toda actividad, proceso u operación, realzada por la naturaleza o los seres humanos, susceptible de emitir contaminantes al aire.

Año base. Es el año para el cual se han de estimar las emisiones y establece el inventario en el tiempo para que todas las estimaciones tengan una base común y representen las actividades que ocurrieron durante el mismo periodo. Esto constituye una base de comparación con otros inventarios previos y posteriores. El año base se fija por el propósito del inventario.

Escala temporal. Se refiere a las características temporales que se deben de considerar para un inventario de emisiones, que son el periodo de tiempo y la variabilidad temporal. El primero, se entiende como el lapso representado por el inventario y el segundo se describe como la fluctuación de las emisiones en el tiempo. Si las emisiones son constantes, la variabilidad no es de gran interés.

Existe una serie de pasos técnicos que se siguen durante el desarrollo de un inventario de emisiones, estos se resumen en la figura 2.

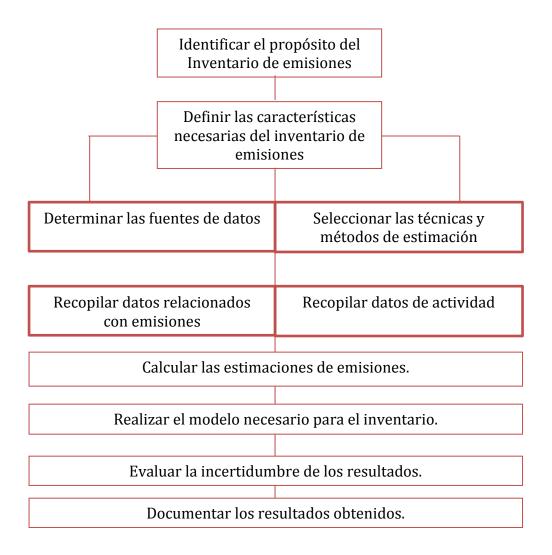


Figura 2. Pasos para la elaboración de un inventario de emisiones (Nava, 2011)

Como se muestra en la figura 2 el primer paso técnico en el desarrollo de un inventario de emisiones es las identificación de su propósito, el cual es crucial para el éxito de su desarrollo ya que a la larga las características estarán determinadas por este. Existen muchos propósitos diferentes para la elaboración de un inventario de emisiones los cuales varían dependiendo de las necesidades y las circunstancias específicas. Algunas de las razones más comunes para desarrollar inventarios de emisiones incluyen (INE, 2003):

- Estimar los impactos en la calidad del aire a través de estudios de modelado.
- Determinar el grado de cumplimiento de una fuente con las condiciones impartidas por la ley.

- Determinar las especificaciones técnicas del equipo de control de emisiones.
- Identificar las contribuciones de la emisión por categoría de fuente o por fuente específica.
- Dar paso al establecimiento de estrategias para la prevención, minimización de la contaminación atmosférica.

2.2.4. Usos de los inventarios de emisión

Un inventario de emisiones atmosféricas cumple con diversas funciones importantes para la comprensión y el manejo de fuentes de contaminación atmosférica que va desde vehículos automotores hasta grandes plantas industriales. Las autoridades responsables de la salud y el medio ambiente dependen de esta herramienta para identificar la estrategia adecuada y reducir la contaminación para así evaluar los distintos escenarios de México. Las empresas por su parte se basan en los datos contenidos para evaluar su desempeño en relación con otras empresas y medir su avance en cuanto a la reducción de emisiones. Los investigadores del sector salud usan los inventarios de emisiones cuando tratan de vincular los efectos observados en la salud con las fuentes de contaminación. La comunidad de inversionistas pueden usar los datos para evaluar las responsabilidades ambientales que enfrenta su empresa. (Miller, 2004) Quedado claro que los inventarios de emisiones ofrecen una valiosa información para diversos intereses y metas.

2.3. Normatividad vigente en México

2.3.1 Normas de emisión en México

En México existen límites máximos permisibles para la emisión de contaminantes provenientes de equipos de combustión industriales. Entre estos equipos, los de mayor tamaño son los que se utilizan en la generación de energía eléctrica. De acuerdo con el tamaño de los equipos de combustión. En el caso de las calderas usadas en la generación de energía eléctrica, los parámetros vigentes son los que se indican en la tabla 2.

NOM-085-SEMARNAT-2011: Esta norma es aplicable para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones. Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, Partículas Suspendidas Totales (PST), SO₂ y NO_x, además de los requisitos y condiciones de operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de SO₂. En los equipos de calentamiento directo por combustión (SEMARNAT, 2003).

Tabla 2. Límites máximos permisibles de emisión para calderas con capacidad mayor a 110 000 MJ/h, establecidos en la NOM-085-SEMARNAT-2011

Tipo de combustible empleado	Partículas (PST) mg/m3 (kg/106 Kcal)		mbustible Particulas (PST) Dioxido de azufre			Óxidos de nitrógeno ppmV (kg/106 Kcal)			
	ZMCM	ZC*	RP	ZMCM	ZC*	RP	ZMCM	ZC**	RP
Sólidos	60 (0.090)	250 (0.375)	350 (0.525)	550 (2.16)	1100 (4.31)	2200 (8.16)	110 (0.309)	110 (0.309)	375 (1.052)
Líquidos	60 (0.085)	250 (0.355)	350 (0.497)	550 (2.04)	1100 (4.08)	2200 (8.16)	110 (0.294)	110 (0.294)	375 (1.0)
Gaseosos	NA	NA	NA	NA	NA	NA	110 (0.281)	110 (0.281)	375 (0.959)

ZMCM: zona metropolitana de la Ciudad de México.

ZC: zonas críticas, que incluyen las zonas metropolitanas de Monterrey y Guadalajara; los centros de población de Coatzacoalcos-Minatitlán, Irapuato-Celaya-Salamanca, Tula-Vito-Apasco; el corredor industrial de Tampico-Madero-Altamira; y los municipios de Tijuana y de Cd. Juárez.

RP: resto del país. NA: no es aplicable

Tabla 3. Requisitos de medición y análisis de gases de combustión establecidos en la NOM-085-SEMARNAT-2011 (INE, 2014)

Parámetro	Frecuencia mínima de medición	Tipo de evaluación/medición	Tipo de combustible
PST		Isocinética (mínimo durante 60 minutos); 2 muestras definitivas	Sólido, líquido
NOx	Permanente*	Continua**; quimioluminiscencia o equivalente	Sólido, líquido y gas
O2	Permanente	Continua; campo magnético o equivalente, con registrador como mínimo o equivalente	Líquido y gas
SO2	Una vez por año	Indirecta a través de certificados de calidad de combustibles que emita el proveedor	Sólido, líquido

^{*}El monitoreo continuo de NOx será permanente en las zonas metropolitanas de la Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey; con una duración de cuando menos 7 días una vez cada 3 meses en las zonas críticas; y con una duración de cuando menos 7 días una vez cada seis meses en el resto del país.

NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005: Esta Norma Oficial Mexicana establece las especificaciones sobre la protección ambiental que deben cumplir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se comercializan en el país. (SEMARNAT-SENER-SCFI, 2005).

Establece que en las zonas críticas, se dispondrá de al menos un combustible líquido cuyo contenido de azufre no rebase el 2% en peso. Además todos los combustibles de uso industrial que surta el responsable para la ZMVM, a partir de la entrada en vigor de esta Norma, tendrán un contenido máximo de 0.05% en peso de azufre. El responsable indicará en las facturas de embarque del combustible el contenido de azufre expresado en peso.

^{**}Monitoreo continuo: el que se realiza con equipo automático con un mínimo de 15 lecturas en un periodo no menor a 60 minutos y no mayor a 360 minutos. El resultado del monitoreo es el promedio del periodo muestreado.

2.4 Lluvia ácida

"El término lluvia ácida comprende tanto a la precipitación o deposición húmeda de sustancias ácidas disueltas en el agua, lluvia, nieve y granizo que se caracterizan por un pH menor a 5.65, como la precipitación o deposición seca, por la cual los aerosoles o compuestos gaseosos ácidos son depositados como cenizas, hollín o como gases en el suelo, en las hojas de los árboles y en las superficies de los materiales." (US-EPA, 2011)

"Por definición la lluvia ácida es toda aquella precipitación cuyo pH es menor a 5.65" (Seinfeld J.1986), este valor es inferior a 7 valor neutro en la escala de acidez, pero, ¿Por qué el pH normal de la lluvia tiene cierto grado de acidez? Esta acidez se debe a la presencia de CO_2 normalmente en la atmósfera el cual al entrar en contacto con el agua reacciona formando ácido carbónico, que es un ácido débil dando como resultado la acidez de la lluvia. El bióxido de carbono y los productos de su ionización, el ión bicarbonato (HCO_3^-) y el ión carbonato (CO_3^{2-}) tienen una influencia sumamente importante en la química del agua. A continuación se muestran los equilibrios correspondientes:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$
 (1.1)

El ácido carbónico puede disociarse en el ión hidronio y bicarbonato, donde este último puede liberar un hidronio más y el ión carbonato.

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^{'+}HCO_3^-$$
 (1.2)

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+CO_3^{2-} \tag{1.3}$$

Ahora, las constantes de equilibrio para las reacciones 1.2 y 1.3 son:

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_1 = 4.47 \times 10^{-7} \, mol/L$$
 Ec. (2)

$$\frac{[H^+][co_3^{2^-}]}{[Hco_3^-]} = K_2 = 4.68x10^{-11} \, mol/L$$
 Ec. (3)

Utilizando la ley de Henry es posible establecer la concentración de CO₂ que pudiera contener el agua y así estimar el pH normal de la lluvia. Esta ley establece que la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión que ejerce el gas en la solución y está dada por la presión parcial y una constante.

$$[CO_2] = K_H P$$
 Ec. (4)

La constante de Henry para CO₂ a 25°C es de 0.033mol/Latm y la presión parcial de este gas es de 0.00036atm (Masters G., 1998), por lo que sustituyendo estos valores en la ecuación 4 se puede calcular la concentración de bióxido de carbono en el agua.

$$[CO_2] = \left(\frac{0.33mol}{L*atm}\right)(0.00036atm) = 1.18x10^{-5} \frac{mol}{L}$$

Suponiendo que todo el bióxido de carbono pasa a formar ácido carbónico y hay una disociación de los iones de hidronio y que no influyen otros gases presentes en la atmósfera, entonces se puede hacer la consideración en la ecuación 5.

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$
 Ec. (5)

La disociación del ión bicarbonato en carbonato e hidronio es más difícil de alcanzar, por lo que se supone que la concentración de carbonato es muy pequeña, quedando la ecuación 6:

$$[H^+] = [HCO_3^-] + [OH^-]$$
 Ec. (6)

Otra consideración que debe hacerse es:

$$[H^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$$
 Ec. (7)

Despejando el ión bicarbonato de la ecuación 2, la concentración del ión hidroxilo en la ecuación 7 y sustituyéndolo en la ecuación 8, se obtiene:

$$[H^+] = \frac{K_1[H_2CO_3]+K_W}{[H^+]}$$
 Ec. (8)

Suponiendo que todo el CO₂ pasa a ácido carbónico, entonces su concentración está dada por la Ec. (4) y sustituyendo los valores en la Ec. (8) se tiene lo siguiente:

$$[H^{+}]^{2} = (4.47x10^{-7})x(1.18x10^{-5}) + (10^{-14})$$

$$= 5.2x10^{-12} (\frac{mol}{L})^{2}$$
Ec. (9)

Aplicando la raíz cuadrada al valor obtenido en la Ec. (9) con la finalidad de calcular el valor de la concentración de hidronio se obtiene la ecuación 10:

$$[H^+] = \sqrt{5.2X10^{-12}} ((mol/L)^2$$

 $[H^+] = 2.2x10^{-6} mol/L$ Ec. (10)

Se sabe por definición que el pH corresponde al menos logaritmo de la concentración de hidronios, así que tomando esta consideración y aplicándola a la Ec. (10) se obtiene un valor de 5.65.

Sin embargo existen diversos factores que pueden provocar una disminución en el pH dando como consecuencia la formación de lluvia ácida. Este tipo de lluvia se asocia con las emisiones de óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno resultante de la combustión principalmente de combustibles fósiles. Estos pueden permanecer en la atmósfera durante varios días y en este tiempo es posible que sean transportados a grandes distancias para después ser depositados en las superficies terrestres o acuáticas.

2.5 Precursores de Iluvia ácida

Actualmente no sólo en nuestro país sino en todo el mundo se emiten grandes cantidades de contaminantes provenientes del uso de combustibles fósiles y otras actividades industriales. Dentro de los contaminantes emitidos están los óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno ambos precursores de lluvia ácida.

2.5.1. Óxidos de Azufre

Óxidos de azufre (SO_x) es un término general que se refiere al bióxido de azufre (SO₂) y otros óxidos de este elemento. El SO₂ es un gas incoloro de olor fuerte que se forma en la combustión de combustibles fósiles que contienen azufre. Los óxidos de azufre son compuestos irritantes del sistema respiratorio que pueden ocasionar una respuesta similar al asma o bien agravar una condición asmática preexistente. Los síntomas de una exposición a altas concentraciones ambientales pueden incluir tos, goteo de la nariz y falta de aliento. Estas respuestas pueden ser más severas en fumadores. (US-EPA, 2013)

Las plantas termoeléctricas que usan carbón o combustóleo con alto contenido de azufre pueden ser fuentes importantes de SO_2 . Algunas veces el SO_2 emitido se oxida a trióxido de azufre (SO_3) y después a ácido sulfúrico $(H_2\,SO_4)$ o a sulfatos (SO_4^{2-}) como aerosoles. La cantidad de emisiones de SO_x de fuentes de combustión dependen del contenido de azufre del combustible empleado. Los óxidos de azufre contribuyen al problema de la deposición ácida. Este es un término muy amplio que se refiere a las formas en las que los compuestos ácidos de la atmósfera se depositan en la superficie de la tierra. Puede incluir la deposición húmeda a través de la lluvia ácida, la niebla y la nieve, así como la deposición seca de partículas ácidas (aerosoles).

2.5.2. Óxidos de Nitrógeno

"Los óxidos de nitrógeno (NO_X) son compuestos de nitrógeno y oxígeno que se forman en las combustiones a altas temperaturas. El término óxido de nitrógeno incluye a cualquiera de los siguientes compuestos "(EPA, 2012):

- Óxido nítrico / monóxido de nitrógeno (NO).
- Bióxido de nitrógeno (NO₂)

Tanto el NO como el NO₂ ocasionan irritación de los ojos, nariz y garganta, además de irritación del tracto respiratorio y, si la exposición se prolonga puede causar decrementos en la función pulmonar.

Los NO_x se forman en la combustión externa de dos maneras principales: los NO_x térmicos y los NO_x provenientes del combustible (Figura 3). Los NO_x térmicos se forman cuando el nitrógeno y el oxígeno en el aire de combustión reaccionan a altas temperaturas en la flama. Los NO_x del combustible se forman por la reacción de nitrógeno contenido en el combustible con el aire de combustión. Los NO_x térmicos son la fuente principal de NO_x en la combustión de gas natural y de aceites ligeros y el factor más significativo que afecta su formación es la temperatura de la flama. Un nivel excesivo de aire y la temperatura del aire de combustión también son factores que influyen en la formación de los NO_x térmicos. La formación de los NO_x del combustible depende de su contenido de nitrógeno y puede constituir hasta el 50 por ciento de las emisiones de NO_x de la combustión de productos ricos en nitrógeno, sobre todo carbón y aceites pesados.

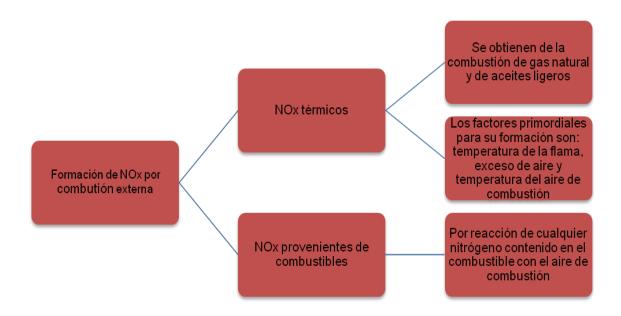


Figura 3. Formación de NO_x por combustión externa.

2.6. Procesos de formación de Iluvia ácida

Los precursores de lluvia ácida, una vez en la atmósfera, se disocian por la acción de la radiación electromagnética proveniente del sol y generan iones de nitrato (NO_3^-) y sulfato (SO_4^{2-}) , que al interactuar con la humedad presente en el medio ambiente y forman ácido nítrico (HNO₃) y ácido sulfúrico (H₂SO₄), los cuales son ácidos fuertes. La dilución de estos ácidos con el agua de lluvia baja el pH de ésta tornándola ácida. También el SO₂ puede absorberse de manera directa con el agua y formar ácido sulfuroso, proceso que casi es instantáneo. (Legge A., 1990)

La interacción de los precursores con la humedad atmosférica pueden darse de dos formas: arrastre y lavado. (Marin A., 2009)

2.6.1. Arrastre

Este proceso sucede dentro de las nubes, éstas son alimentadas por corrientes ascendentes que se saturan de vapor de agua y condensan. Dentro del aire de las corrientes ascendentes están presentes los precursores antes mencionados que reaccionan al entrar en contacto con el agua y se disuelven. En la figura 4 se representa este proceso de formación por arrastre.

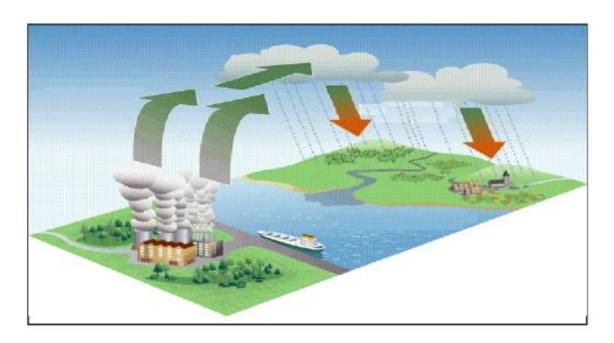


Figura 4. Formación de lluvia ácida por arrastre

Una vez que se han formado las nubes estas se transportan a varios kilómetros de su lugar de formación, llevándose los precursores y devolviéndoles al ambiente en forma de lluvia ácida lejos de donde fueron emitidos. (Marin A., 2009)

2.6.2. Lavado

"Cuando comienza a llover, el aire que se encuentra por debajo de la nube tiene una humedad relativa menor al 100%. Al caer las gotas de agua de la nube, tienden a evaporarse por efecto de la fricción del viento y la diferencia de humedad entre el aire que se encuentra debajo y el de la nube provocando la formación de la lluvia ácida." (Baedecker, 1990)

Conforme se va evaporando el agua de lluvia, se alcanza una humedad del 100% comenzando así el proceso de condensación, formándose las gotas para después precipitar. Si por debajo de las nubes hay presencia de precursores, éstos se mezclan con las gotas recién formadas, se acidifica el agua de la lluvia y precipita. De esta forma la lluvia "lava" al aire que contenía a los precursores (Martin A., 1984)

A diferencia de la formación de lluvia ácida por arrastre, en este caso los precursores no viajan a grandes distancias de tal modo que los contaminantes pueden impactar cerca de la fuente de emisión.

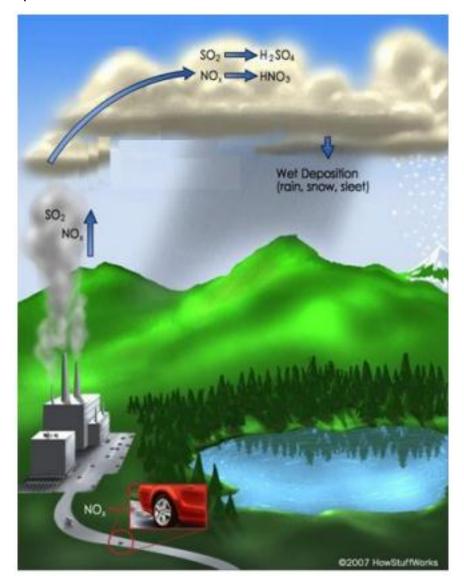


Figura 5. Formación de lluvia ácida por lavado

2.7. Efectos de la lluvia ácida

La lluvia ácida provoca la acidificación de lagos y arroyos, además de contribuir al daño de suelos forestales sensibles, por otro lado acelera la descomposición de los materiales de construcción que incluyen edificios irreemplazables, estatuas y esculturas que forman parte del patrimonio cultural de nuestra nación. A continuación se describen de manera más puntual los efectos que causa este evento en cada uno de los ecosistemas:

Aguas superficiales y animales acuáticos

La lluvia ácida afecta primordialmente a las capas de agua superficiales, situadas en cuencas cuyos suelos tienen una capacidad limitada para neutralizar compuestos ácidos. Tanto los lagos como los arroyos disminuyen su valor de pH, acidificándose cuando el agua misma y el terreno circundante no pueden amortiguar o estabilizar la lluvia ácida lo suficiente como para neutralizarla. En áreas con poca capacidad de amortiguamiento, la lluvia ácida desprende el aluminio de los suelos, el cual va a dar a los lagos y arroyos. El aluminio es sumamente tóxico para muchas especies de organismos acuáticos.

La lluvia ácida causa efectos que dañan a los peces o les causan la muerte, reducen su población, eliminan por completo especies de peces de un cuerpo de agua y disminuyen la biodiversidad. Al fluir la lluvia ácida a través de los terrenos de una cuenca vertiente, se escapa el aluminio de esos terrenos hacia los lagos y arroyos situados en esa cuenca. De modo que, al disminuir el pH de un lago o arroyo, aumentan los niveles de aluminio. Tanto el pH bajo como los altos niveles de aluminio son directamente tóxicos para los peces. Además, los niveles bajos de pH y el aumento de aluminio producen tensiones crónicas en los peces que podrían no causarles la muerte individualmente, pero que sí conducen a una reducción en su peso y tamaño, lo cual los hace menos capaces de competir por su alimento y su hábitat.

El efecto del nitrógeno en las aguas de superficie también es crítico. El nitrógeno desempeña un papel muy importante en la acidificación y las nuevas investigaciones han reconocido la importancia del nitrógeno también en el caso de la acidificación crónica a largo plazo. Además, son importantes los efectos perjudiciales de la sedimentación de nitrógeno atmosférico en los estuarios y cuerpos de agua cercanos a la costa. El nitrógeno es un importante factor causante de la eutrofización el cual provoca la proliferación de las algas (tanto tóxicas como no tóxicas), el deterioro de la salud de los peces y crustáceos. (US-EPA, 2012 A)

Bosques

La lluvia ácida por lo general no mata directamente a los árboles. Es más probable que los debilite al dañarles las hojas, limitar los nutrientes que reciben o al exponerlos a substancias tóxicas que escapan lentamente del terreno. Con mucha frecuencia, los daños que sufren los árboles o su muerte son la consecuencia de esos efectos de la lluvia ácida combinados con uno o más factores agresores.

Se sabe que el agua ácida disuelve los nutrientes y minerales útiles del terreno y luego los arrastra consigo antes de que los árboles y otras plantas puedan usarlos para su crecimiento. Al mismo tiempo, la lluvia ácida permite que escapen al terreno substancias que son tóxicas para los árboles y las plantas, tales como el aluminio. Los científicos consideran que esta combinación de la pérdida de nutrientes del terreno y el aumento de aluminio tóxico puede ser una de las maneras en que la lluvia ácida daña los árboles. Tales substancias también son arrastradas por el escurrimiento hacia los arroyos, ríos y lagos. Cuanto más ácida es la lluvia, más de esas substancias se escapan del terreno. (US-EPA, 2012 B)

Materiales

La lluvia ácida y la deposición seca de partículas ácidas contribuyen a la corrosión de los metales (tales como el bronce) y al deterioro de la pintura y la piedra (tales como el mármol y la piedra caliza). Esos efectos reducen considerablemente el valor que representan para la sociedad los edificios, puentes, objetos culturales (tales como estatuas, monumentos etc.), así como los automóviles.

La sedimentación seca de compuestos ácidos también puede ensuciar los edificios y otras estructuras, lo cual se traduce en mayores costos de mantenimiento. (US-EPA, 2011)

Capítulo III. LA LLUVIA ÁCIDA EN EL ESTADO DE VERACRUZ

En la zona costera del Golfo de México se localizan monumentos arqueológicos muy importantes constituidos por material pétreo susceptible a deteriorarse si las características de la precipitación son ácidas. Particularmente en el estado de Veracruz se encuentran designados por la UNESCO dos sitios como Patrimonio Cultural de la Humanidad (Zona de Monumentos Históricos de Tlacotalpan y la Ciudad Prehispánica del Tajín). (Bravo et al. 2007)

A partir del constante desarrollo industrial del Estado, el deterioro de las zonas de interés, incluyendo las declaradas como Patrimonio Cultural de la Humanidad, han llevado al desarrollo de diversos estudios con el fin de comprobar el problema de lluvia ácida que sufre el Estado y promover soluciones al mismo.

Una de las medidas más importantes fue la que realizó la Sección de Contaminación Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México con la colocación de estaciones de muestreo, para la colección del depósito húmedo y seco. La tabla 4 muestra la localización de los sitios de muestreo con los que cuenta la Sección.

Tabla 4. Localización de los sitios de muestreo de depósito ácido en el estado de Veracruz (Sosa et al. 2008)

SITIO	UBICACIÓN	COORDENADAS GEOGRÁFICAS
La Zona Arqueológica	Entrada de la zona arqueológica	Lat. 20°26′31.1′′N
de El Tajín. (Tajín)	del Tajín, Veracruz.	Log. 97°22′37.6′′W
		Elevación 118 m.s.n.m.
La estación del Instituto de	espacio central (jardín) de la	Lat. 19°35′21.6′′N
Ecología, A.C; en El Morro -	estación.	Log. 96°22′49.7′′W
La Mancha. (La Mancha)		Elevación 2 m.s.n.m.
La Fortaleza de San Juan de	azotea del edificio principal de la	Lat. 19°12′31.2′′N
Ulúa en el Puerto de	fortaleza	Log. 96°07′90.7′′W
Veracruz. (SJU)		Elevación 15 m.s.n.m.
El Instituto de Ingeniería		
de la Universidad	azotea del edificio del Instituto de	Lat. 19°10′03′′N
Veracruzana en		Log. 97°05′24′′W
Mocambo, Veracruz (UV-	Ingeniería.	
MOC)		

Para llevar a cabo el estudio fisicoquímico de la lluvia ácida se tomó como base las técnicas de muestreo y medición propuestas por el Programa Nacional de Depósito Atmosférico (NADP) de los EUA. El cual, de acuerdo al tipo de depósito atmosférico (húmedo o seco) plantea lo siguiente:

El sistema consiste en un dispositivo de dos cubetas las cuales separan el depósito seco del húmedo gracias a un sistema automático de tapado y destapado de cada cubeta. Con este sistema es muy fácil separar los dos tipos de muestra. La figura 6 muestra el equipo antes mencionado.

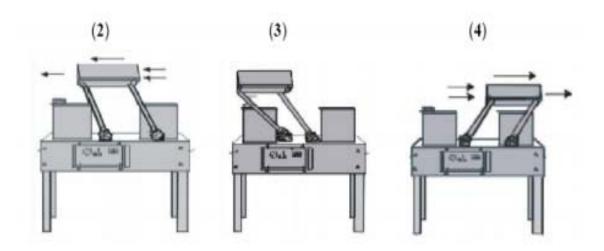


Figura 6. Colector automático para depósito húmedo y seco. (Alarcón, 2012)

<u>Preparación de material</u>: Las botellas y cubetas utilizadas son de polipropileno de alta densidad, materia inerte a la composición química de la muestra. Estos recipientes son lavados con agua desionizada y destilada. Una vez limpios los recipientes, se verifica la conductividad de los mismos, la cual debe tener un valor menor a 1.15µS.

Obtención y preservación de las muestras: Para la colección de las muestras de depósito húmedo la muestra se trasvasa dentro de una botella y se mide el volumen de lluvia, pH y conductividad, valores denominados como "mediciones de campo". Las botellas se colocan en refrigeración a 4°C; En el caso del depósito seco la cubeta es removida cada mes y tapada herméticamente e identificada para su posterior envío. Una vez en el laboratorio la cubeta es lavada con 200 mL de agua desionizada, el agua es trasvasada a un matraz de 250 mL al cual se le medirá el pH y la conductividad, los valores se denominan "mediciones de laboratorio". Posteriormente se toma 1mL del trasvasado y se pesa en una balanza analítica, para medir la densidad de la muestra.

<u>Validación y manejo de datos</u>: El operador encargado del sitio de muestreo realizará una cadena de custodia de las muestras, realizando un reporte por escrito con la siguiente información: Fecha del evento, volumen de lluvia, hora de inicio y final de muestreo, temperatura, pH y conductividad, tipo de depósito,

observaciones del clima, eventos extraordinarios, nombre y firma del responsable.

<u>Análisis químico de las muestras:</u> consiste en determinar para cada muestra, los siguientes parámetros: pH, conductividad, concentración de cationes: Na⁺, NH⁴⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, y concentración de aniones: Cl⁻, NO³⁻, SO₄²⁻ así como la alcalinidad expresada como concentración de iones bicarbonato [HCO3⁻]. La figura 7 muestra de manera general la metodología descrita anteriormente.

LAB. SCA CCA UNAM

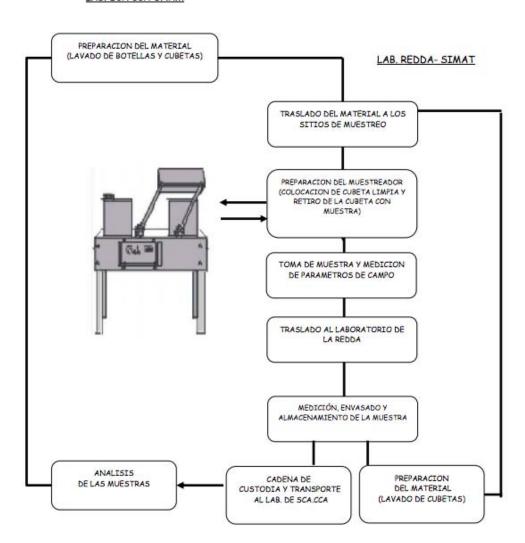


Figura 7. Protocolo de muestreo de depósito húmedo y seco. (Alarcón, 2012)

Capítulo IV. EL ESTADO DE VERACRUZ EN EL INVENTARIO NACIONAL DE EMISONES 2005

Debido a la cantidad de industrias encontradas en el estado, se necesita un sistema que permita pronosticar los niveles de contaminación para reducir la exposición de la población a altos niveles y prevenir, minimizar y mitigar la contaminación ambiental y el deterioro del patrimonio nacional.

Se tiene como antecedente el Inventario Nacional de Emisiones 2005 el cual recopiló la información principalmente de la Cédula de Operación Anual (COA) de ahí que surja la necesidad de explicar la importancia de realizar un nuevo inventario pero que tome en cuenta las variaciones temporales de emisiones que presentan las industrias.

A continuación se muestras a manera de resumen el aporte que tiene el estado de Veracruz en la generación de contaminantes atmosféricos comparado con la actividad de otros estados y poniendo especial atención en lo que corresponde a NOx y SOx los precursores de lluvia ácida.

Fuentes fijas

En el inventario Nacional de Emisiones se tomaron como fuentes fijas a las instalaciones establecidas en un solo lugar y que además cumplieran con la finalidad de desarrollar operaciones industriales. Estas fuentes suelen generar emisiones de contaminantes debido principalmente a: procesos de combustión de combustibles fósiles, procesos de manufactura y durante el almacenamiento y transporte de materiales y productos; además que estas fuentes resultan de gran relevancia debido a la cantidad y sobretodo la cercanía con las zonas habitacionales.

La tabla 5 muestra los estados con mayor aporte de emisiones anuales generadas por fuentes fijas en el año 2005 para NOx y SOx.

Tabla 5. Emisiones y número de fuentes fijas por estado en el año 2005 (Mg/año). (Modificada de INEM, 2005)

Entidad	No. De empresas	SO ₂	NO _X
federativa			
Campeche	29	725,999	55,328
Colima	32	183,163	16,107
Hidalgo	90	278,663	25,514
Nuevo León	338	42,295	30,994
Tamaulipas	84	119,660	41,583
Veracruz	150	295,141	67,649

Alrededor del 80% de las emisiones de SO₂ se generan en los 6 estados listados anteriormente, de los cuales Campeche tiene el nivel más alto de emisión contribuyendo con un 25% de las emisiones nacionales seguido por Veracruz con un aporte de 10.4%; para el caso de NOx Veracruz resulta aportar un 11.3% de las emisiones nacionales. (INEM, 2005)

Es importante hacer hincapié que los sectores de generación de energía eléctrica y de la industria del petróleo son los que más contribuyen individualmente a las emisiones de SO₂ y NOx, por lo que no resulta una sorpresa el tener estos valores sabiendo que en Campeche, Veracruz e Hidalgo se encuentran instalaciones de Petróleos Mexicanos (PEMEX) y de la Comisión Federal de Electricidad (CFE).

Fuentes de área

Las fuentes de área son aquellas que son tan numerosas y dispersas que no pueden considerarse como fuentes puntuales pero en conjunto emiten contaminantes de manera significativa.

Los datos de emisiones para los contaminantes (NOx y SO₂) generadas por este tipo de fuentes se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Emisiones generadas por fuentes de área por estado en el año 2005 (Mg/año). (Modificada de INEM, 2005)

Entidad federativa	SO ₂	NO _X
Guanajuato	13,582	9,006
Jalisco	19,593	13,589
Estado de México	27,001	18,068
Puebla	12,777	7,403
Veracruz	8,068	7,462

Para este tipo de fuente Veracruz resulta ser el tercer estado que más emite, pues es el séptimo lugar en emisiones de NOx y la décima entidad federativa que mayores emisiones de SO₂ arroja.

Por otro lado la categoría que más contribuye a las emisiones totales de las fuentes de área es el quemado de combustibles en fuentes estacionarias, aportando un 98. 5% de SO_2 y n 89.7% de NOx. (INEM, 2005). Esto se observa en las figuras 9 y 10 respectivamente.



Figura 9. Contribución de las categorías de fuentes de área a las emisiones de SO₂ por estado (INEM, 2005).

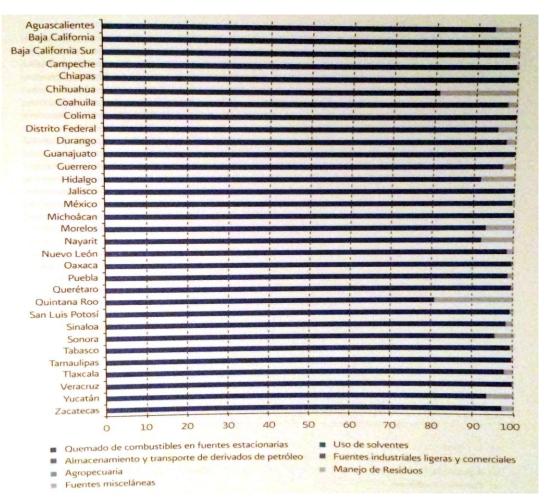


Figura 10. Contribución de las categorías de fuentes de área a las emisiones de NOx por estado (INEM, 2005).

Fuentes Naturales

Se consideran a aquellas que emiten sustancias a la atmósfera sin la intervención del hombre. Estas pueden ser biogénicas y geogénicas. Las biogénicas se derivan de procesos bióticos y se refieren a las emisiones emitidas por la vegetación o cultivos. Las emisiones geogénicas provienen de procesos abióticos. En la tabla 7 se muestran los valores de emisiones de NOx emitidos por fuentes naturales.

Tabla 7. Emisiones de NOx totales de fuentes naturales en 2005. (Mg/año) (INEM, 2005)

Entidad Federativa	NOx	%
Chiapas	114,219	6.5
Sinaloa	100,001	5.7
Sonora	76, 852	4.4
Tamaulipas	139,248	7.9
Veracruz	179,030	10.2

Como se mencionó en un inicio los precursores de lluvia ácida (SO_x y NO_x) son emitidos por diferentes fuentes ya que su formación procede de la quema de combustibles fósiles con altos contenidos de azufre, tales como el combustóleo o el carbón para el caso de SO_x . Para NO_x se deben a combustiones a altas temperaturas, por lo que no resulta extraño que en el Estado de Veracruz existan problemas de lluvia ácida. y más cuando dicho estado emite la cantidad de 344,978 megagramos de NO_x anualmente, cantidad que representa el 7.6% de las emisiones de todo el país, colocándose en primer lugar a nivel nacional; Debido a la gran actividad petrolera en el estado, que involucra procesos de extracción, refinación, petroquímica, así como la generación de energía por centrales termoeléctricas ocupa el segundo lugar a nivel nacional de emisiones de SO_x , generando cada año 307,047 mega gramos anualmente cantidad que representa un 9.9%, de acuerdo con el INEM, sólo por debajo de Campeche. (INEM, 2005).

Por lo anteriormente expuesto es evidente que Veracruz emite una gran cantidad de precursores de lluvia ácida, es por eso que surge la necesidad de prestar atención a este problema en este Estado.

Capítulo V. CASO DE ESTUDIO

En México existen dos industrias encargadas de la producción de energía que necesita el país, La Comisión Federal de Electricidad (CFE) y Petróleos Mexicanos (PEMEX). Para efectos de esta tesis se tomará como punto de partida dos casos particulares, considerando el uso de combustóleo como combustible.

5.1. Operación de una Central Termoeléctrica

En el proceso termoeléctrico existe una clasificación de tipos de generación, según la tecnología utilizada para operar los generadores eléctricos (CFE, 2011):

- Vapor: Con vapor de agua se produce el movimiento de una turbina acoplada al generador eléctrico.
- Turbogas: Con los gases de combustión se produce el movimiento de una turbina acoplada al generador eléctrico.
- Combustión Interna: Con un motor de combustión interna se produce el movimiento del generador eléctrico.
- Ciclo Combinado: Combinación de las tecnologías de turbogas y vapor.
 Constan de una o más unidades turbogas y una de vapor, cada turbina acoplada a su respectivo generador eléctrico.

Otra clasificación de las centrales termoeléctricas corresponde al combustible primario para la producción de vapor (CFE, 2011):

- Vapor : Combustóleo, gas natural y diesel
- Carboeléctrica : Carbón
- Dual: Combustóleo y carbón o combustóleo y gas
- Geotermoeléctrica: vapor extraído del subsuelo
- Nucleoeléctrica: uranio enriquecido

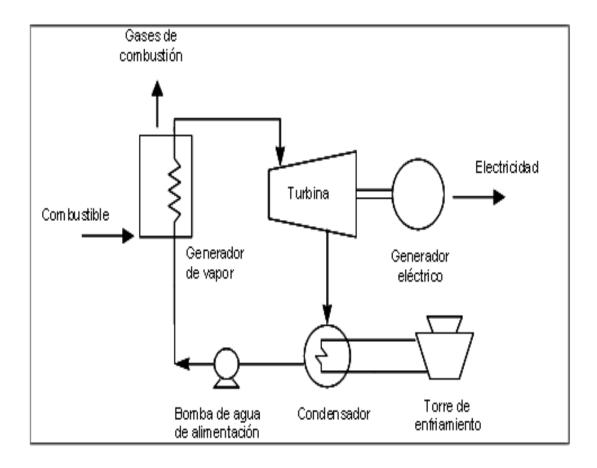


Figura 11. Generación de electricidad en una planta termoeléctrica (INE, 2014 http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/496/cap2.html)

5.2. Tipos de quemadores en las Centrales Termoeléctricas

Cuando se habla de emisiones de NO_x es muy importante conocer el tipo de configuración de los quemadores. Hay dos tipos de quemadores utilizados en las centrales termoeléctricas:

 Quemadores con configuración frontal: Se encuentran situados en hileras en la pared frontal y/o trasera del hogar. Esta configuración se caracteriza por la presencia de llamas múltiples lo que no permite tener una flama homogénea para quemar el combustible. (MAVDT, 2011). • Quemadores con configuración tangencial: En este tipo de configuración los quemadores se encuentran situados en las esquinar de cada pared y a diferentes niveles en el hogar. La llama dirigida tangencialmente forma un círculo imaginario en el centro del hogar, una zona de gran turbulencia y generando una flama más homogénea que da una mayor estabilidad de combustión y previene altas temperaturas, disminuyendo la formación de NO_x (MAVDT, 2011).

Durante la combustión de combustóleo se emiten a la atmósfera distintos contaminantes entre los que se encuentran contaminantes criterio y contaminantes peligrosos, tanto orgánicos como inorgánicos. Los principales contaminantes emitidos durante este proceso se observan en la Tabla 8 (US-EPA, 2005)

Tabla 8. Emisiones del Combustóleo (EPA AP-42, 2005)

CONTAMINANTES CRITERIO	COMPUESTOS ORGÁNICOS	METALES
	Benzeno	Antimonio
SO ₂	Etilbenzeno	Arsénico
	Formaldehído	Bario
	o-xileno	Cromo
NO _x	Acenafpentano	Cromo VI
	Acenafpentileno	Cobalto
	Antraceno	Cobre
СО	Benzofluoranteno	Fluoridio
	Benzoantraceno	Plomo
	Benzioiryleno	Manganeso
Partículas	Chryseno	Mercurio
	Dibenzoantraceno	Molibdeno
	Fluoranteno	Nickel
cov	Fluoreno	Fosforo
	Indo(1,2,3-cd)pyreno	Selenio
	Fenantreno	
СОТ	Pireno	
	Octacloro Dibenzo di oxina	ZINC

5.3. "Caso A"

A marzo del 2003, la capacidad energética instalada en México era de 40,534 MW en todo el país, de dicha capacidad el 64.83% era producido por centrales termoeléctricas que funcionan a base de combustibles fósiles. Conforme a la tendencia de las emisiones nacionales presentadas por la Secretaría de Energía, el sector eléctrico aporta aproximadamente el 68% de las emisiones de SO₂, el 24% de las emisiones de partículas primarias y el 20% de las emisiones de NOx (SENER, 2001).

Los contaminantes provenientes de las plantas generadoras de energía en México, representan un riesgo potencial a la salud de la población, debido a la liberación de contaminantes atmosféricos producto del consumo de hidrocarburos pesados con alto contenido de azufre. El caso de estudio A consume anualmente alrededor de 3.7 millones de m³ de combustóleo y emite a la atmósfera alrededor de 257, 000 megagramos/año de SO₂ y 22,000 megagramos/año de NO_x. (INE-SEMARNAT 2006)

Este complejo termoeléctrico es la de mayor capacidad en su tipo en el país y cuenta con 6 unidades generadoras de vapor, con dos quemadores frontales y cuatro quemadores tangenciales, con una capacidad instalada total de 2,100 MW. Hasta este momento esta central termoeléctrica no cuenta con ningún tipo de sistema de control de emisiones atmosféricas. Desde que inició su operación en 1991.

5.4. "Caso B"

Esta Central termoeléctrica tiene una capacidad de generación de 117 MW, con tres unidades generadoras, quemadores frontales en todas sus unidades y hasta el momento sin ningún sistema de control de emisiones atmosféricas. Comenzó a operar en febrero de 1963.

Características generales del proceso para ambas plantas

Existen dos principales categorías de combustibles para ser quemados en fuentes de combustión: el diesel y combustóleo. Estos combustible se distinguen por el número de grado, en el diesel se encuentra el No.1 y No. 2; el No. 5 y el No. 6 pertenecen al combustóleo; y el No. 4 es una mezcla de diesel y de combustóleo (EPA, AP-42, 2005). Dadas las características del combustóleo producido en México, el fuel oil No. 6 es el equivalente a éste. (SEMARNAT, 2001). Las emisiones provenientes de la combustión del combustóleo dependen: del grado y la composición del combustible, tipo y tamaño de quemador, las prácticas de quemado, y el nivel de mantenimiento del equipo.

Capítulo VI. METODOLOGÍA

En el presente capítulo se expone la metodología aplicada para obtener las emisiones correspondientes a SO₂, y NO_x. Para fines de este documento se utilizó información contenida en el INEM 2005 y datos divulgados por la Secretaría de Energía (SENER), fuentes de acceso público, así como la información otorgada por CFE. Se obtuvo principalmente la capacidad de generación instalada de las plantas termoeléctricas, información detallada sobre los tipos de caldera, tipo y consumo de combustible utilizado, así como contenido de azufre en el combustible.

A la información encontrada se le aplicaron factores de emisión normalizados con datos de consumo de combustible y generación de energía correspondientes al año 2011.

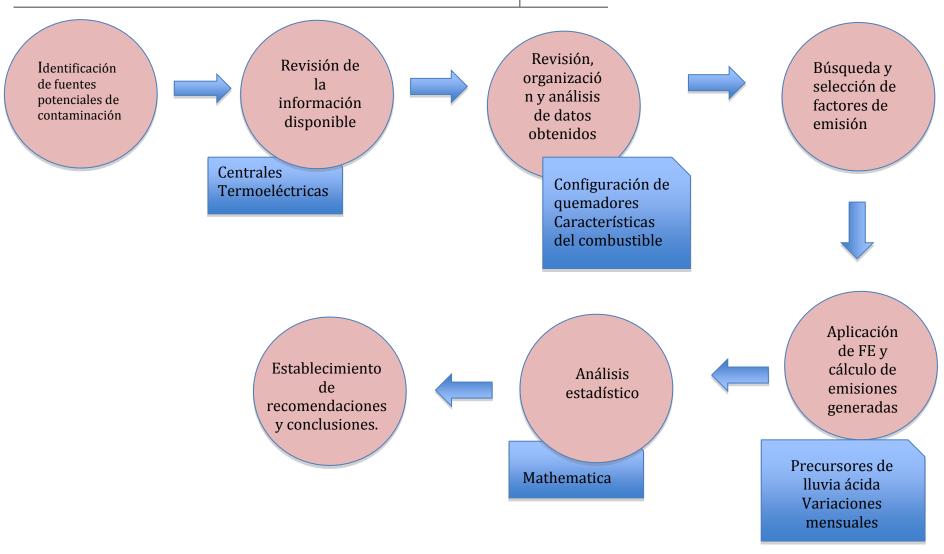
Para la selección de los factores de emisión así como su aplicación y cálculo de las emisiones se tomó en cuenta parte de la información contenida en el documento titulado "Emission Factor Documentation for AP-42 Section Technology Transfer Network Clearinghouse for Inventories and Emissions Factor" por la US-EPA 2012 sección que incluye los factores de emisión existentes así como las especificaciones para cada uno de ellos y su correcta aplicación. Esta compilación contiene factores de emisión para más de 200 categorías de fuentes de contaminación de aire, donde una categoría corresponde a un sector específico de la industria o grupo de emisiones de fuentes similares. Los factores de emisión se han desarrollado y compilado a partir de datos de la prueba de origen, estudios de balance de materia y estimaciones.

Por otro lado de manera más particular se accedió a WebFire (Información sobre el factor de recuperación del sistema) base de datos que contiene factores de emisión recomendados, factores que fueron desarrollados a partir estudios de balances de materias y estimaciones ingenieriles. (Metal Emission from Combustion Processes. ChunYiWu, 2012)

El combustible utilizado en ambas centrales termoeléctricas es el combustóleo, por lo que para el cálculo de las emisiones de SO₂ fue necesario considerar también el contenido de azufre en el combustible. Así mismo, es

importante identificar, para las emisiones de NO_x , los tipos de quemadores con los que cuenta la central.

En la figura 12 se describe de manera general y breve la metodología que se utilizó para el cálculo de las emisiones presentadas en este trabajo.



Estimación de emisiones atmosféricas por contaminante

Las emisiones de NO_x son función del tipo de combustible y la temperatura de combustión. En general las instalaciones más grandes tienen factores de emisión mayores porque operan a temperaturas más elevadas. Además, la configuración del equipo afecta significativamente la formación de óxidos de nitrógeno. Por consiguiente es esencial contar con la información sobre los equipos con los que cuenta cada unidad. En la tabla 9 se indican los factores de emisión usados según el tipo de combustión y la configuración de los quemadores.

Tabla 9. Información general de los factores de emisión utilizados para el cálculo de emisiones de NOx correspondientes a equipos de configuración frontal y tangencial (US-EPA, 2012)

	Configuración frontal	Configuración tangencial
SCC	10100401	10100404
Nivel 1	Combustión externa	Combustión externa
Nivel 2	Generación eléctrica	Generación eléctrica
Nivel 3	Combustóleo	Combustóleo
Nivel 4	Quemador normal	Quemador tangencial
Factor de emisión	4.7 000E1 Lb/1000 Gal	3.2000E1 Lb/1000 Gal
Calidad	А	А

Las emisiones de óxidos de azufre no sólo dependen del tipo y consumo de combustible. En el caso del bióxido de azufre, su emisión es proporcional al contenido de azufre en el combustible. Para la estimación de emisiones en el presente estudio se utilizó el contenido de azufre promedio reportado por SENER de 4.0% (Vijay, 2004). A continuación se muestran los factores de emisión usados según el tipo de combustión y la configuración de los quemadores.

Tabla 10. Información general de los factores de emisión utilizados para el cálculo de emisiones de SO₂ correspondientes a equipos de configuración frontal y tangencial (US-EPA, 2012)

	Configuración frontal	Configuración tangencial
SCC	10100401	10100404
Nivel 1	Combustión externa	Combustión externa
Nivel 2	Generación eléctrica	Generación eléctrica
Nivel 3	Combustóleo	Combustóleo
Nivel 4	Quemador normal	Quemador tangencial
Factor de emisión	1.57E2 (S) Lb/1000 Gal	1.57E2 (S) Lb/1000 Gal
Calidad	A	A

En el Anexo A se muestra el análisis dimensional de los cálculos realizados para la estimación de emisiones de contaminantes.

Incertidumbre en los Factores de Emisión

En general son dos los factores involucrados en la incertidumbre de los FE, *la cantidad y la calidad* de los datos obtenidos de pruebas realizadas a las distintas fuentes de emisión.

La US-EPA ha reconocido lo siguiente como factores que añaden incertidumbre a los factores de emisión:

- Los factores de emisión representan una muestra limitada de las unidades operativas dentro de cualquier categoría de fuente.
- Representan intervalos limitados de las condiciones de operación del proceso.
- Representan sólo unas pocas horas de tiempo de proceso por prueba de funcionamiento.
- Se basa en un número limitado de pruebas de emisiones.

Es por ello que cuando se da a conocer el resultado de la medición de cierta cantidad es indispensable dar una indicación cuantitativa de la calidad del resultado, con el fin de tener una idea de la confiabilidad de dichos datos.

En este caso dado el origen de los datos con los que se cuenta se realizó una evaluación Tipo A de la incertidumbre estándar, el cual es "un método de evaluación de la incertidumbre por medio del análisis estadístico de una serie de observaciones" (Miranda, 2002) aplicando la siguiente fórmula:

$$U(X_i) = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{n} (X_i - X)^2}{n(n-1)}}$$

Dónde:

U: Corresponde a la evaluación de tipo A de la incertidumbre estándar.

X_i: Corresponde al valor de emisiones calculado utilizando los FE.

 \bar{X} : Corresponde al promedio de las emisiones calculadas.

N: Al número de determinaciones.

Capítulo VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

"Caso A"

Las emisiones de contaminantes atmosféricos fueron calculadas teniendo en cuenta los consumos mensuales de combustible en cada una de las unidades generadoras de la planta de energía, después de la aplicación de los factores de emisión correspondientes a SO₂ y NO_x.

Para el SO_2 fue necesario además del consumo conocer el porcentaje de azufre contenido en el combustóleo. Estas características se obtuvieron para cada una de las seis unidades de generación. Cabe mencionar que dos unidades cuentan con quemadores frontales y cuatro con quemadores tangenciales, característica de gran importancia para el cálculo de emisiones de NO_x .

En el caso de estudio del presente proyecto se parte de la siguiente información:

"En 2011 la capacidad instalada nacional se ubicó en 61,568 MW. De dicha capacidad 52,512 MW corresponden al servicio público, que incluyen 11,907 MW correspondientes a productores independientes de electricidad y 9,056 MW al sector privado. En particular, la capacidad instalada de las centrales del servicio público con tecnologías de fuentes no fósiles participó con 26.4% y las centrales con fuentes fósiles aportaron 73.6%". (SENER, 2012).

Utilizando los datos anteriores y calculando el consumo anual de la Central Termoeléctrica para el año 2011 se obtiene un valor **1, 229,438 m³**. El procedimiento de cálculo se cita en el Anexo A.

En la figura 13 se muestran las emisiones de SO₂ y NO_x determinadas para los meses con los que se cuenta con información de consumo, para posteriormente mostrar las gráficas correspondientes a cada unidad generadora, con base en el algoritmo de cálculo del Anexo A.

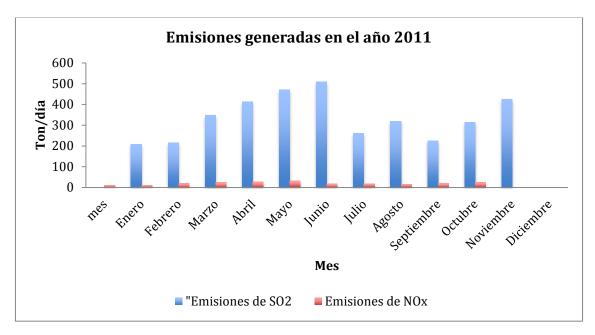


Figura 13. Emisiones calculadas de SO₂ y NOx para el Caso A en el año 2011.

En la figura 13 es posible observar que los meses de Abril, Mayo y Junio fueron en los que se presentaron las emisiones mayores comparado con los meses restantes. Esto puede deberse a que durante dichos meses los requerimientos de energía fueron mayores.

La planta trabajó todos los meses del año, sin embargo no fue así con las seis unidades generadoras. Esto es un aspecto importante para la correcta evaluación de las emisiones totales. Se presentan las gráficas correspondientes a cada una de las unidades generadoras partiendo de información proporcionada por CFE en lo referente al consumo de combustible durante el año 2011.

Para el caso de la unidad 1 se observa en la figura 14 que las emisiones fueron prácticamente constantes durante el año tanto para SO_2 como para NO_x , excepto por el mes de Enero donde dicha unidad no estuvo en funcionamiento y los meses de Julio y Agosto que las emisiones fueron mínimas comparadas con los meses restantes. Un aspecto a resaltar es que en los meses donde la temperatura disminuye o existen lluvias implican un aumento en el combustible utilizado por lo que las emisiones son mayores.

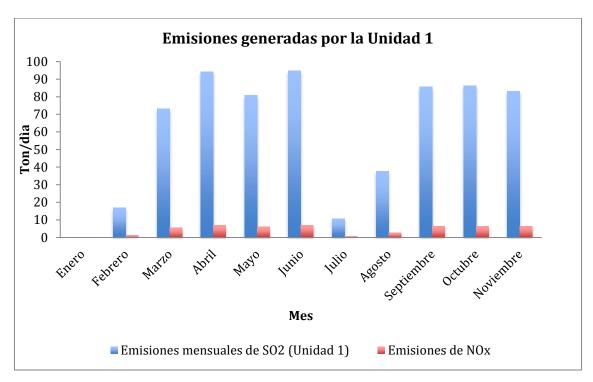


Figura 14. Emisiones mensuales de SO₂ y NOx para la Unidad 1 del Caso A en 2011.

En la figura 15 se muestra que la Unidad 2 presentó mucha menos actividad que la observada en la Unidad 1, siendo los meses de Junio y Julio en los que se emitieron la mayor cantidad tanto de SO₂ como de NO_x. Por su parte los últimos meses del año las emisiones fueron prácticamente constantes, lo que indica que la cantidad de combustóleo utilizado fue muy similar en esta unidad durante la mitad del año, salvo por los meses de Enero y Febrero en los que no hubo actividad.

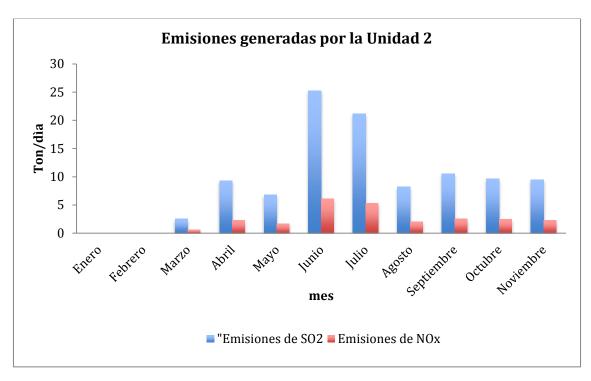


Figura 15. Emisiones mensuales de SO₂ y NOx para la Unidad 2 del Caso A en 2011.

Los resultados de la Figura 16 para la Unidad 3 presentan una gran actividad para la primera mitad del año con emisiones similares para los meses de Abril a Junio y disminuye drásticamente para finales del año. Se puede observar también que durante el verano las emisiones son un tanto superiores, aspecto lógico dado que durante estos meses las temperaturas en el ambiente aumentan de manera considerable, por lo tanto el uso de aire acondicionado por ejemplo, también aumenta generando un mayor consumo de energía.

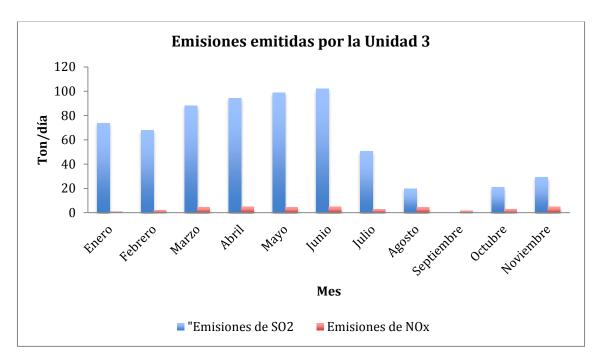


Figura 16. Emisiones mensuales de SO₂ y NOx para la Unidad 3 del Caso A en 2011.

La figura 17 muestra que la Unidad 4 presentó la menor emisión de contaminantes en los meses de Enero, Febrero, Septiembre y Octubre.

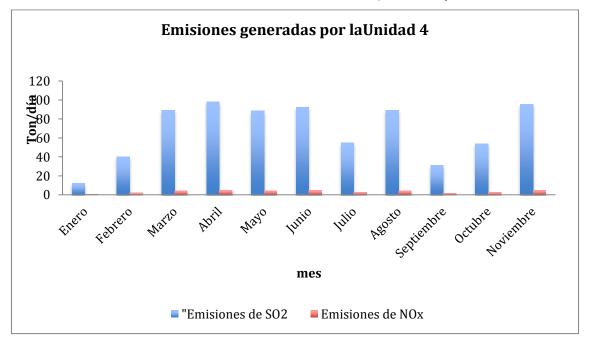


Figura 17. Emisiones mensuales de SO₂ y NO_x para la Unidad 4 del Caso A en 2011.

La figura 18 indica que la Unidad 5 funcionó todo el año a excepción de Marzo donde hubo nula actividad, por su parte los meses de Febrero y Abril la actividad fue mínima comparada con el resto del año. Esta Unidad emitió cantidades muy similares de ambos precursores sin contar al mes de Julio y Septiembre, esto revela un funcionamiento hasta cierto punto constante para esta unidad.

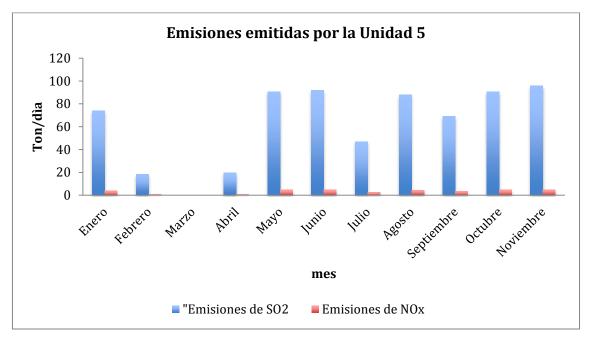


Figura 18. Emisiones mensuales de SO₂ y NOx para la Unidad 5 del Caso A en 2011.

Finalmente la figura 19 señala que la última unidad funcionó durante todo el año y por lo tanto aportó de manera más considerable a la emisión de contaminantes comparada con lo obtenido en las cinco unidades restantes. Se puede observar que los meses con la menor emisión corresponden a Septiembre y Octubre, por lo demás al igual que en algunos casos anteriores no se observa gran diferencia en lo emitido y por ende en el combustible utilizado.

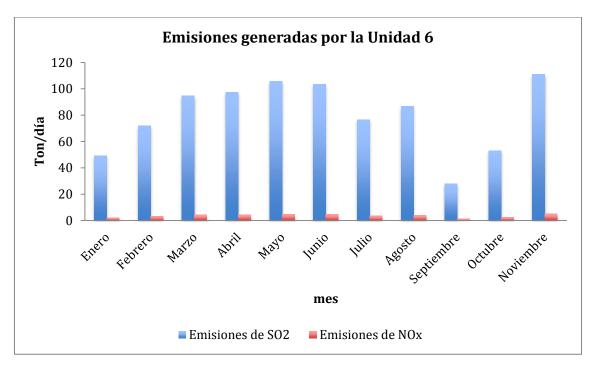


Figura 19. Emisiones mensuales de SO₂ para la Unidad 6 "Caso A" en 2011.

Es evidente las diferencias en el uso dado a cada unidad, éstas pueden explicarse por diferentes factores entre los que resaltan, la eficiencia por parte de los quemadores de cada unidad, la vida de uso que han tenido los mismos, es decir que a medida que un equipo sea más antiguo disminuye su eficiencia y por otro lado el tipo de quemador con el que cuente la unidad. Es bien sabido que los quemadores de tipo tangencial ofrecen mayor eficacia en el proceso, además de menores emisiones de NOx comparado con los quemadores normales o también llamados frontales. En el caso de este sitio de estudio, las unidades uno y dos cuentan con quemadores de tipo frontal y las restantes con quemadores tangenciales, por lo que se esperaría un mayor uso de estos tres últimos. Sin embargo como se mencionó anteriormente la decisión también depende del grado de obsolescencia de los equipos y obviamente de la organización interna además de las necesidades que tenga la planta.

Determinación de Incertidumbre

Cuando se llevan a cabo ciertas mediciones es indispensable tomar en cuenta la incertidumbre de las mismas con la finalidad de dejar en claro la calidad y

confiabilidad de los datos. Se realizó una evaluación tipo A de la incertidumbre estándar dado el origen de los datos obteniendo lo siguiente.

Tabla 11. Evaluación tipo A de la incertidumbre estándar correspondiente a cada una de las unidades generadoras del caso A para SO_2 y NOx utilizando los valores correspondientes a los 11 meses de estudio, en el cual el número anterior al símbolo \pm corresponde a la media aritmética y el valor que sigue a \pm es el valor de la incertidumbre.

	SO ₂	NOx
Unidad	Ton/día	Ton/día
1	60.51 ± 11.09	4.54 ± 0.83
2	9.35 ± 2.37	2.33 ± 0.59
3	54.7 ± 10.23	2.79 ± 0.52
4	69.13 ± 9.23	3.52 ± 0.47
5	63.19 ± 10.66	3.22 ± 0.54
6	73.63 ± 7.49	3.75 ± 0.38

Tabla 12. Evaluación tipo A de la incertidumbre estándar correspondiente a cada una de las unidades generadoras del caso A para SO_2 y NOx utilizando únicamente los meses de operación, en el cual el número anterior al símbolo \pm corresponde a la media aritmética y el valor que sigue a \pm es el valor de la incertidumbre.

	SO ₂	NOx
Unidad	Ton/día	Ton/día
1	66.56 ± 11.25	5.00 ± 0.84
2	11.43 ± 2.46	2.85 ± 0.61
3	60.23 ± 10.38	3.06 ± 0.52
4	69.13 ± 9.23	3.52 ± 0.47
5	69.51 ± 10.84	3.54 ± 0.55
6	73.63 ± 7.49	3.75 ± 0.38

"Caso B"

Utilizando los datos presentados para el Caso A y con el conocimiento de que el Caso B tiene una capacidad instalada mucho menor se realizaron los cálculos pertinentes, los cuales arrojaron que para esta central termoeléctrica el consumo anual de combustible durante el año 2011 fue de **68,500 m**^{3.} . Así mismo, el algoritmo de cálculo se encuentra en el anexo A.

Partiendo de los datos otorgados por CFE se realizaron los cálculos y gráficas correspondientes a este caso de estudio, las cuales muestran las emisiones mensuales calculadas.

La figura 20 pone de manifiesto la actividad de la Central termoeléctrica "Caso B" durante el año 2011. Se observa que en este caso la actividad es menor comparada con el "Caso A" ya que su funcionamiento abarcó únicamente hasta el mes de Agosto. Además de que esta planta cuenta únicamente con 3 unidades de generación.

Particularmente se puede decir que los meses con las emisiones mayores corresponde a Mayo, Junio y Julio para ambos contaminantes.

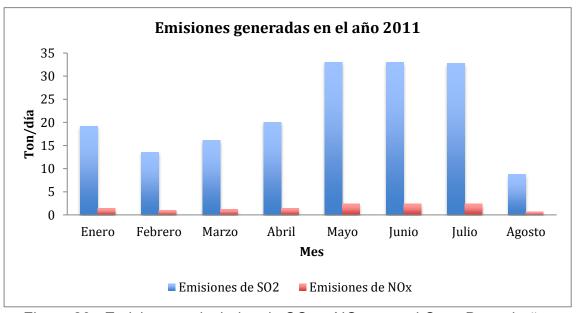


Figura 20. Emisiones calculadas de SO₂ y NOx para el Caso B en el año 2011.

Se presentan los resultados obtenidos para cada contaminante por cada una de las unidades generadoras.

Durante el periodo de estudio la figura 21 señala que la Unidad 1 presentó en los meses de mayo, junio y julio mayor actividad.

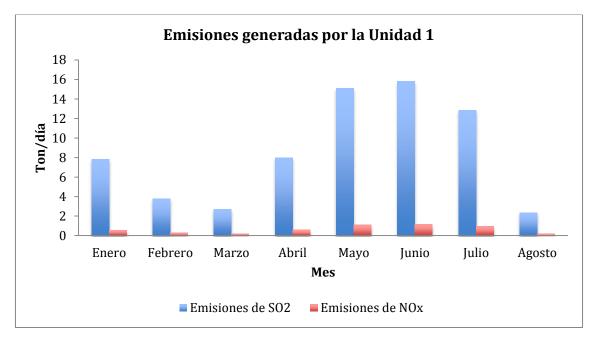


Figura 21. Emisiones mensuales de SO₂ y NOx para la Unidad 1 del Caso B en 2011.

En la figura 22 se observan las emisiones correspondientes a la Unidad 2. Dicha unidad presento muy poca actividad por lo que es posible decirse que es la que menos emisiones aportó.

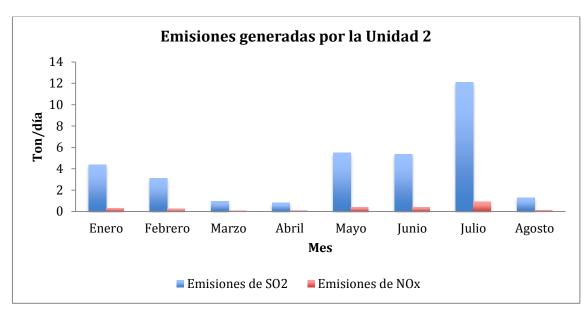


Figura 22. Emisiones mensuales de SO₂ y NOx para la Unidad 2 del Caso B en 2011.

Finalmente la figura 23 muestra la Unidad 3 la cual al comparada con las dos unidades restantes presentó una mayor actividad durante los 8 meses de trabajo, por otro lado se observa que los meses de marzo a junio además de ser aquellas con más emisiones las mismas se mantuvieron prácticamente constantes.

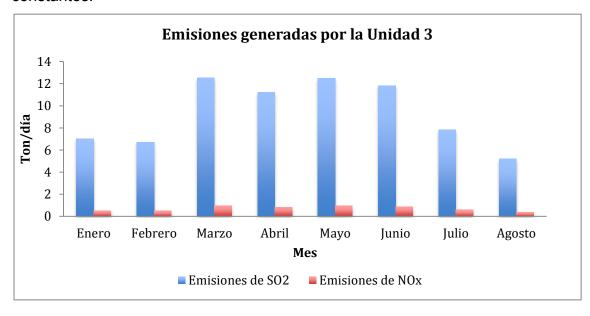


Figura 23. Emisiones mensuales de SO₂ y NOx para la Unidad 3 del Caso B en 2011.

La operación de las unidades de generación puede presentar diferencias en uso por diferentes factores tales como la eficiencia de los equipos, los requerimientos de energía etc.

De igual manera se calculó la incertidumbre generada para la estimación de emisiones del caso B. A continuación se muestran los resultados.

Tabla 13. Evaluación tipo A de la incertidumbre estándar correspondiente a cada una de las unidades generadoras del caso B para SO_2 y NOx utilizando los valores correspondientes a los 11 meses de estudio, en el cual el número que sigue al símbolo \pm es el valor de la incertidumbre.

	SO ₂	NOx
Unidad	Ton/día	Ton/día
1	6.16 ± 1.81	0.46 ± 0.13
2	3.01 ± 1.08	0.22 ± 0.08
3	6.93 ± 1.53	0.51 ± 0.11

Tabla 14. Evaluación tipo A de la incertidumbre estándar correspondiente a cada una de las unidades generadoras del caso B para SO₂ y NOx utilizando únicamente los meses de operación, en el cual el número que sigue al símbolo ± es el valor de la incertidumbre.

	SO ₂	NOx
Unidad	Ton/día	Ton/día
1	8.47 ± 1.95	0.63 ± 0.14
2	4.15 ± 1.14	0.31 ± 0.09
3	9.53 ± 1.74	0.71 ± 0.13

Variaciones Temporales

"Tener el conocimiento de la variación precisa, exacta y temporal de las emisiones a la atmósfera de una industria en particular, es de gran importancia para la elaboración de inventarios de emisiones y la aplicación de modelos de dispersión" (INE, 2003) Esta estimación debe ser basada en la mejor información existente sobre la industria, en particular con el fin de asegurar una incertidumbre lo más baja posible. En el caso de plantas termoeléctricas es necesario considerar las características del combustible, el tiempo de consumo, la existencia de métodos de control y el uso de correctos factores de emisión.

De manera más puntual la importancia en el seguimiento y sobre todo una estimación correcta radica en que basados en los datos obtenidos se busca el cumplimiento de diferentes propósitos, tal como el desarrollo de estrategias de control o la evaluación del impacto en la calidad del aire así como su tendencia.

En 2011 se llevó a cabo un estudio (figura 24 y 25) con la finalidad de demostrar la importancia de considerar las variaciones de consumo de combustible en una central termoeléctrica y las diferencias que existen de no ser consideradas.

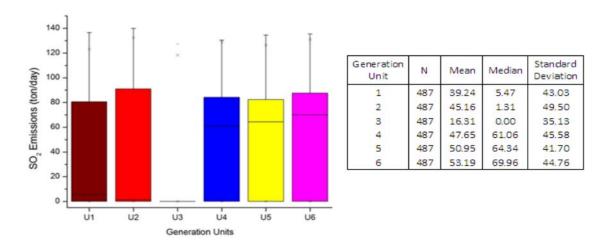


Figura 24. Diagrama de cajas considerando las emisiones de los 487 días de estudio. (Bravo *et al.* 2011)

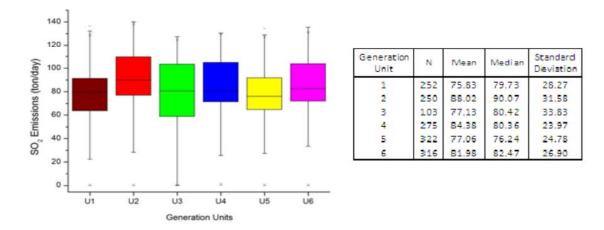


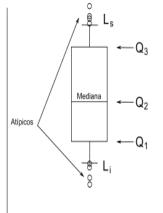
Figura 25. Diagrama de cajas considerando las emisiones durante los días que trabajaron las unidades generadoras. (Bravo *et al.* 2011)

La figura 24 muestra el diagrama de cajas y análisis estadísticos (mediana, media y desviación estándar) considerando las emisiones durante 487 días de estudio, sin embargo esta cifra no es del todo correcta ya que se considera que las unidades de generación están operando continuamente con la misma carga durante todos los días del periodo de estudio. Por otro lado en la figura 25 se muestra el diagrama obtenido utilizando la información disponible y por ende tomando en cuenta las emisiones correspondientes únicamente a los días hábiles de cada unidad.

Análisis estadístico

Se muestra el esquema de un diagrama de caja en el cual se indican las características principales que lo conforman, información que es necesaria para

el análisis estadístico.



L_s(límite superior): llustra el comportamiento de eventos extraordinarios de contaminación.

Q₃ (tercer cuartil): Concentración debajo de la cual se encuentra el 75% de los registros. Caracteriza el comportamiento de concentraciones altas de un contaminante, evita la presencia de eventos extraordinarios de contaminación.

Q₂ (mediana): Concentración que divide en dos partes iguales al total de los registros. Caracteriza el comportamiento de concentraciones típicas, tiene mayor sensibilidad a posible aumento. También se le denomina mediana.

Q₁ (**primer cuartil**): Concentraciones debajo de las cuales se encuentra el 25% de los registros. Caracterizan el comportamiento de concentraciones bajas y son sensibles ante un posible aumento.

L_i (**límite inferior**): Concentración mínima registrada.

Rango intercurtil: Caracteriza la variación de concentraciones típicas, evita la influencia del 25% de las concentraciones más altas y del 25% de las concentraciones más bajas de un conjunto de datos

Valores atípicos: Son las emisiones que están apartadas del diagrama de cajas. Pueden representar emisiones extremas o en el caso de la tabulación manual, errores de medición. Se colocan en la gráfica como círculos (^O). Este diagrama aplica para cada una de las Centrales Termoeléctricas.

"Caso A"

La central termoeléctrica trabajó durante todo el año, pero no así las seis unidades generadoras. Este es un aspecto importante para evaluar las emisiones totales. Las figuras 26 y 28 muestran el diagrama de cajas y las tablas 15 y 17 datos estadísticos (mediana, media y desviación estándar) obtenidos considerando la información de las emisiones de NO_x y SO₂ disponibles durante todos los meses del año.

Para la elaboración de estas figuras se tiene en cuenta que todas las unidades generadoras están operando continuamente y con la misma carga durante todos los meses que duró el estudio. Esta consideración no es del todo correcta y no tendría solución si el consumo y la carga de cada una de las unidades generadoras no se conocieran. Por su parte las figuras 27 y 29 y las

tablas 16 y 18 arrojan información sobre las emisiones disponibles considerando solamente los meses hábiles de cada unidad generadora.

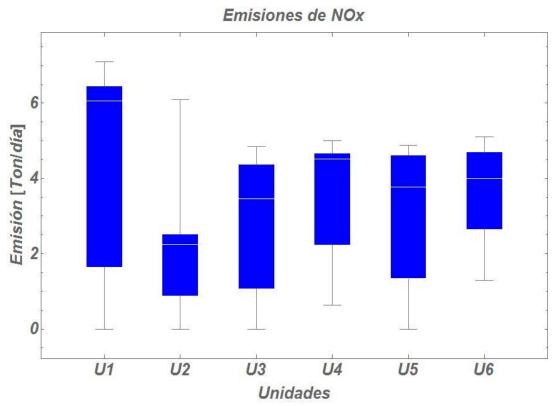


Figura 26. Diagrama de caja que representa las emisiones mensuales de óxidos de nitrógeno (NO_x) emitidas por el Caso A en el año 2011, considerando todos los meses del año.

Tabla 15. Mediana, media y desviación estándar obtenidas para NO_x considerando todos los meses del año del caso A.

Unidad generadora	N	mediana	media	Desviación estándar
1	11	6.05	4.55	2.64
2	11	2.33	2.34	1.88
3	11	3.46	2.79	1.65
4	11	4.51	3.52	1.49
5	11	3.77	3.22	1.72
6	11	4.00	3.75	1.21

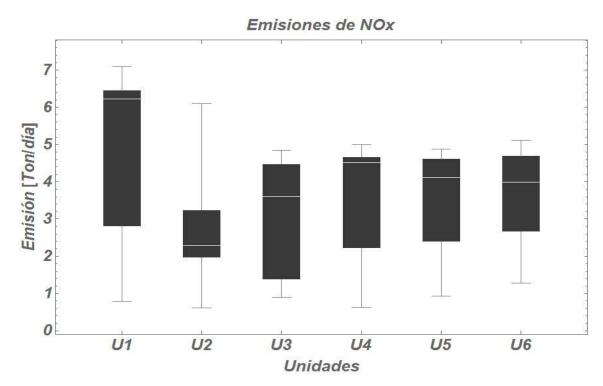


Figura 27. Diagrama de caja que representa las emisiones mensuales de óxidos de nitrógeno (NO_x) emitidas por el Caso A en el año 2011, considerando únicamente los meses de operación.

Tabla 16. Mediana, media y desviación estándar obtenidas para NO_x considerando únicamente los meses de operación del caso A.

Unidad generadora	N	mediana	media	Desviación estándar
1	10	6.23	4.98	2.29
2	9	2.29	2.81	1.65
3	10	3.61	3.07	1.46
4	11	4.51	3.45	1.47
5	10	4.12	3.49	1.44
6	11	4.00	3.67	1.18

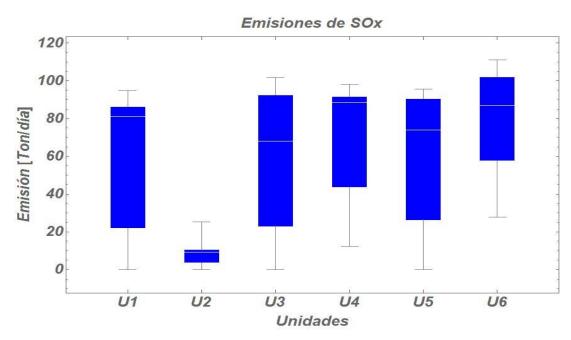


Figura 28. Diagrama de caja que representa las emisiones mensuales de dióxido de azufre (SO₂) emitidas por el Caso A en el año 2011, considerando todos los meses del año.

Tabla 17. Mediana, media y desviación estándar obtenidas para SO₂ considerando todos los meses del año del caso A.

Unidad generadora	N	mediana	media	Desviación estándar
1	11	80.86	60.51	35.07
2	11	9.31	9.35	7.53
3	11	67.92	54.75	32.36
4	11	88.53	69.13	29.21
5	11	73.95	63.20	33.72
6	11	78.40	73.64	23.69

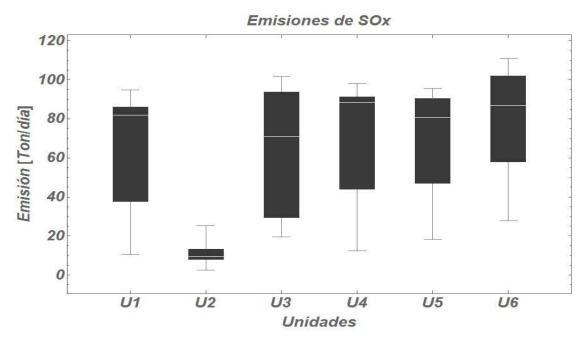


Figura 29. Diagrama de caja que representa las emisiones mensuales de dióxido de azufre (SO₂) emitidas por el Caso A en el año 2011, considerando únicamente los meses de operación.

Tabla 18. Mediana, media y desviación estándar obtenidas para SO₂ considerando únicamente los meses de operación del caso A.

Unidad generadora	N	mediana	media	Desviación estándar
1	10	81.98	66.28	30.46
2	9	9.46	11.44	6.73
3	10	70.85	64.42	30.70
4	11	88.53	67.78	28.83
5	10	80.88	68.40	28.35
6	11	86.80	79.80	25.61

CT "Caso B"

La central termoeléctrica trabajó durante todo el año, pero no así sus tres unidades generadoras.

Las figuras 30 y 32 muestran el diagrama de cajas y las tablas 19 y 21 datos estadísticos (mediana, media y desviación estándar) obtenidos considerando la información de las emisiones de NO_x y SO₂ disponibles durante todos los meses del año.

Por su parte las figuras 31 y 33 y las tablas 20 y 22 arrojan información sobre las emisiones disponibles considerando solamente los días hábiles de cada unidad generadora.

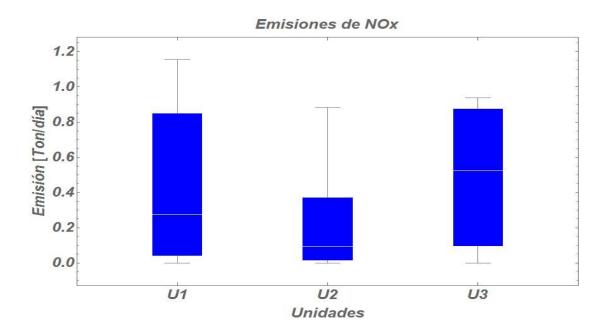


Figura 30. Diagrama de caja que representa las emisiones mensuales de óxidos de nitrógeno (NO_x) emitidas por el Caso B en el año 2011, considerando todos los meses del año.

Tabla 19. Mediana, media y desviación estándar obtenidas para NO_x considerando todos los meses del año del caso B.

Unidad generadora	N	mediana	media	Desviación estándar
1	11	0.30	0.46	0.43
2	11	0.09	0.23	0.26
3	11	0.56	0.52	0.36

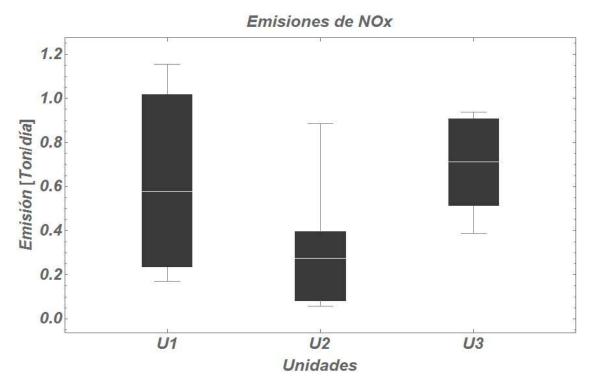


Figura 31. Diagrama de caja que representa las emisiones mensuales de óxidos de nitrógeno (NO_x) emitidas por el Caso B en el año 2011, considerando únicamente los meses de operación.

Tabla 20. Mediana, media y desviación estándar obtenidas para NO_x considerando únicamente los meses de operación.

Unidad generadora	N	mediana	media	Desviación estándar
1	8	0.58	0.62	0.37
2	8	0.27	0.31	0.25
3	8	0.71	0.70	0.21

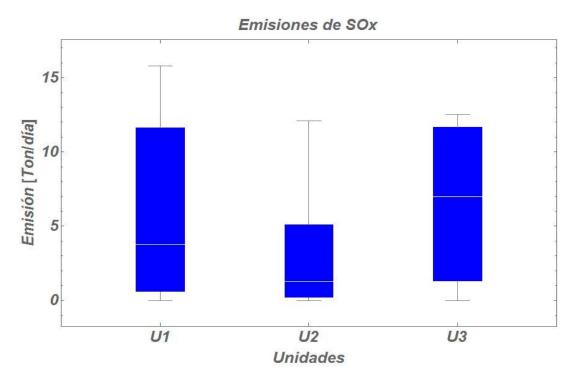


Figura 32. Diagrama de caja que representa las emisiones mensuales de dióxido de azufre (SO₂) emitidas por el Caso B en el año 2011, considerando todos los meses del año.

Tabla 21. Mediana, media y desviación estándar obtenidas para SO₂ considerando todos los meses del año del caso B.

Unidad generadora	N	mediana	media	Desviación estándar
1	11	4.06	6.16	5.73
2	11	1.26	3.02	3.44
3	11	7.43	6.93	4.86

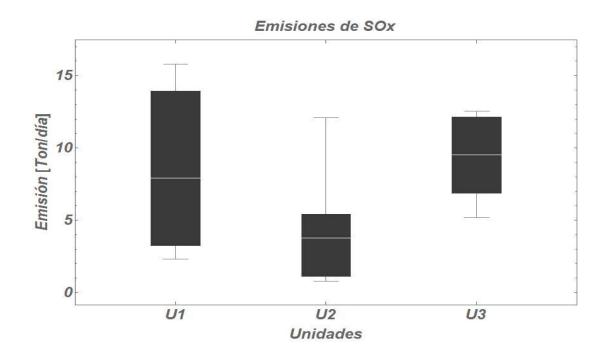


Figura 33. Diagrama de caja que representa las emisiones mensuales de dióxido de azufre (SO₂) emitidas por el Caso B en el año 2011, considerando únicamente los meses de operación.

Tabla 22. Mediana, media y desviación estándar obtenidas para SO₂ considerando únicamente los meses de operación.

Unidad generadora	N	mediana	media	Desviación estándar
1	8	7.91	8.54	5.13
2	8	3.76	4.19	3.49
3	8	9.52	9.35	2.78

Si bien es cierto que el uso de factores de emisión no es necesariamente la mejor manera para calcular emisiones dadas la falta de mediciones continuas de emisiones o de mediciones frecuentes en las chimeneas, este método se convierte en el más viable. Se considera que los factores de emisión arrojan datos de buena calidad, pero no hay que olvidar ciertas implicaciones y suposiciones que afectan la precisión en el uso de los mismos. Ejemplo de ello es la dependencia por parte de las emisiones de NO_x con el tipo de calderas o el porcentaje de azufre exacto para lo referente a las emisiones de SO₂ donde

queda expuesto que de no tenerse el acceso la información y que ésta sea confiable la repercusión sería negativa.

De acuerdo a lo dicho anteriormente sobre la importancia de tener una información confiable en cuanto a emisiones se trata y aunado a la dificultad para obtener información precisa sobre consumos por parte de las Centrales Termoeléctricas se recomienda generar una base de datos similar a lo encontrado en el sitio US. Energy Information Administration (EIA) website, ya que ello serviría como base para la toma de decisiones tales como: la vinculación entre las proyecciones sobre las demandas de energía con las tendencias de las emisiones de contaminantes a la atmósfera o ayudar a las plantas de generación de energía a formular estrategias de reducción de emisiones.

Capítulo VIII. ACCIONES REALIZADAS PARA LA PREVENCIÓN, MINIMIZACIÓN Y CONTROL DE EMISIONES.

Existen programas destinados al mejoramiento de la calidad del aire, tal es el caso de los programas conocidos como ProAire, sin embargo dicho programa no ha llegado al estado de Veracruz, es por ello que el hecho de tener sitios de muestreo significan un gran avance en lo que al estudio del problema de lluvia ácida se refiere. Por otro lado y dado que en el estado se localizan fuentes importantes de emisión tanto de óxidos de azufre como óxidos de nitrógeno se propone dentro de las medidas aplicables a las Centrales termoeléctricas y evaluando la factibilidad económica, técnica y ambiental lo siguiente:

- Cambio de combustible: Consiste en cambiar el combustible utilizado por uno que genere menos contaminantes, por ejemplo gas natural, lo cual tendría como consecuencia una emisión mínima de SO_x, sin embargo esto implicaría un cambio en la configuración de la planta, la cual está diseñada para trabajar con combustóleo.
- Cambio en la composición del combustible: Básicamente se refiere a la disminución del contenido de azufre en el combustóleo, para lo cual es necesario un cambio en el proceso de la planta. Sin embargo es necesario mencionar que el contenido de azufre en el crudo mexicano es alto comparado con otros a nivel a mundial, aunque esto disminuiría la cantidad de SO_x generados.
- Cambio en la configuración de los quemadores: La sustitución de quemadores frontales por quemadores tangenciales significaría una disminución considerable en las emisiones de NOx, ya que estas son dependientes de la temperatura con la que se lleve a cabo el proceso.

Sistemas de control:

<u>Desulfuración de gases de combustión (FGD):</u> Los gases de combustión pueden ser lavados para eliminar los contaminantes gaseosos. FGD es un método sencillo y ampliamente utilizado el cual consiste en la pulverización o la depuración de los gases de combustión con un absorbente químico que elimina gran parte de SO₂ producidos durante el proceso de combustión (Radojevic, 1992). Existen diferentes métodos de desulfuración como son:

- Método FGD lavado húmedo
- Método FGD húmedo-seco
- Método FGD seco

Control de Óxidos de nitrógeno: La reducción de estos óxidos puede lograrse mediante la modificación del quemador de manera que la mezcla de combustible y aire se realice lentamente, reduciendo la intensidad y la temperatura de combustión. Las condiciones pueden modificarse en varias formas, tales como la mejora en el diseño del quemador, recirculación de los gases de combustión, FBC.

- ♣ FBC. El combustible es quemado en una cama perforada que contiene piedra caliza y dolomita. Se sopla aire a la cámara de combustión haciendo que las partículas floten libremente, por lo que la combustión se produce a una temperatura mucho más baja.
- ♣ Reducción catalítica selectiva. se trata de un proceso de desnitrificación de gases de combustión mediante el cual se añade NH₃ al gas de combustión se hace pasar entonces sobre un catalizador de lecho fijo. alrededor del 80-90% de NOx en el gas de combustión puede ser convertido a nitrógeno elemental.
- Reducción catalítica no selectiva.

 Seguimiento en el estudio de deposición ácida aún cuando se hayan tomado las medidas pertinentes, lo cual permitirá observar la eficiencia de las medidas aplicadas.

Con la implementación de las acciones mencionadas anteriormente se busca disminuir la emisión de precursores y por ende su incorporación al medio ambiente.

Capítulo IX. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Las emisiones presentan una variabilidad temporal (mensual) durante el periodo de estudio. Por lo anterior las emisiones no deben considerarse constantes, ya que podríamos incurrir en los siguientes errores:
 - ✓ Sobrestimaciones. Indicarían la necesidad de un equipo de control adecuado que asegure el cumplimiento de las normas de emisión, lo cual conllevaría un impacto económico.
 - ✓ Subestimaciones. Acarrearía un riesgo potencial a la salud de la población expuesta.
- Se observa un valor de las emisiones que abarca un rango mensual desde 0 Ton/día hasta 95 Ton/día de SO₂ por mencionar un ejemplo, esto ponen de manifiesto la variabilidad en el consumo de combustible y uso de las diferentes unidades generadoras.
- Al considerar los consumos reales mensuales y no los totales se observa una disminución en los valores de desviación estándar.
 - Es evidente que la generación termoeléctrica con base en combustibles fósiles seguirá desempeñando un importante papel en el sector eléctrico mexicano, por lo que la elaboración de inventarios de emisiones completos y actualizados deben constituir una herramienta muy importante para el diseño de programas destinados a la reducción de la contaminación atmosférica ocasionadas en este caso por las centrales termoeléctricas ubicadas no sólo en el Estado de Veracruz, sino a lo largo del país.
 - Se reconoce que los inventarios de emisiones se pueden mejorar incorporando información más completa sobre la composición del combustible así como datos más detallados de los equipos y condiciones de operación de una instalación industrial.

- Para conocer las emisiones con mayor precisión y exactitud es necesario ir más allá de las estimaciones realizando un monitoreo en fuente.
- A partir de toda la información recaudada fue posible establecer algunas recomendaciones que promuevan la disminución en la emisión de precursores de lluvia ácida (SO₂ y NO_x) con la finalidad de reducir dicho problema.

Recomendaciones

Para evaluar el impacto potencial que generan las Centrales Termoeléctricas en la calidad del aire no es suficiente el cálculo de las emisiones, es necesario tomar en cuenta aspectos como la meteorología de la región además de la variación temporal de las emisiones.

- Se propone llevar a cabo un estudio más profundo que incluya el mismo análisis pero tomando en cuenta en mayor detalle la cantidad de datos (consumos diarios u horarios), lo cual permitiría observar de manera más clara la variabilidad que presentan las emisiones.
- Llevar a cabo un monitoreo en fuente, dicha actividad llevaría a la determinación real de los niveles de contaminantes para posteriormente realizar una comparación con los lineamientos establecidos en las normas de emisión.
- Se plantea aplicar un modelo de dispersión, ya que esta herramienta permitiría estimar el impacto potencial en la calidad del aire de una o más fuentes de contaminación atmosférica, aunado a un posterior monitoreo de la calidad del aire. Evaluar el cumplimiento a lo establecido en las normas de calidad del aire para los contaminantes de interés, en este caso NO₂ y SO₂.

• Identificación de otras fuentes de precursores de lluvia ácida adicionales a las consideradas en este estudio. Por ejemplo las emisiones potenciales de precursores de lluvia ácida generadas también por la extracción y refinación de petróleo y gas, las emitidas por los 22 ingenios azucareros del estado, los establecimientos dedicados a la manufactura de alimentos y bebidas que suman un total de 64, las fuentes móviles tales como los vehículos pesados a Diesel y los camiones ligeros a gasolina entre otras.

Referencias

Alarcón, A. (2012), "Lluvia ácida en la ZMCM. Análisis y trascendencia." Tesis de maestría, Posgrado de Ingeniería, UNAM, 2011.

Arángez E., Ordoñez J., Serrano J., Aragonés N., Fernández-Patier R., Gandarillas A., Galán I. (1999), "Contaminantes Atmosféricos y su vigilancia", Rev. Esp. Salud Pública.

Babich, H., Davis, D.L., (1980) "Acid precipitation—Part 1—Causes and Consequences", Environment, vol.22, No. 4,. pp. 6-13

Baedecker P A., Pavich M.J., (1990)"Effects of acid deposition on carbonate Stone", NAPAP National Acid Precipitation Assessment Program. Vol. III, terrestrial, materials, health and visibility effects. Acid Deposition: State of Science and Technology. Washington, D.C.

Boletín oficial del estado. Ley 38/1972, de 22 de diciembre de protección del medio ambiente atmosférico BOE 26/12/72)

Bravo A.H. (1987) "La contaminación del aire en México". Colección Medio Ambiente. Fundación Universo Veintiuno. México.

Bravo A.H., Saavedra R.M.I., Sánchez A.P., Sosa E.R., R. Torres J. (1991)."Impact of the acid deposition in the decay of Mexican Mayan monuments (Preliminary study)". Paper 91-143.2. 84th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association. Vancouver, Canadá June. PP. 91-102

Bravo, A.H., M.I. Saavedra, P. Sánchez, R. Torres Y L.M. Granada, (1998). "Identificación del origen genérico de los precursores de la lluvia ácida mediante el análisis comparativo entre los iones contenidos en las muestras de precipitación con iones típicos de agua marina." Anuario Latinoamericano de Educación Química.

Bravo, A.H., M.I. Saavedra, P. Sánchez, R. Torres Y L.M. Granada, (1998). "A preliminary study of the acid rain distribution along the coast of the Gulf of Mexico." Jaina Boletín Informativo, 9(3): 7-8

Bravo, A.H., Soto, R., Sosa E.R., (2003). "Degradación del material pétreo de la zona arqueológica de El Tajín, Veracruz, México, por efecto de la lluvia ácida." Revista de la Sociedad Química de México. Vol. 47, Núm. 4, pp. 328-330. ISSN0583-7693.

Bravo, A.H., Soto, R., Sosa E.R., Sánchez A.P. (2003). "Efecto de la Lluvia ácida en el Material Constituyente de los Monumentos Mayas Mexicanos." Ingeniería, Investigación y Tecnología, Facultad de Ingeniería, UNAM. Vol IV, No. 4 (Octubre-Diciembre). Pp.195-206. ISSN1405-7743.

Bravo A.H., Sosa E.R., Kahl J., (2006). "Acid Deposition Events during the Autumn of 2003 in a research cruise over the Gulf of Mexico". 99th Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association. New Orleans, Lousiana. June.

Bravo A.H., Sosa E.R., Sánchez A.P., (2007). "Deposición ácida y sus efectos en el patrimonio cultural en el Estado de Veracruz". Segundo Foro del Medio Ambiente Atmosférico de Veracruz". USBI. Universidad Veracruzana. Xalapa, Veracruz. Mayo.PP. 1-3

Bravo H., Sosa R., Magaña V., Caetano E., Sánchez P., Jaimes M., Vázquez G., Cureño I., Marín A., Roldán M., Hernández A., Piña V., (2009). *Informe final: Aseguramiento de la calidad de la red de monitoreo atmosférico*

perimetral de la C.T. Pte. Adolfo López Mateos, localizada en Tuxpan, Veracruz y seguimiento a la evaluación del impacto en la calidad del aire por su operación. Sección de Contaminación Ambiental- Centro de Ciencias de la Atmósfera-Universidad Nacional Autónoma de México.

Bravo A.H., Sosa E.R., Cureño G.I.V., Marin H.A., Sánchez A.P., Rosas A.S., González H.P. (2011). "The importance of the pollutant emissions variation for the use in the emission inventories and application on dispersión models in Mexico". 104th Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association. Orlando, Florida, USA. June. PP. 1-6

Canter L., "Acid Rain and Dry Deposition". Lewis Publishers INC. Michigan, USA.

CFE (2005). *Río Tuxpan.* (En línea accesada en marzo del 2012) http://www.semarnat.gob.mx/temas/ordenamientoecologico/Documents/documentos%20tuxpan/pre 1sesionp cfe.pdf.

CFE (2012) "Datos técnicos de las principales centrales de CFE en operación en 2012" (En línea accesada en abril del 2013) http://www.sener.gob.mx/res/PE y DT/ee/Datos Tecnicos de las principales Centrales en Operacion de CFE.pdf

CEC-CCA-CCE (2004). "Emisiones Atmosféricas de las Centrales Eléctricas en América del Norte" Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte. PP. 52-53.

Cureño G.I., Bravo A. H., Sosa E.R. (2012). "The importance of the generation of emission factors for developing countries: Case of Mexico". Journal of Environmental Science and Engineering. 1 (4). 495-502. ISSN2162-5298 (Print), ISSN2162-5301 (Online). International indexation: Chemical Abstracts Service (CAS), EBSCO USA, Chinese Database of CEPS, Cambridge Science Abstracts (CSA), Ulrichs Periodicals Directory, Summon Serials Solutions.

EOLAPAZ (2013). "Ciclo Combinado" (en línea accesada en febrero del 2013) http://eolapaz.com/indi-eco/eco-ciclo-combi-htm

EOLAPAZ 2013 (A). "Esquema de Ciclo Combinado" (en línea accesada en febrero 2013) http://endesaeduca.com/Endesa-educa/recursos-interactivos/producciónde electricidad/lx-las-centrales-termicas-de-ciclo-combinado

Gobierno de Veracruz (2008). Veracruz y la energía. La importancia de su participación en el desarrollo energético del país y en la reforma propuesta para el sector. (En línea accesada en febrero 2012) http://portal.veracruz.gob.mx/pls/portal/docs/PAGE/CGINICIO/CONTRALORIA/ PLANVERACRUZANO/PEMEX 2008 01 1.PDF

INE (1997). "Manuales del Programa de Inventarios de Emisiones de México.

Volumen II- Fundamentos de Inventarios de Emisiones Final. (En línea accesada en mayo de 2012)

http://www.ine.gob.mx/descargas/calaire/inem_vol2.pdf

INE (2003). "Evaluación del impacto de las emisiones de la termoeléctrica de Tuxpan en la calidad del aire de la región, usando el sistema de modelado de dispersión CALMET-CALPUFF". Dirección de Investigación sobre la calidad del aire.

INE (2009). *Inventario de Emisiones.* (En línea accesada en mayo de 2012) http://www.ine.gob.mx/calaire-informacion-basica/551-calaire-inv-emision

Jiménez H., (2001) "La contaminación ambiental en México: Causas, efectos y tecnología apropiada", Limusa. Colegio de Ingenieros Ambientales de México, A.C. Instituto de Ingeniería de la UNAM y FEMISCA, PP 329

Legge A., Krupa S., (1990) "Acidic Deposition: Sulphur and Nitrogen Oxides", Lewis Publishers INC. Michigan, USA. Pp. 43-47

Lillo J., "Acidificación del suelo, gestión y conservación de suelos y aguas." Universidad Rey Juan Carlos. (en línea accesada en febrero del 2012). WWW.ESCET.URJC.ES/JLILLO/Acidificacion.pdf)

Lisjestrand H., Morgan J.,(1978) "Chemical composition of acid precipitation in Pasadena. California." Env. Sci. And Tech. 12.1978.

Marín A., (2009) "Evaluación, prevención y control de precursores de lluvia ácida en el estado de Veracruz". Tesis de maestría en Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería, UNAM. 2009.

Martin, A. (1984) "Estimated washout coefficients for sulphur dioxide, nitric oxide, nitrogen dioxide and ozone" Atmospheric Environment Vol. 18 No 9. PP. 1955-1961.

Masters G., (1998) "Introduction to Environmental Engineering", Prentice Hill, 2nd. Ed. New Jersey.

MAVDT, (2009). "Guía Ambiental para Proyectos Carboeléctricos. Ministro de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial." Sector Energético. (En línea accesada abril 2012) www1.minambiente.gov.co.

Miller J., Van C., (2004) "Emisiones atmosféricas de las centrales eléctricas en América del Norte" (En línea accesada en Abril 2013) http://www.cec.org/Storage/56/4878 PowerPlant AirEmission es.pdf

Miranda J. (2000). "Evaluación de la Incertidumbre en Datos Experimentales". Departamento de Física Experimenta. Instituto de Física – UNAM.

Nava J. (2011), "Elaboración de un Inventario de Emisiones para el Estado de Hidalgo." Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2011.

P.A. Baedecker and M.J. Pavich. (1990)"Effects of acid deposition on carbonate Stone" NAPAP National Acid Precipitation Assessment Program. Vol. III, terrestrial, materials, health and visibility effects. Acid Deposition: State of Science and Technology. Washington, D.C.,

Radojevic, (1999). "Atmospheric Acidity. Sources, consequences and abatement", Elsevier Applied Science. England, PP 467-478

Ruiz J. (2004) "Efecto de la lluvia en el material pétreo constituyente de los monumentos de la zona arqueológica del Tajín, Veracruz, México." Tesis en Ingeniería civil, UNAM. 2004

SciELO, (2009). "Boletín Médico del Hospital Infantil de México". (En línea accesada en marzo 2012) http://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S1665-11462009000100002&script=sci-arttext

Seinfeld J., (1986) "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution", Jonh Wiley and Sons.

SEMARNAT (2001). "Guía para la correcta selección y empleo de métodos de estimación de emisiones contaminantes." México 2001.

INE-SEMARNAT (2006). "Inventario Nacional de Emisiones de México, 1999. México 2006.

INE (2014) (En línea accesada en septiembre del 2014) http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/496/cap2.html

SEMARNAT (2010). "Registro de emisiones y transferencia de contaminantes", (en línea accesada en febrero del 2012) http://app1.semarnat.gob.mx/retc/index.php 2010.

SEMARNAT (2012). "Inventarios de emisiones", (en línea accesada en marzo del 2012)

SMA (2011). "Calidad del aire en la Ciudad de México. Informe 2011". (En línea accesada en febrero del 2012) http://www.calidadaire.df.gob.mx/calidadaire/informes/informe2011/

SENER (2012). "Prospectiva del Sector Eléctrico 2012-2026" (En línea accesada en Abril del 2013) htt://www.aiest.unam.mx/biblio/PSE 2012 2026.pdf

Sosa E.R., Bravo A.H., Sánchez A.P., Alarcón J.A.L., Herrera T.Ch.A. (2008). "Acid Wet Deposition Evaluation in the Coast of the Gulf of Mexico". 101st Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association. Portland, Oregon. June.

Soto, R. (1999). "Efectos de la lluvia ácida sobre el material constituyente de los monumentos mayas mexicanos". Tesis de Doctorado en ingeniería ambiental, UNAM. 1999.

Torres F. (2009). "Efecto de la lluvia en materiales pétreos del patrimonio histórico del Estado de Campeche". Tesis de maestría en ingeniería ambiental. UNAM, 2009.

Velasco S. H.E., (2001) "Inventario de Emisiones Biogénicas a la Atmósfera en la Zona Metropolitana del Valle de México", Dirigida por: Juan Rubén Varela Ham, para obtener el título de M. en Ingeniería Ambiental, UNAM, Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería, México.

US-EPA, (1986). Supplement A to Compilation of air pollutant emission factors. Volumen 1: Stationary Point and Areas Sources. Estados Unidos, 1986.

US-EPA, (1993). Emission Factor Documentation for AP-42. Section 1.3 Fuel Oil Combustión. Estados Unidos, 1993.

US-EPA, (1995). Introduction of the Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volumen I: Stationary and Area Sources. AP-42, Fifth Edition. (En línea accesada en abril 2012) http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/. 1995.

US-EPA, (1998). Volume I. Chapter 1: External Combustion Sources, Section 1.3 Fuel Oil Combustion. AP42, Fifth Edition. Technology Transfer Network, Clearinghouse for Inventories and Emission Factors. (En línea accesada en mayo 2012) http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch01/index.html, 1998.

US-EPA, (2011). *Acid rain.* (En línea accesada en marzo 2012) http://www.epa.gov/acidrain/

US-EPA, 2012 (A). Effects of acid rain-surface waters and Aquatic. (En línea accesada en octubre 2012) http://www.epa.gov/acidrain/effects/surface water.html

US-EPA, 2012 (B). Effects of acid rain-forest. (En línea accesada en octubre 2012) http://www.epa.gov/acidrain/effects/forests.html

US-EPA, 2012 (C). Effects of acid materials. (En línea accesada en octubre 2012) http://www.epa.gov/acidrain/effects/materials.html

US-EPA, (2013). *Acid Rain.* (En línea accesada en enero 2013) http://www.epa.gov/acidrain/what/index.html

Vijay S., Molina L., Molina M., (2004) "Cálculo de emisiones de contaminación atmosférica por uso de combustibles fósiles en el Sector Eléctrico Mexicano" Massachusetts Institute of Technology. (En línea accesada en Abril 2013) http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd47/calculo.pdf

Wu. Y., (2012) "Metal Emissions from Combustion Processes" 105st Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association. San Antonio, Texas. June.

ANEXO A

Análisis dimensional del cálculo realizado para el cálculo de emisiones de los contaminantes.

$$\frac{\left(\frac{litro\ de\ combustible}{mes}\right)\left(Factor\ de\ emisión\ \frac{libra}{1000\ galones}\right)\left(\frac{1\ galón}{3.78\ litros}\right)\left(\frac{0.4536\ Kg}{1\ libra}\right)\left(\frac{1\ tonelada}{1000\ Kg}\right)\left(\frac{1\ mes}{30\ días}\right)}{\frac{Tonelada}{día}}$$

Para el caso de Bióxido de azufre se considera el porcentaje de azufre contenido en el combustible.

$$\frac{\left(\frac{litro\ de\ combustible}{mes}\right)\left(Factor\ de\ emisi\'on\ \frac{libra}{1000\ galones}\right)(\%\ de\ Azufre)\left(\frac{1\ gal\'on}{3.\,78\ litros}\right)\left(\frac{0.4536\ Kg}{1\ libra}\right)\left(\frac{1\ tonelada}{1000\ Kg}\right)\left(\frac{1\ mes}{30\ d\'(as}\right)}{\frac{1}{1000\ Kg}}$$

Procedimiento de cálculo para obtener el valor de consumo anual de combustible de la Central Termoeléctrica "Caso A".

Partiendo de los valores anteriormente mencionados:

Esta cantidad corresponde al 100%, sin embargo únicamente el 73.6% deriva de centrales que utilizan combustibles fósiles.

$$31,449MW \rightarrow 100\%$$

 $x \rightarrow 73.6\%$

x=23,220.054 MW

Se sabe que la capacidad instalada en el caso de estudio corresponde 2,100 MW

$$\frac{2,100MW}{23.220.064MW} \times 100$$

9.04 %

Este porcentaje indica la proporción de energía producida por la central del caso de estudio. Partiendo de la idea de que el consumo nacional en 2011 fue de 229,318 GWh (SENER, 2012)

$$229.318GWh \left(\frac{1000MWh}{1GWh} \right) = 229,318,000MWh$$

229,318,000
$$MWh \rightarrow 100\%$$

 $X_2 \rightarrow 9.04\%$

X₂:=20,739,296.84 MWh

Con el dato calculado anteriormente y utilizando el poder calorífico del combustible que utiliza la planta, en este caso combustóleo, se calcula la cantidad de m³ de combustible utilizado a lo largo del año.

$$20,739,296.84$$
MWh $\left(\frac{1000$ KWh}{1MWh}\right) = 2.073929684 X 10^{10} KWh

$$2.073929684 \ X \ 10^{10} KWh \bigg(\frac{859.8152 Kcal}{1 KWh} \bigg) = 1.783196266 \ X \ 10^{13} Kcal$$

$$\frac{1.783196266 \times 10^{13} \text{Kcal}}{9.98 \times 10^{6} \frac{Kcal}{m^{3}}} = 1,786,770 m^{3}$$

Es necesario hacer un ajuste, dado que sólo se contó con información correspondiente a 11 meses, y el dato anteriormente calculado corresponde a los 12 meses del año.

$$1,786,770m^3 X \frac{11}{12} = 1,637,873m^3$$

Se sabe que la capacidad instalada en el caso de estudio corresponde 117 MW.

$$\frac{117 \text{ MW}}{23,220.064 \text{MW}} \times 100$$

0.50 %

Este porcentaje indica la proporción de energía producida por la central del caso de estudio. Partiendo de la idea de que el consumo nacional en 2011 fue de 229,318GWh (SENER, 2013)

$$229.318$$
GWh $\left(\frac{1000$ MWh}{1GWh $}\right) = 229,318,000$ MWh229,318,000*MWh* \rightarrow 100% $X_2 \rightarrow 0.50\%$

X₂=1,1155,475.11 MWh

Con el dato calculado anteriormente y utilizando el poder calorífico del combustible que utiliza la planta, en este caso combustóleo es posible calcular la cantidad de m³ de combustible utilizado a lo largo del año.

$$1,155,475.11 \ MWh \bigg(\frac{1000KWh}{1MWh} \bigg) = 1,155,475,110 \ KWh$$

$$1,155,475,110 \; KWh \bigg(\frac{859.8152 Kcal}{1 KWh} \bigg) = 9.934950626 \; X \; 10^{1113} Kcal$$

$$\frac{9.934950626 \times 10^{11} \text{Kcal}}{9.98 \times 10^{6} \frac{Kcal}{m^{3}}} = 99,548.60 \ m^{3}$$

Es necesario hacer un ajuste, dado que sólo se contó con información correspondiente a 11 meses, y el dato anteriormente calculado corresponde a los 12 meses del año.

99,548.60
$$m^3 X \frac{11}{12} = 91,252 \text{ m}^3$$

Para conocer un aproximado del consumo diario de la planta generadora se hizo lo siguiente:

$$\frac{91,252\text{m}^3}{365 \text{ dias}} 250 \text{ m}^3/\text{dia}$$

Utilizando el factor de planta, de 75% (**CEC-CCA-CCE (2004)**) se obtiene un aproximado de los días que operó la planta para después calcular la cantidad de combustible utilizado.

$$250 \frac{m^3}{dia} \times 274 \ dias = 68,500 \ m^3$$

68,500 m³ Corresponde al consumo anual de la central termoeléctrica estudiada en el año 2011