



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS
CONTENIDO DE MERCURIO EN CARBÓN VEGETAL Y SU IMPORTANCIA
EN LA CALIDAD DEL AIRE

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA

PRESENTA
MARIANA ALEJANDRA MORENO RIVERA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. DE MEX. 2018





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: Profesor: **MARÍA RAFAELA GUTIERREZ LARA**

VOCAL: Profesor: **SILVIA CITLALLI GAMA GONZALEZ**

SECRETARIO: Profesor: **RODOLFO SOSA ECHEVERRÍA**

1er. SUPLENTE: Profesor: **KRUTZKAYA JUAREZ REYES**

2° SUPLENTE: Profesor: **GUSTAVO ADOLFO ZELADA GUILLEN**

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

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Rodolfo Sosa Echeverría

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Gilberto Fuentes García

SUSTENTANTE:

Mariana Alejandra Moreno Rivera

AGRADECIMIENTOS

Doy las gracias a la UNAM, en especial a la Facultad de Química y a todos los maestros que me brindaron los conocimientos y el amor por la carrera, además de enseñarme que la dedicación y la constancia son herramientas fundamentales para lograr mis objetivos.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la DGAPA-UNAM, mediante el proyecto titulado por “Evaluación del Depósito Atmosférico Húmedo y Seco en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México y en la Costa del Golfo de México para la prevención del deterioro ambiental significativo” (IN116215) y al proyecto “Establecimiento de la Red Nacional de Depósito Atmosférico” (IN112318), por el apoyo en la adquisición de material y consumibles de laboratorio.

Al Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM por la Beca de Apoyo para titulación y obtención de Grado mediante un fondo Especial de Ingresos Extraordinarios.

A mi asesor de tesis, Dr. Rodolfo Sosa Echeverría que me permitió integrarme a su equipo de investigación y me brindó tiempo y apoyo para desarrollar este trabajo.

A mi supervisor técnico, Dr. Gilberto Fuentes García quien con paciencia me ayudó en el desarrollo experimental de esta tesis y por las observaciones realizadas.

Al Dr. Ciro Márquez Hernández de la Facultad de Química del edificio D de la UNAM por el apoyo brindado para realizar las digestiones acidas del carbón vegetal en su equipo de microondas.

Al Dr. Antonio Huerta Cerdán de la Facultad de Química del edificio D de la UNAM, responsable del laboratorio de metalurgia extractiva que permitió utilizar un molino de guijarros para realizar la pulverización de las muestras estudiadas.

Al M. en C. Enrique Solís Villalpando del laboratorio de Ecología Fisiológica del Instituto de Ecología de la UNAM, por el apoyo en el uso de su equipo de microondas para realizar pruebas de las digestiones acidas del carbón vegetal.

Dr. Javier Miranda Martín del Campo y al Fis. Juan Carlos Pineda Santamaría del Laboratorio de Aerosoles del Instituto de Física de la UNAM, por el apoyo en el análisis de fluorescencia de Rayos X de las muestras de carbón vegetal.

A la M. en I. Ana Luisa Alarcón Jiménez y a la Q. María del Carmen Torres Barrera por el apoyo en el desarrollo experimental y por las observaciones realizadas en este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABLAS	IX
ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SIGLAS	XI
RESUMEN	XIII
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Justificación.....	2
1.2 Objetivo general	2
1.2.1 Objetivos Particulares	3
1.3 Hipótesis.....	3
2 MARCO TEÓRICO	4
2.1 Carbón.....	4
2.1.1 Estudios de mercurio en carbón en México	9
2.2 Mercurio. Características fisicoquímicas.	9
2.3 Emisiones de mercurio	10
2.3.1 Fuentes naturales	11
2.3.2 Fuentes antropogénicas.....	11
2.4 Emisiones de mercurio en México.....	12
2.5 Ciclo biogeoquímico del mercurio.....	13
2.6 Efectos toxicológicos del mercurio	14
2.6.1 Mercurio elemental	15
2.6.2 Mercurio inorgánico	17
2.6.3 Mercurio orgánico	18

3	TÉCNICAS ANALÍTICAS DE DETECCIÓN DE MERCURIO	20
3.1	Espectroscopía atómica	20
3.1.1	Espectroscopía de fluorescencia atómica	21
3.1.2	Espectroscopía de Rayos X	22
3.1.3	Espectroscopía de absorción atómica	23
3.1.4	Generación de hidruros por vapor frío	23
3.2	Pretratamiento de la muestra	24
3.2.1	Pulverización de la muestra	24
3.2.2	Digestión de la muestra	25
4	NORMATIVIDAD	28
4.1	Convenio de Minamata.....	30
5	MODELOS DE SIMULACIÓN.....	31
5.1	Modelos de simulación de calidad del aire	31
5.2	Modelos de evaluación de riesgo	32
6	METODOLOGÍA	37
6.1	Selección de la muestra	37
6.2	Tratamiento de la muestra previo a la digestión.....	37
6.3	Selección del método de digestión	37
6.4	Digestión de las muestras	39
6.5	Determinación de mercurio	39
6.5.1	Selección de curva de calibración.....	41
6.5.2	Preparación de las soluciones	43
6.6	Análisis de Rayos X.....	44
6.7	Selección de los sitios de estudio.....	44
6.8	Cálculo de la emisión	45

6.9	Aplicación del modelo ALOHA.....	46
6.10	Aplicación del modelo de dispersión Gaussiana	48
7	RESULTADOS	50
7.1	Determinación de mercurio en muestras.....	51
7.2	Análisis de Rayos X.....	53
7.3	Emisiones calculadas	54
7.4	Aplicación del modelo ALOHA	55
7.4	Aplicación del modelo Gaussiano.....	56
8	ANÁLISIS DE RESULTADOS	60
9	CONCLUSIONES	65
10	RECOMENDACIONES	67
11	REFERENCIAS	68

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Composición del carbón vegetal, FAO 1983.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2. Horno de tierra para la elaboración de carbón vegetal, FAO 1983</i>	<i>6</i>
<i>Figura 3. Horno tipo parva. Foto tomada de García 2008.</i>	<i>6</i>
<i>Figura 4. Horno de ladrillos, REMBIO 2015</i>	<i>7</i>
<i>Figura 5. Tipos de carbón mineral (Martínez, 2008.).....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 6. Ciclo del Mercurio Editado de US-EPA, 1997</i>	<i>14</i>
<i>Figura 7. Marco de exposición al mercurio (OMS, 2017)</i>	<i>15</i>
<i>Figura 8. Tipos de espectroscopía. Editado de Skoog et al., 1995</i>	<i>21</i>
<i>Figura 9. Esquema de generador de hidruros.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 10. Ejemplo de estimación de zonas de riesgo del programa ALOHA.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 11. Procedimiento para la digestión de muestras de carbón.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 12. Sistema de generación de hidruros.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 13. Curva de calibración de Hg con HCl al 1.5%</i>	<i>41</i>
<i>Figura 14. Curva de calibración de Hg con HNO₃ al 1.5%</i>	<i>42</i>
<i>Figura 15. Curva de calibración de 100 a 800 ng de Hg</i>	<i>42</i>
<i>Figura 16. Curva de calibración de 10 a 150 ng de Hg</i>	<i>43</i>
<i>Figura 17. Localización de sitios estudiados como consumidores de carbón</i>	<i>45</i>
<i>Figura 18. Espectro de Rayos X de las muestras de carbón vegetal.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 19. Dispersión del modelo ALOHA.....</i>	<i>55</i>

<i>Figura 20. Concentración de mercurio emitida por tamales con carbón comercial</i>	56
<i>Figura 21. Concentración de mercurio emitida por tamales con carbón artesanal</i>	56
<i>Figura 22. Concentración de mercurio emitida por pollos con carbón comercial ..</i>	57
<i>Figura 23. Concentración de mercurio emitida por pollos con carbón artesanal ...</i>	57
<i>Figura 24. Concentración de mercurio emitida por hamburguesas con carbón comercial.....</i>	58
<i>Figura 25. Concentración de mercurio emitida por hamburguesas con carbón artesanal.....</i>	58
<i>Figura 26. Concentración de mercurio emitida por negocio de tamales.....</i>	62
<i>Figura 27. Concentración de mercurio emitida por negocio de pollos.....</i>	62
<i>Figura 28. Concentración de mercurio emitida por negocio de hamburguesas</i>	63
<i>Figura 29. Emisión de mercurio con carbón comercial.....</i>	63
<i>Figura 30. Concentración de mercurio emitida con carbón artesanal</i>	64

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Clasificación IACR.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabla 2. Proceso de tamizado ASTM D2013</i>	<i>25</i>
<i>Tabla 3. Porcentajes de recuperación obtenidos para carbón de referencia</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 4. Consumo de carbón vegetal en puntos de estudio</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 5. Concentraciones de mercurio en carbón comercial</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 6. Concentraciones de mercurio en carbón artesanal</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 7. Análisis de Rayos X.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 8. Emisiones calculadas</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 9. Concentraciones máximas calculadas por tipo de negocio</i>	<i>59</i>
<i>Tabla 10. Límites de exposición (LOC) para mercurio en el programa ALOHA</i>	<i>61</i>

ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SIGLAS

AEGL	“Acute Exposure Guideline Levels”
ALOHA	“Areal Locations of Hazardous Atmospheres”
ASTM	“American Society for Testing and Materials”
ATSDR	“Agency for Toxic Substances and Disease Registry”
CAMx	“Comprehensive Air quality Model whit extensions”
CDMX	Ciudad de México
CFE	Comisión Federal de Electricidad
CMAQ	“Community Multiscale Air Quality”
CMB	“Chemical Mass Balance”
COA	Cédula de Operación Anual
CRM	“Certified Reference Material”
CVAAS	“Cold Vapor-Atomic Absorption Spectrophotometry”
CVAFS	“Cold Vapor-Atomic Fluorescence Spectroscopy”
EPCRA	“Emergency Planning and Community Right-to-Know Act”
ERPG	“Emergency Response Planning Guidelines”
FAO	“Food and Agriculture Organization”
IARC	“International Agency for Research on Cancer”
ICP-MS	“Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”
IDLH	“Immediately Dangerous to Life and Health Limits”
INECC	Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático
IRIS	“Integrated Risk Information System”
LOC	“Levels of Concern”
m	metro
mg/h	miligramo/hora
mg/kg	miligramo/kilogramo
mg/m³	Microgramo/ metro cúbico

<i>mm</i>	milímetro
<i>ng/g</i>	nanogramo/gramo
<i>ng/L</i>	nanogramo/Litro
<i>ng/m³</i>	nanogramo/ metro cúbico
<i>NIOSH</i>	“National Institute for Occupational Safety and Health”
<i>NIST</i>	“National Institute of Standards and Technology”
<i>OECD</i>	“Organisation for Economic Co-operation Development”
<i>OMS</i>	Organización Mundial de la Salud
<i>PAC</i>	“Protective Action Criteria for Chemicals”
<i>PMF</i>	“Positive Matrix Factorization”
<i>ppm</i>	partes por millón
<i>ppt</i>	partes por trillón
<i>REMSAD</i>	“Regional Modeling System for Aerosols and Deposition”
<i>RETC</i>	Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes
<i>rpm</i>	revoluciones por minuto
<i>SCRAM</i>	“Support Center for Regulatory Atmospheric Modeling”
<i>TEEL</i>	“Temporary Emergency Exposure Limit”
<i>ton/año</i>	tonelada/año
<i>UAM-V</i>	“Urban Airshed Model- Variable Grid”
<i>US-DHHS</i>	“United-States Department of Health and Human Services”
<i>US-EPA</i>	“United States Environmental Protection Agency”
<i>µg/kg</i>	microgramo/kilogramo

RESUMEN

El carbón vegetal es un insumo de bajo costo utilizado frecuentemente en pequeños comercios y aun en hogares para cocinar alimentos o para producir calor, y aunque su consumo va en aumento, en nuestro país no se tiene suficiente información acerca de su contenido de mercurio, por lo que, en este trabajo se realizó la determinación de mercurio en fase vapor para dos muestras de carbón vegetal: artesanal y comercial.

El análisis de mercurio se realizó mediante la técnica de absorción atómica en presencia de vapor frío, con Borohidruro de Sodio (NaBH_4), encontrándose una concentración de mercurio promedio de 8.51 ng/g para el carbón comercial y 26.04 ng/g para el carbón artesanal con un porcentaje de recuperación cerca del 90%.

Posteriormente, se identificaron varios locales, los cuales, utilizan carbón vegetal para la cocción de alimentos, que están ubicados en la zona sur de la CDMX y se determinó su emisión de mercurio a la atmósfera considerando la concentración de mercurio previamente determinada y su consumo de carbón.

Las fuentes de emisión seleccionadas corresponden a venta de tamales, pollos y hamburguesas, obteniéndose un intervalo en la emisión de mercurio de 0.00035 a 0.271 mg/h. Para la identificación de mercurio en el aire ambiente debido a estas fuentes de emisión se usó el modelo para evaluación de riesgo ALOHA y la expresión de Pasquill-Gillford (modelo GAUSSIANO).

Mediante el uso de la ecuación de Pasquill-Gillford se observó que la mayor concentración de mercurio en el ambiente fue de 2.67×10^{-10} mg/m³ proveniente de la venta de pollos al carbón.

De acuerdo con el modelo ALOHA, la concentración máxima de mercurio estimada en el ambiente está por debajo de la concentración de referencia (0.15 mg/m³) establecida por PAC (*Protective Action Criteria for Chemicals*), por lo que, la calidad del aire es satisfactoria y no representa un problema ambiental.

1. INTRODUCCIÓN

El carbón vegetal, es un combustible ampliamente utilizado en nuestro país en el sector doméstico y restaurantero para la cocción de alimentos. Se produce principalmente en cinco estados, siendo el estado de Tamaulipas el mayor productor con el 23% de la producción total.

Actualmente, el uso de este combustible va en aumento y se estima que en los próximos años su consumo aumente en un 20%, sin embargo, existe poca información acerca del carbón vegetal, por lo que, este estudio contribuye con la identificación de mercurio en dos muestras de carbón vegetal: artesanal y comercial.

De los elementos trazas presentes en el carbón vegetal, se eligió determinar mercurio, debido a que es un contaminante tóxico a nivel mundial y es considerado como sustancia de gran prioridad por sus efectos perjudiciales a la salud y al ambiente.

Este elemento es bioacumulable lo que permite que su concentración aumente y ascienda en la cadena trófica, dañando a los ecosistemas en los que está presente, además es persistente en el ambiente, permitiendo su distribución a largas distancias haciendo que las emisiones generadas en un determinado país perjudiquen en otros lugares, por ello es importante reducir su emisión a la atmósfera.

A nivel mundial 140 países, entre ellos México, acordaron el Convenio de Minamata en 2013, cuyo objetivo principal es reducir las emisiones de fuentes puntuales de mercurio, sin embargo, en este convenio no se menciona el uso de carbón vegetal (restaurantes) como fuente de emisión de este contaminante, por lo que sería importante incluirlo en este convenio.

En México, estudios realizados por Múgica, V. et al. 2003 y Fuentes, G. 2017 identificaron la presencia de mercurio en carbón mineral y su dispersión, producto de la generación de energía.

Por otro lado, en un estudio realizado en China por Pandey et al. 2008, se determinó que la concentración de mercurio en carbón vegetal es de 4 ng/g, por lo que, es importante realizar estudios de este tipo en nuestro país, ya que, aunque se carece de normatividad que regule las emisiones de mercurio, es un contaminante de importancia mundial.

1.1 Justificación

Existe poca información acerca de la composición del carbón vegetal y sus emisiones, y se espera que su consumo dentro de nuestro país continúe en aumento, por lo que es importante realizar más estudios de este combustible.

Este trabajo contribuye al conocimiento del carbón vegetal y mientras más información exista sobre él, esto ayudará a tomar medidas para reducir sus emisiones, protegiendo al ambiente y a la población expuesta.

1.2 Objetivo general

Identificar y cuantificar el contenido de mercurio en muestras de carbón vegetal para determinar su importancia en la calidad del aire.

1.2.1 Objetivos Particulares

-Investigar la importancia del mercurio como contaminante global de acuerdo con la información nacional e internacional debido a su toxicidad.

-Identificar las técnicas analíticas para la determinación de mercurio en matrices sólidas referente a los protocolos de la ASTM y US-EPA.

-Determinar la composición de muestras de carbón vegetal utilizando fluorescencia de Rayos X.

-Determinar el contenido de mercurio en muestras de carbón mediante la técnica de absorción atómica por generador de hidruros en presencia de vapor frío.

-Identificar la concentración de mercurio en aire ambiente mediante la aplicación del modelo de dispersión Gaussiana y el modelo de riesgo ALOHA.

1.3 Hipótesis

El uso del carbón vegetal para la cocción de alimentos en el sector residencial y restaurantero no implica un efecto perjudicial al ambiente con respecto a su contenido de mercurio.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Carbón

Existen muchos tipos de carbón, pero este se puede clasificar de manera general por su origen en: vegetal y mineral.

-Carbón vegetal

El carbón vegetal es el residuo sólido que se obtiene a partir de la pirólisis controlada de la madera, cuyas características dependen de la madera con la que está hecho, las cuales son muy variables, esto se puede observar en la Figura 1 donde se muestra un análisis a varias muestras de carbón provenientes de Guyana, Reino Unido, Brasil y Fiji, elaborados a partir de varias clases de madera y varias clases de métodos de carbonización. Dentro de este análisis, se determinan contenido de humedad, ceniza, materia volátil y carbono fijo.

La ceniza presente en el carbón se trata de sustancias como minerales u otros elementos presentes en la madera original y recogidos, como contaminantes del suelo durante el proceso y este contenido puede variar desde 0.5 % hasta más del 5 % (FAO, 1983).

Un ejemplo de estos contaminantes es el mercurio como se determinó en este trabajo. La presencia de estos elementos en la madera y posterior en el carbón, puede explicarse debido a que existen tres rutas principales por las cuales se depositan sobre o dentro de las plantas: (1) absorción del suelo, vía raíces; (2) por depósito directo sobre la superficie de las plantas y posterior asimilación foliar; y (3) asimilación del aire vía follaje (Gratt, 1996).

Especies leñosas	Metodo de producción	Contenido de humedad %	Ceniza %	Materia volátil	Carbono fijo	Densidad Kg/m ³ aparente		Valor calorico bruto.Kj/Kg en base horno seco
						en bruto	pulverizado	
Dakama	fosa de tierra	7,5	1,4	16,9	74,2	314	708	32.410
Wallaba	"	6,9	1,3	14,7	77,1	261	563	35.580
Kautaballi	"	6,6	3,0	24,8	65,6	290	596	29.990
Mezcla de latifoliadas tropicales	"	5,4	8,9	17,1	68,6			
"	"	5,4	1,2	23,6	69,8			
Wallaba	Parva de tierra	5,9	1,3	8,5	84,2			
"	"	5,8	0,7	46,0	47,6			
Roble	Horno metálico tranportable	3,5	2,1	13,3	81,1			32.500
Cáscaras de coco	"	4,0	1,5	13,5	83,0			30.140
Eucalyptus saligna	Retorta	5,1	2,6	25,8	66,8			

Figura 1. Composición del carbón vegetal, FAO 1983

La Organización para la Alimentación y la Agricultura (FAO, por sus siglas en inglés), establece tres métodos para la producción de carbón vegetal: hornos de tierra, parvas y hornos de ladrillo. Siendo el primero de estos, el más usado aun actualmente, esto debido a su bajo costo (FAO, 1983).

El método de hornos de tierra consiste en usar la tierra como barrera del aire y se hace formando un montículo de madera sobre el suelo y cubriéndolo con una capa de tierra. La tierra forma la capa aislante que permite que la combustión de la madera se realice de manera incompleta y se genere el proceso de carbonización (Figura 2).



Figura 2. Horno de tierra para la elaboración de carbón vegetal, FAO 1983

El método de parvas se basa en limpiar un espacio de alrededor de 4 m de diámetro, en el que se compactará la madera que será carbonizada, dejando un agujero en medio del montículo, por último, esta madera es cubierta con una capa de tierra. Para encender la madera, se introduce por el agujero superior de la parva, madera y carbón encendidos que iniciarán el proceso (Figura 3).



Figura 3. Horno tipo parva. Foto tomada de García 2008.

Para el horno de ladrillos se carga la madera y desde la chimenea se hacen caer pedazos de carbón encendido que iniciarán el proceso, que se controla a través de la salida del humo, el cual es de color blanco cuando la madera aún está húmeda, azul cuando ha empezado el proceso de carbonización y transparente como aire caliente cuando el proceso ha terminado (Figura 4).



Figura 4. Horno de ladrillos, REMBIO 2015

La producción de carbón vegetal se incrementó a nivel global en un 50% entre 1989 y 2008, África y América del Sur son los principales consumidores con alrededor del 50% y 30% del total de la producción respectivamente (FAO, 2010).

En México el 83% de la producción nacional del carbón vegetal se da en cinco estados distribuyéndose de la siguiente manera: Jalisco 12%, Durango 13%, Campeche 16%, Sonora 20% y Tamaulipas 23%. El uso final que se le da a este tipo de carbón es 67% residencial y 33% comercial (SEMARNAT, 2005).

De acuerdo con un estudio realizado en México por Serrano et al., 2013, del uso residencial y comercial del carbón vegetal se espera que incremente casi el 20% del 2010 al 2030. Para el 2010 el total del consumo del carbón fue de 688,000 toneladas y se espera que incremente a 840,000 toneladas en 2030.

-Carbón mineral

El carbón mineral es un combustible fósil que se forma por la acumulación de restos vegetales en el suelo que se descomponen en ausencia de oxígeno, lo que favorece que aumente su cantidad de carbono.

El carbón se clasifica de acuerdo con su calidad, determinada por la cantidad de carbono, esto depende de la temperatura y la presión a la que estuvo expuesto durante su formación.

En función a su poder calorífico, el carbón se clasifica de la siguiente manera: turba, lignito, carbón bituminoso y antracita (Figura 5).



Figura 5. Tipos de carbón mineral (Martínez, 2008.)

En México la extracción de carbón es una actividad económica importante, debido a que el carbón mineral sigue siendo utilizado para la producción de energía, el estado que sobresale en minería del carbón es Coahuila de Zaragoza con 40.1% de la producción bruta (INEGI, 2014).

2.1.1 Estudios de mercurio de carbón en México

En México existen algunos estudios del contenido de mercurio en carbón mineral y cenizas, uno de ellos el realizado por Mugica et al., 2003 quien realizó la identificación de mercurio en cenizas provenientes de procesos de incineración en el que evaluó distintos métodos de digestión de las muestras, el análisis se llevó a cabo por espectrometría de emisión de plasma.

Por otra parte, Fuentes 2017, realizó un estudio del contenido de mercurio en carbón mineral, cenizas y escoria. En este estudio se trabajó con carbón mineral proporcionado por la Comisión Federal de Electricidad (CFE), se determinó que el contenido de mercurio en el carbón fue de 0.335 mg/kg, al igual se determinó su emisión concluyendo que con base a la concentración de referencia establecida por US DHHS (300 ng/m³) la concentración de mercurio estimada no representa un problema de salud en las zonas aledañas a la central termoeléctrica donde se realizó el estudio.

Estos dos estudios representan un avance para el país en lo que concierne a conocimiento acerca del mercurio en combustibles fósiles como lo es el carbón mineral, sin embargo, aún se requieren más estudios que realicen lo mismo con carbón vegetal.

2.2 Mercurio. Características fisicoquímicas.

El mercurio es un elemento que se encuentra en la roca de la corteza terrestre, así como en los depósitos de carbón. En la tabla periódica, tiene el símbolo "Hg" y su número atómico es 80.

El mercurio se genera de manera natural en el ambiente y se da en gran variedad de formas. Es un elemento constitutivo de la tierra, con alrededor de 80 µg/kg en la corteza terrestre (OMS, 2003).

Tiene un peso atómico de 200.59 g/mol, una temperatura de fusión de -38.87°C , temperatura de ebullición de 356.58°C , con densidad de 13.53 g/mL a 25°C , y presión de vapor de 0.16 Pa, es un metal pesado de aspecto plateado y es el único elemento metálico que es líquido en condiciones estándar. Es insoluble en agua, pero soluble en ácido nítrico, y absorbe energía a una longitud de onda de 253.7 nm.

El mercurio se extrae como sulfuro de mercurio (mineral de cinabrio). A lo largo de la historia, los yacimientos de cinabrio han sido la fuente mineral para la extracción comercial de mercurio metálico. La forma metálica se refina a partir del mineral de sulfuro de mercurio calentando el mineral a temperaturas superiores a los 540°C . De esta manera se vaporiza el mercurio contenido en el mineral, y luego se captan y enfrían los vapores para formar el mercurio metálico líquido (OMS, 2002).

El mercurio elemental puede combinarse con otros elementos para formar compuestos inorgánicos de mercurio (como acetato mercúrico, cloruro mercúrico, cloruro mercurioso, nitrato mercúrico, óxido mercúrico o sulfuro mercúrico, entre otros).

2.3 Emisiones de mercurio

El mercurio es liberado a la atmósfera en tres formas principalmente: vapor elemental (Hg^0), mercurio reactivo (Hg^{2+}) y en partícula (Hg_p), sin embargo, la mayoría del mercurio presente en la atmósfera se encuentra en forma de vapor de mercurio elemental.

El vapor de mercurio elemental es inerte a reacciones con otros componentes de la atmósfera, por lo que su tiempo de permanencia en la atmósfera puede ser de unos meses hasta aproximadamente un año. Esto permite el transporte a escala hemisférica y, por eso, las emisiones en determinado continente pueden contribuir a su depósito en otros continentes (OMS, 2002).

Las emisiones de mercurio han ido en aumento desde el año 1800, esto debido a la revolución industrial, basada en la combustión del carbón, minería y fundición del oro en varias partes del mundo (UNEP, 2013).

2.3.1 Fuentes naturales

Las fuentes naturales contribuyen de manera importante en las emisiones de mercurio, sin embargo, es difícil definir de manera exacta la contribución de cada fuente.

Algunos modelos recientes del flujo del mercurio en el ambiente sugieren que las fuentes naturales son el 10% del estimado anual de 5,500-8,900 toneladas de mercurio actualmente emitidas y reemitidas a la atmósfera por todas las fuentes (UNEP, 2013).

Los principales procesos naturales en donde se emite mercurio a la atmósfera son los ambientes acuáticos y marinos, los incendios forestales, la erosión de las rocas y las emisiones volcánicas, siendo esta última la más importante.

2.3.2 Fuentes antropogénicas

En el inventario de emisiones globales del 2010 (UNEP, 2013), se estima que 1,960 toneladas de mercurio fueron emitidas a la atmósfera como resultado principal de la actividad humana. Algunos de los procesos más importantes, son la generación de energía y calor a partir de carbón mineral.

Las emisiones de la combustión estacionaria de combustibles fósiles (sobre todo de carbón) y la incineración de materiales de desecho constituyen aproximadamente 70% de las emisiones atmosféricas de mercurio contabilizadas de fuentes antropogénicas importantes (OMS, 2002).

Por otro lado, la minería del oro, la producción de cloro alcalino, el uso de lámparas fluorescentes, faros de automóviles, manómetros, termostatos, termómetros, amalgamas dentales y la incineración de estos residuos, constituyen una gran fuente de mercurio (UNEP 2013).

2.4 Emisiones de mercurio en México

En México no existe alguna regulación referente a los límites de emisión de mercurio al ambiente, por lo que los estudios acerca de este contaminante son pocos, ya que no hay valores con los cuales comparar lo estimado.

En México las concentraciones de Hg⁰ de acuerdo con De la Rosa et al., 2004, en cuatro zonas de monitoreo; un área urbana de la Ciudad de México; una zona rural Huejutla, Hidalgo; en la Costa del Pacífico en Puerto Ángel, Oaxaca; y una zona minera en la ciudad de Zacatecas, fueron de 9.81, 1.32, 1.46 y 71.86 ng/m³ respectivamente.

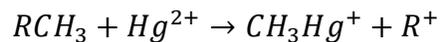
Por otro lado, también se tienen concentraciones de Hg contenido en depósito húmedo en dos localidades en México: 8.2 ng/L en Huejutla, Hidalgo y 7.9 ng/L en Puerto Ángel, Oaxaca. Esto obtenido por el trabajo realizado por Hansen y Gay, 2013, durante dos años, en los periodos de septiembre del 2003 a noviembre 2005.

El INECC desarrolló un inventario de emisiones y liberaciones de mercurio, donde indica que las emisiones al aire por la explotación primaria de mercurio representan 2.3 ton/año y con relaciones a las liberaciones al suelo, reportan una transferencia de 315.89 ton/año (INECC, 2017). Este inventario forma parte de las acciones realizadas por nuestro país para el cumplimiento del Convenio de Minamata.

2.5 Ciclo biogeoquímico del mercurio

Una parte del Hg^0 emitido es oxidado a Hg^{2+} , mientras que el que no es oxidado, puede ser transportado a largas distancias debido a que su solubilidad en agua es muy baja, en general las emisiones de Hg^{2+} pueden ser removidas de la atmósfera por depósito húmedo y seco (US-EPA, 1997).

El mercurio reactivo es convertido en el catión organometálico conocido como metilmercurio (CH_3Hg), la forma más tóxica y bioacumulable del mercurio en ambientes acuáticos principalmente en sedimentos y en menor proporción en mar abierto, donde la conversión se da entre 200 a 1000 metros en la columna de agua, por las bacterias reductoras del azufre. La reacción general para el proceso de metilación es la siguiente:



La reemisión del mercurio es un proceso natural que convierte el mercurio orgánico e inorgánico que previamente fue depositado en agua, aire y suelo, en mercurio elemental, la reemisión juega un papel importante en el ciclo y los niveles de mercurio, ya que el mercurio depositado y retenido en suelos y agua tiempo antes, puede ser reemitido en los siguientes años, y este ciclo se repite lo que contribuye a mantener los niveles de mercurio en el ambiente (Figura 6).

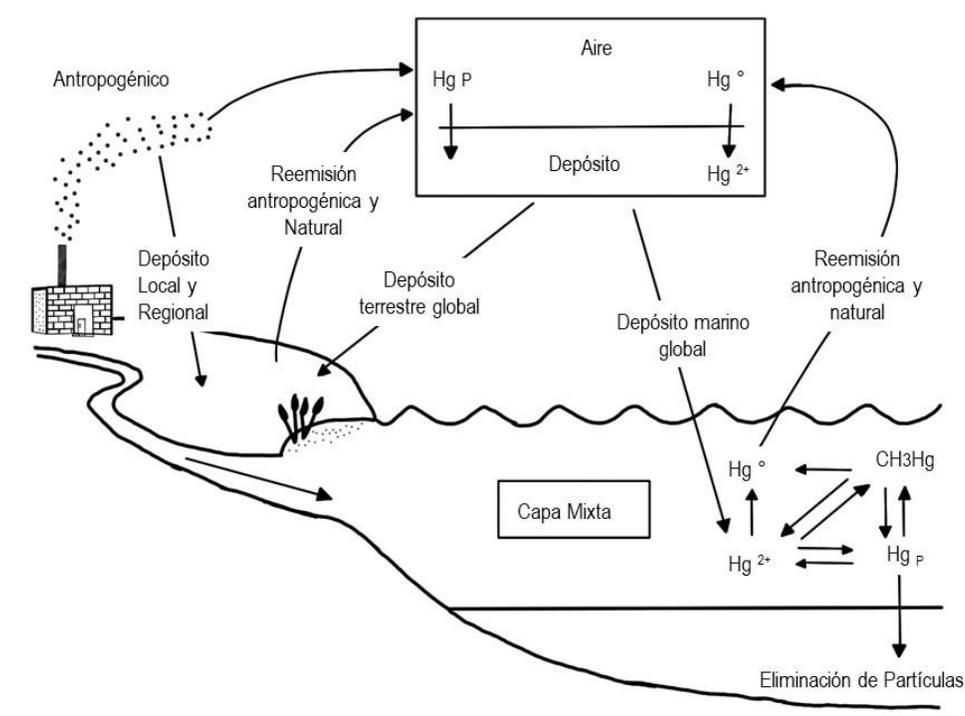


Figura 6. Ciclo del Mercurio Editado de US-EPA, 1997

El mayor efecto de la contaminación por mercurio es la biomagnificación de metilmercurio en la cadena alimentaria acuática (OECD, 1994), que es el proceso mediante el cual un contaminante tiene un aumento significativo mientras asciende en la cadena trófica (Molina et al. 2010), esto es debido a que el metilmercurio tiene una vida media en la biota de aproximadamente 1 año.

Las concentraciones de mercurio en agua dulce no contaminada son aproximadamente de 1-20 ng/L, la distribución de las especies del mercurio presentes, se da de la siguiente manera; el Hg⁰ se encuentra en mayor proporción en la interfase aire-agua y los niveles de Hg²⁺ y CH₃Hg son más altos cerca de los sedimentos (Jiménez, 2009).

2.6 Efectos toxicológicos del mercurio

Todos los humanos estamos expuestos a pequeños niveles de mercurio y la exposición se da por distintos orígenes como se observa en la Figura 7, sin

embargo, algunos de estos niveles son tan bajos que no llegan a causar efectos en la salud. Existen varios factores que determinan los efectos adversos y la severidad del mercurio en la salud; la forma química del mercurio, la dosis, la edad de la persona, el tiempo de exposición y la ruta de exposición (OMS, 2017).

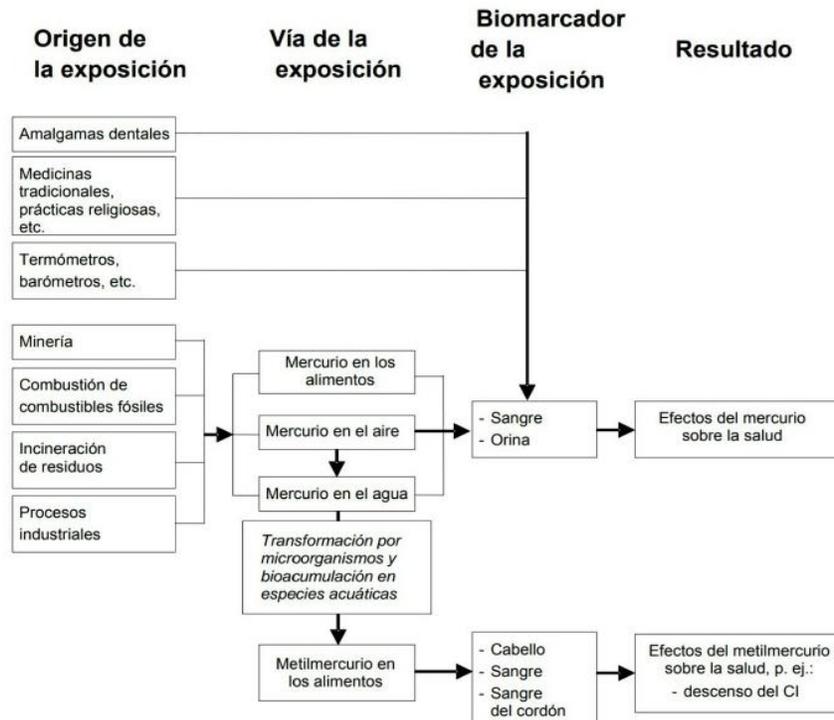


Figura 7. Marco de exposición al mercurio (OMS, 2017)

2.6.1 Mercurio elemental

La vía principal de exposición al mercurio elemental es por inhalación de sus vapores. Cerca del 80% de los vapores inhalados son absorbidos por los tejidos pulmonares.

Una vez absorbido en el cuerpo, el mercurio elemental entra en un ciclo de oxidación-reducción. El mercurio metálico es oxidado al catión inorgánico divalente en los glóbulos rojos y pulmones (ATSDR, 1999).

-Efectos sobre el sistema nervioso

El sistema nervioso es el órgano más vulnerable a la exposición a mercurio. Se han descrito diversos trastornos neurológicos y conductuales, como temblores, eretismo, inestabilidad emocional, insomnio, pérdida de la memoria, alteraciones neuromusculares, cefaleas y polineuropatía. Los efectos son similares con distintos tipos de exposición, pero pueden volverse más graves al aumentar la duración y concentración (OMS, 2013).

-Efectos renales

La inhalación de vapores de mercurio en altas concentraciones puede causar una proteinuria transitoria macroscópica o leve, alteraciones de la excreción urinaria de ácido, hematuria, oliguria, e insuficiencia renal aguda (OMS, 2013).

Los efectos adversos en el riñón se producen generalmente a exposiciones mayores que las que inducen efectos neurofisiológicos (OMS/IPCS, 2002).

-Efectos respiratorios

La exposición aguda a vapores de mercurio en altas concentraciones causa trastornos respiratorios como, tos, disnea y opresión en el pecho. La exposición crónica causa síntomas similares y más graves como edema pulmonar y fibrosis por neumonía tubular (OMS, 2013).

En el IRIS de la US-EPA cuya misión es identificar y caracterizar los peligros para la salud de los productos químicos que se encuentran en el ambiente, establece que a una concentración de exposición de 0.025 mg/m^3 de mercurio elemental, en un periodo de 8 horas comienzan a manifestarse efectos críticos a la salud (IRIS, 1998).

-Efectos cardiovasculares

Incrementos en el ritmo cardíaco y en la presión sanguínea han sido reportados después de la exposición por inhalación a mercurio metálico en humanos (ATSDR, 1999).

-Cáncer

De acuerdo con la evaluación de la IARC, 1993 considera que los compuestos de metilmercurio se encuentran dentro del Grupo 2A (Tabla 1).

Tabla 1. Clasificación IARC para los seres humanos

Grupo 1 Cancerígeno	Grupo 2A Probablemente cancerígeno	Grupo 2B Probablemente cancerígeno	Grupo 3 No se clasifica	Grupo 4 Probablemente no cancerígeno
<i>La evidencia ha probado que es un agente que se asocia con el cáncer en seres humanos</i>	Existe evidencia limitada de una asociación con el cáncer en seres humanos, pero pruebas suficientes de asociación con el cáncer en animales de experimentación	Existe evidencia limitada de una asociación con el cáncer en seres humanos, pero pruebas insuficientes asociadas con el cáncer en animales de experimentación.	La evidencia indica que no es posible clasificarlo como un agente cancerígeno, basado en la información científica disponible	Existen pruebas para demostrar que el agente "no está asociado " con el cáncer en seres humanos

2.6.2 Mercurio inorgánico

Existe evidencia de que el mercurio inorgánico puede ser absorbido a través de la piel (ATSDR, 1999), por ejemplo, al usar cremas o jabones que contengan mercurio.

El mayor daño generado por el mercurio inorgánico es en los riñones y el efecto adverso más observado por esta exposición es la formación de glomerulonefritis autoinmune (OMS/UNEP, 2008).

El mercurio inorgánico tiene una vida media de 20-60 días en sangre, y es excretado por la orina y heces.

2.6.3 Mercurio orgánico

La forma más común de mercurio orgánico es el metilmercurio, que es formado cuando el mercurio en océanos, lagos y ríos es transformado por microorganismos acuáticos.

El metilmercurio está presente en la mayoría de las especies acuáticas y se bioacumula en la cadena alimentaria acuática, por lo que la principal fuente de exposición humana al metilmercurio es la ingestión de pescado y otros alimentos marinos, y cerca del 95% es absorbido por tracto gastrointestinal (OMS/UNEP, 2008).

-Efectos sobre el sistema nervioso

Las manifestaciones de neurotoxicidad en adultos con la enfermedad de Minamata (causada por envenenamiento con metilmercurio) comprenden alteraciones sensitivo motoras, como parestesias, neuropatía periférica, temblor, disartria, ataxia cerebelosa, trastornos de la marcha y el equilibrio y disfunciones visuales y auditivas (OMS, 2013).

Por otro lado, los casos más severos por exposición al metilmercurio han sido descritos con el Síndrome de Hunter-Russell que incluye alteración sensorial con predominio en porciones distales de las extremidades, ataxia cerebelosa,

parestesias, disartria, déficit sensorial, sordera, con síntomas como alteración del movimiento ocular, alteración del equilibrio y temblores (Hunter y Russell, 1954).

-Efectos en la reproducción y el desarrollo

El metilmercurio puede llegar a afectar el desarrollo del feto, particularmente en el cerebro en formación, esto debido a que forma enlaces covalentes con la cisteína, formando cistein-metilmercurio, un análogo del aminoácido esencial metionina, por lo que puede atravesar no sólo la placenta sino también la barrera hematoencefálica (Yasutake et al., 1991).

-Cáncer

En 1993 la evaluación de IARC concluyó que el mercurio metálico y los compuestos inorgánicos de mercurio no son clasificables en cuanto a carcinogenicidad para los seres humanos (Grupo 3).

3 TÉCNICAS ANALÍTICAS DE DETECCIÓN DE MERCURIO

Para la detección de mercurio, las técnicas más comúnmente usadas son: espectroscopía de absorción atómica con vapor frío (CVAAS, por sus siglas en inglés), espectroscopía de fluorescencia atómica con vapor frío (CVAFS, por sus siglas en inglés) y la espectroscopía de masas con fuente de plasma (ICP-MS, por sus siglas en inglés), sin embargo, esta última llega a tener problemas en relación con la volatilidad de los compuestos del mercurio, por lo que en cierto punto se restringe su uso (López, et al., 2012).

3.1 Espectroscopía atómica

La espectroscopía atómica se usa para la determinación cualitativa y cuantitativa de unos 70 elementos, algunas de las ventajas de este método son rapidez, comodidad, selectividad y costo moderado de los instrumentos. El rendimiento y la reproducibilidad del paso de atomización determina en gran medida la sensibilidad, precisión y exactitud del método, es decir, la atomización es el paso más crítico en espectroscopía atómica (Skoog et al., 1995).

La técnica de espectroscopía atómica se basa en la descomposición de una muestra en átomos mediante una llama o un plasma, que es un gas muy caliente formado por iones y electrones libres (Harris, 2007) y la concentración de átomos en fase vapor se determina midiendo la absorción o la emisión a longitudes de onda específicas.

En la Figura 8, se muestran los tres tipos de espectroscopía atómica: emisión, absorción y fluorescencia. Aunque para la determinación de mercurio sólo se utilizan los dos últimos.

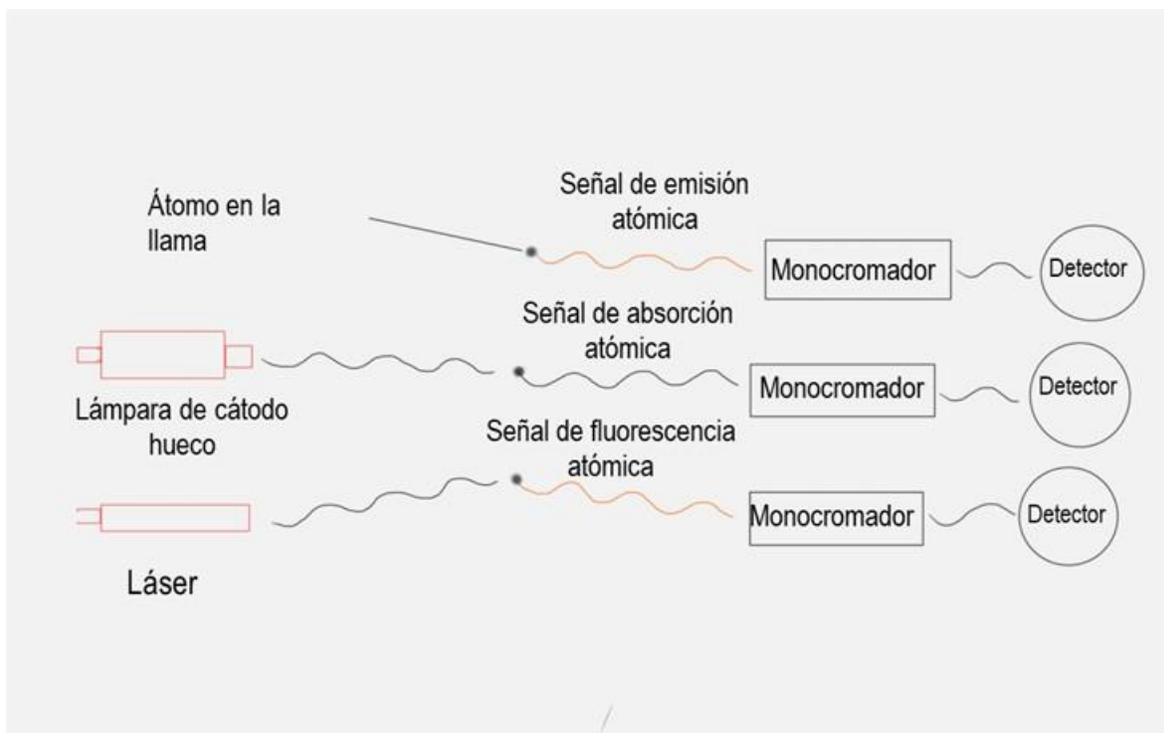


Figura 8. Tipos de espectroscopía. Editado de Skoog et al., 1995

3.1.1 Espectroscopía de fluorescencia atómica

La espectroscopía de fluorescencia atómica es una técnica de emisión que ofrece gran sensibilidad en la región del ultravioleta, y baja sensibilidad en la región del visible.

La espectroscopía de fluorescencia atómica se basa en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando la radiación electromagnética de cierta energía incide con el material en estudio, produciendo una excitación del átomo, el cual pasa de un estado basal a un estado de mayor energía de lo que resultan transiciones en diferentes estados energéticos en el átomo (Meléndez y Camacho 2009). Sin embargo, la vuelta al nivel fundamental puede hacerse mediante etapas o pasos por otros niveles con energía intermedia, estas emisiones se denominan fluorescencia.

Uno de los elementos que suele ser estudiado por esta técnica es el mercurio, debido a que absorbe radiación y a continuación produce fluorescencia de resonancia a una longitud de onda de 253.7nm (Jiménez, 2009).

Esta técnica es más sensible que otras técnicas de absorción atómica y tiene mayor intervalo lineal de respuesta, por otro lado, la fluorescencia es menos utilizada que la absorción, debido a que no todos los sistemas químicos son capaces de fluorescer, además de que el equipo es más costoso que el de espectroscopía de absorción.

3.1.2 Espectroscopia de Rayos X

Esta técnica consiste en analizar la radiación característica generada por una muestra al ser irradiada con rayos X emitidos desde un tubo de rayos X.

Para que se dé el proceso de fluorescencia de rayos X primero debe ocurrir la absorción fotoeléctrica del elemento, esto ocurre cuando un fotón altamente energético proveniente de una radiación X interactúa con la materia, al ocurrir esto, los átomos de la muestra absorben esta alta energía y un electrón de los más cercanos al núcleo de las capas internas (*K* o *L*) es expulsado del átomo.

Al ser el electrón expulsado, el átomo queda en un estado altamente excitado e inestable, para que se reestablezca la estabilidad, los electrones de las capas adyacentes llenarán el espacio vacante, al pasar un electrón de otra capa y con una energía diferente al que salió, hay una diferencia de energía, la cual se emite en forma de rayos X (Meléndez y Camacho 2009).

Las características de esta técnica son que realiza un análisis no destructivo, no se necesita realizar ningún tratamiento previo de la muestra y las mediciones se realizan en condiciones de vacío.

3.1.3 Espectroscopía de absorción atómica

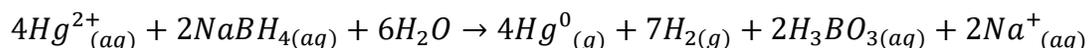
La espectroscopía de absorción atómica es una técnica de análisis cuantitativo de elementos metálicos, ya que la cantidad de luz absorbida es directamente proporcional al contenido del analito en la muestra. Se basa en la capacidad que poseen los átomos libres en estado fundamental de absorber la luz a una longitud de onda específica (Skoog et al., 1995).

Una de las ventajas de utilizar este método es que el análisis se realiza de manera rápida y fiable.

Algunas de las limitaciones de este método es que los analitos se analizan individualmente y la mayoría de las muestras líquidas y sólidas requieren de una digestión previa.

3.1.4 Generación de hidruros por vapor frío

Para la detección de mercurio la técnica frecuentemente usada es la de generador de hidruros por vapor frío, debido a que este metal puede ser reducido de cualquier estado en el que se encuentre a mercurio elemental, mediante un agente reductor como el cloruro de estaño o borohidruro de sodio. De acuerdo con Netto et al., 2009, la interacción del borohidruro de sodio con el mercurio es la siguiente:



Una vez que el mercurio se encuentra en su estado elemental, es acarreado mediante un gas inerte como el argón hasta la celda de medición, como se muestra en la Figura 9. La determinación se lleva a cabo por absorción atómica utilizando una lámpara de cátodo hueco de mercurio y a una longitud de onda de 253.7 nm.

La técnica de vapor frío es mucho más sensible que la técnica convencional de espectroscopía de absorción atómica por flama, con límites de detección de hasta 0.01-0.2 ng/mL (Doering et al., 2000).

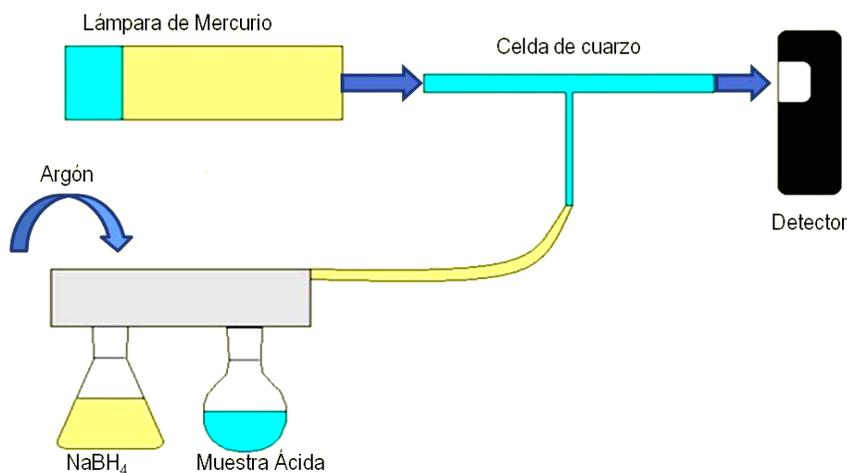


Figura 9. Esquema de generador de hidruros

Esta técnica está restringida a metales: bismuto (Bi), plomo (Pb) y estaño (Sn), y metaloides: arsénico (As), germanio (Ge), antimonio (Sb) y telurio (Te), capaces de generar productos gaseosos al reaccionar con un agente reductor, la ventaja es que se les puede medir a niveles de concentración traza.

3.2 Pretratamiento de la muestra

Para realizar la determinación de mercurio en carbón a través de espectroscopía de absorción atómica con vapor frío se tiene que realizar un tratamiento previo debido a que sus características fisicoquímicas como son el tamaño de partícula y composición química no permiten un análisis directo.

3.2.1 Pulverización de la muestra

El carbón es un material heterogéneo que contiene materia orgánica e inorgánica y tiene una amplia gama de propiedades físicas (Quian, 2014).

Dada la complejidad de este material, existen distintos documentos que establecen métodos de muestreo y preparación de la muestra previa al análisis, esto para asegurar que los resultados del análisis sean repetibles y reproducibles, uno de estos es el de la ASTM D2013, el cual fue utilizado en este trabajo.

Este método establece que, mediante métodos mecánicos, el carbón tiene que ser llevado a un tamaño de partícula de 250 μm , siendo pasado por un proceso de tamizado (Tabla 2).

Tabla 2. Proceso de tamizado ASTM D2013

Tamiz	Tamaño de partícula
No. 4	4.75 mm
No. 8	2.36 mm
No. 20	850 μm
No. 60	250 μm

3.2.2 Digestión de la muestra

El análisis elemental de la mayoría de las matrices sólidas orgánicas e inorgánicas requiere de una parcial o total disolución previa de la muestra para su posterior análisis (De Oliveira, 2003).

La digestión húmeda o ácida, incluye la digestión con ácidos solos o mezclados, llevada a cabo en vasos de teflón sobre bloques de aluminio, en placas calientes (Shirin et al., 2008) o también se puede llevar a cabo en sistemas cerrados como microondas. El uso de un sistema cerrado aporta las ventajas de reducción significativa de contaminación y pérdida de analitos volátiles (Dapiaggi et al., 2001)

por lo que, para el análisis de mercurio, es de gran utilidad un sistema cerrado para asegurar que todo el analito permanezca dentro del vaso de digestión.

Para la determinación de mercurio, en caso de que sea necesario disolver la muestra, las técnicas de digestión ácida mediante calentamiento convencional y con microondas son las más utilizadas (Nóbrega, 2002).

Existen métodos establecidos por la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM por sus siglas en inglés) y por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US-EPA), para el análisis de mercurio en carbón, como son: US-EPA 7471b (1998), ASTM D6414a (2006) y ASTM D6414b (2006), de los cuales su procedimiento se muestra a continuación:

- La ASTM D6414a (Analysis of Mercury by using acid extration) nos indica que a 1 g de muestra se le agregan 6 mL de HCl y 2 mL de HNO₃, esta mezcla se deja a baño maría a 80° durante una hora. Después se retira del baño María y se agregan 36.5 mL de agua destilada, esta mezcla es filtrada y se le agregan 5 mL de una solución de KMnO₄ al 5%. Posteriormente se realiza el análisis analítico.
- ASTM D6414b (Analysis of Mercury by using wet oxidation extration): a 0.15 g de muestra añadir 0.1 g de V₂O₅, 3.5 mL de HNO₃ y 1.5 mL de H₂SO₄, esta mezcla se deja en una plancha de calentamiento a 150°C por 16 horas. Después del calentamiento, se retira de la plancha para permitir que llegue a temperatura ambiente y llevar a un volumen final de 15 mL utilizando agua destilada. Por último, centrifugar la muestra por 5 minutos a 1000 rpm.
- US-EPA 7471a (1998): Pesar 0.2 g de muestra y añadir 5 mL de agua destilada y 5 mL de agua regia (HCl-HNO₃, 3:1). Calentar a baño maría a 95°C por 2 minutos. Enfriar y añadir 50 mL de agua destilada y 15 mL de permanganato de potasio (KMnO₄), mezclar y poner en baño maría a 95°C

por 30 minutos. Por último, dejar enfriar y añadir 6mL de sulfato de sodio-cloruro de hidroxilamina.

Cuando se utiliza uno de estos métodos analíticos, la determinación simultánea de un material de referencia certificado (CRMs) es importante para asegurar la calidad de los datos (López, et al., 2012).

4 NORMATIVIDAD

En México existe la NOM-010-STPS-2014 (Agentes químicos contaminantes del ambiente laboral-reconocimiento, evaluación y control) que establece procesos y medidas para prevenir riesgos de salud del personal expuesto a 764 agentes químicos, para los cuales también establece los límites máximos permisibles de exposición. Dentro de estos agentes se encuentran todas las formas inorgánicas del mercurio y mercurio elemental para lo que se establece un límite de 0.025 mg/m³, indicados para una jornada laboral de 8 horas diarias y 40 horas a la semana.

Actualmente no existe una norma que regule las emisiones de mercurio al ambiente, sin embargo, existe una Norma Oficial Mexicana para las emisiones de los procesos de incineración de residuos, que establece un límite de emisión de 0.07 mg/m³ semestral para el mercurio. (NOM-098-SEMARNAT-2002 Protección ambiental-incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes).

Por otro lado, como seguimiento de este contaminante, en nuestro país existe el Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC), que es una base de datos nacional con información de emisión de sustancias contaminantes emitidas al ambiente: aire, agua, suelo y subsuelo. Dentro de esta base de datos, se recopila información de los establecimientos, ubicación y cantidad emitida o transferida de una lista de 104 sustancias establecidas por la NOM-165-SEMARNAT-2013, dentro de las cuales se encuentra el mercurio.

Los datos de este registro se obtienen a partir de la COA, que provee información ambiental de las industrias al RETC y éste al contener la información de las sustancias de prioridad ambiental, así como sus cantidades y ubicación, constituye un instrumento de información para la participación corresponsable del sector

privado, organizaciones civiles, educativas y gobierno, con relación al uso y regulación de estas sustancias (SEMARNAT, 2001).

Con este registro se pretende proponer políticas eficaces para prevenir y proteger el ambiente y conocer la infraestructura ambiental que necesita el país.

En Estados Unidos, algunos límites establecidos para el mercurio son: la Agencia de Protección Ambiental (US-EPA) y la Administración de Drogas y Alimentos (FDA) establecen un límite de 2 ppb de mercurio inorgánico en agua potable, la US-EPA recomienda que el nivel de mercurio inorgánico en ríos y mares no debe ser mayor a 144 ppt. FDA ha establecido un límite máximo permisible de 1 ppm de metilmercurio en productos comerciales de mariscos.

La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) regula los niveles de mercurio en el trabajo, establece un límite de 0.1 mg/m³ de mercurio orgánico y 0.05 mg/m³ para vapor de mercurio metálico (ATSDR, 1999). El Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional (NIOSH, 1994) recomienda que la cantidad de vapor de mercurio metálico en el aire de trabajo se limite a un promedio de 0.05 mg/m³ durante una jornada de 10 horas.

En este país también, la Ley del Aire Limpio (*"Clean Air Act"*), define como contaminantes peligrosos del aire a todos aquellos que se sepa o se sospeche que producen cáncer u otro efecto grave a la salud o efectos adversos al ambiente, por lo que con el objetivo de reducir sus emisiones se creó una lista de 187 contaminantes, entre los que se incluye a todos los compuestos del mercurio (US-EPA, 2017b).

Para obtener más información de las emisiones de sustancias tóxicas como el mercurio y la prevención de contaminantes por industrias, Estados Unidos a través de la Ley de planificación de emergencia y derecho a la información de la comunidad

(EPCRA) creó el programa *TRI* (*Toxic Release Inventory*), donde las industrias reportan anualmente la emisión de cada químico al ambiente y los tratamientos que dan (US-EPA, 2018).

4.1 Convenio de Minamata

Este convenio fue creado a partir de un incidente ocurrido en la bahía de Minamata, Japón, en donde la compañía de productos químicos *Chisso Corporation* vertía los desechos de metilmercurio al mar, acumulándose en peces por absorción a través de las branquias y el tracto digestivo. El metilmercurio era producido como subproducto en camas de reacción para la producción de acetaldehído que era sintetizado por una hidrólisis de acetileno usando mercurio como catalizador.

En 1956, se presentaron 56 casos de enfermos que incluían 17 muertos, estos estudios indicaban que la enfermedad estaba asociada al consumo de pescado el cual podría tener un tipo de envenenamiento por algún metal pesado (Noriyuki, 2006).

A partir de este incidente, una de las acciones realizadas fue que a nivel internacional un total de 140 países, entre ellos México, acordaron el Convenio de Minamata cuyo objetivo es proteger la salud humana y el ambiente de las emisiones y liberaciones antropogénicas de mercurio y compuestos de mercurio., el convenio fue firmado el 10 de octubre del 2013.

El artículo 8 de este convenio, cuyo tema son las emisiones, establece como objetivo controlar y cuando sea viable, reducir las emisiones de mercurio y compuestos de mercurio a la atmósfera procedentes de fuentes puntuales listadas en su anexo D, entre las cuales se incluyen: centrales eléctricas de carbón y calderas industriales que utilizan carbón mineral en sus procesos.

Sin embargo, en este convenio no se hace mención del carbón vegetal usado para cocción de alimentos, como una fuente de emisión de mercurio.

5 MODELOS DE CALIDAD DEL AIRE Y RIESGO

Los modelos de calidad del aire son representaciones matemáticas de contaminantes del aire y su viaje entre la fuente y el receptor, estas herramientas permiten representar, a través de expresiones matemáticas los procesos atmosféricos que intervienen en el transporte, la dispersión, el depósito y, en algunos casos la transformación química de los contaminantes (Zuk et al., 2005).

5.1 Modelos de simulación de calidad del aire

Existen diversos modelos que se usan para simular una diversidad de fenómenos atmosféricos que abarcan desde la química atmosférica, hasta la dispersión de contaminantes. En general, los modelos son usados para:

- Conocer la contribución de una fuente de emisión con respecto a la concentración en el ambiente de algún contaminante en particular.
- Plantear la estrategia más efectiva para reducir la concentración en el ambiente de un contaminante.
- Evaluar el efecto sobre la calidad del aire al aplicar una medida de control.
- Conocer la calidad del aire a futuro.
- Ubicar una nueva estación o red de estaciones de monitoreo.

La US-EPA menciona tres tipos de modelos de calidad del aire: de dispersión, fotoquímicos y de receptor (EPA, 2017).

-Modelos de dispersión: usan formulaciones matemáticas para caracterizar los procesos atmosféricos como la dispersión de un contaminante al ser emitido de una fuente. Algunos de estos modelos son: AERMOD, CALPUFF, SCRAM, entre otros.

-Modelos fotoquímicos: son herramientas utilizadas para análisis regulatorios y para demostraciones de la efectividad de estrategias de control. Hay dos tipos de

modelos de calidad del aire fotoquímico comúnmente utilizados en las evaluaciones de la calidad del aire: el modelo de trayectoria lagrangiana que emplea un marco de referencia móvil y el modelo de cuadrícula euleriana que utiliza un sistema de coordenadas fijo con respecto al suelo. Ejemplos de estos modelos son: CMAQ, CAMx, REMSAD, UAM-V.

-Modelos de receptor: son procedimientos matemáticos o estadísticos para identificar y cuantificar las fuentes de contaminantes del aire en la ubicación de un receptor. A diferencia de los modelos de calidad del aire fotoquímico y de dispersión, los modelos de receptores no usan emisiones contaminantes, datos meteorológicos ni mecanismos de transformación química, para estimar la contribución de las fuentes a las concentraciones de los receptores.

Los modelos de receptor utilizan las características químicas y físicas de los gases y las partículas medidas en la fuente y el receptor para identificar la presencia y cuantificar las contribuciones de la fuente a las concentraciones a las que los receptores están expuestos. Ejemplos de estos modelos son: CMB, Unmix, PMF.

5.2 Modelos de evaluación de riesgo

Para hablar de estos modelos es necesario definir riesgo, la US-EPA considera que el riesgo es la posibilidad de efectos nocivos para la salud humana o para los sistemas ecológicos que resultan de la exposición a un agente estresor en el ambiente (US-EPA, 2017a).

La evaluación de riesgo implica modelar el destino y transporte de contaminantes más allá de su dispersión en el aire. El objetivo general, es evaluar el impacto de los contaminantes en las personas y el ambiente. (https://www.weblakes.com/products/risk_assessment.html)

La evaluación de riesgo a la salud humana incluye 4 pasos básicos:

- **Paso 1. Identificación del peligro:** es el proceso para determinar si la exposición a un agente puede causar un aumento en la incidencia de efectos adversos específicos para la salud (ej. cáncer, defectos de nacimiento)
- **Paso 2: Evaluación dosis respuesta:** la relación dosis-respuesta, describe como la probabilidad y la gravedad de los efectos adversos para la salud están relacionados con la cantidad y el estado de exposición a un agente. En algunos casos, los datos de dosis-respuesta se encuentran disponibles, y cuando solo cubren un rango se debe realizar una extrapolación
- **Paso 3. Evaluación de la exposición:** es el proceso de medir o estimar, la magnitud, frecuencia y duración de la exposición humana a un agente en el medio ambiente, o la estimación de futuras exposiciones para un agente que aún no se ha lanzado.

La exposición puede medirse directamente, pero más comúnmente se estima a través de la consideración de las concentraciones medidas en el ambiente, la consideración de modelos de transporte químico y el destino final en el medio ambiente.

- **Paso 4. Caracterización del riesgo:** una caracterización de riesgo transmite el juicio del evaluador de riesgos en cuanto a la naturaleza y la presencia o ausencia de riesgos, junto con información sobre cómo se evaluó el riesgo, dónde aún existen suposiciones e incertidumbres y dónde se deberán tomar decisiones políticas.

Una buena caracterización del riesgo reafirmará el alcance de la evaluación, expresará los resultados claramente, articulará supuestos e incertidumbres principales, identificará interpretaciones alternativas razonables y extraerá conclusiones científicas de los juicios de políticas.

A continuación, se describen dos ejemplos de modelos de riesgo y su aplicación:

-SLAB View:

Es un modelo de dispersión atmosférica para las emisiones más densas que el aire. Es una herramienta útil para predecir zonas peligrosas y los impactos potenciales de las descargas accidentales. Este programa puede modelar continuas e instantáneas de cuatro tipos de fuentes: a nivel de suelo, fuente horizontal elevada, fuente vertical elevada y emisión instantánea a nivel del suelo.

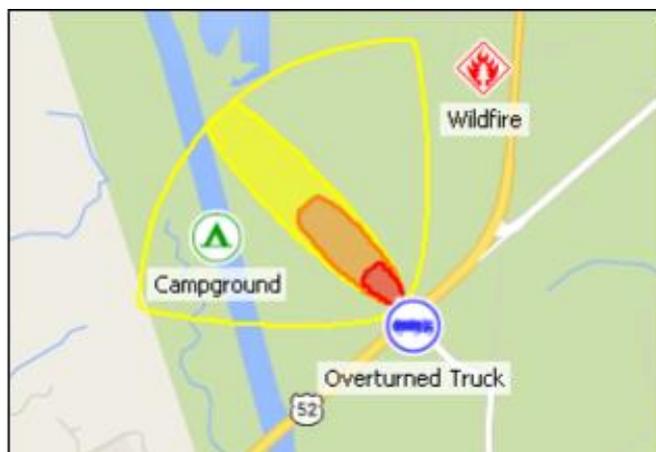
La dispersión atmosférica de la emisión es calculada resolviendo las ecuaciones de conservación de masa, momentum, energía y especies. Como resultados el modelo SLAB identifica la dispersión de la emisión, concentración a través del tiempo y las propiedades de la nube formada.

-ALOHA

ALOHA es un programa de modelado de riesgo que es usado para planificar y responder a emergencias químicas.

El programa es capaz de generar una variedad de imágenes de la zona de riesgo, amenazas en ubicaciones específicas y gráficos de intensidad de la fuente. Esto a partir de información, como es: químico del cual se trata la emergencia, condiciones meteorológicas, el tipo de fuente, etc.

Una zona de amenaza es el área donde un peligro ha excedido el nivel de preocupación (LOC, por sus siglas en inglés), establecido por el usuario. ALOHA muestra hasta tres zonas de amenaza sobrepuestas en una sola imagen (Figura 10). La zona de amenaza roja representa el peor peligro.



Fuente: <https://response.restoration.noaa.gov/sites/default/files/aloha.pdf>

Figura 10. Ejemplo de estimación de zonas de riesgo del programa ALOHA

En ALOHA, un nivel de preocupación (LOC, por sus siglas en inglés), es un valor umbral de un peligro y este representa el valor por encima del cual puede existir una amenaza para las personas o la propiedad. En el programa existen valores establecidos de LOC's que están basados en lineamientos de exposición pública (AEGLs, ERPGs y TEELs) esto debido a que estos lineamientos están específicamente diseñados para predecir cómo responderá el público en general a una exposición corta y en una sola exhibición.

ALOHA establece sus valores LOC de acuerdo con la siguiente jerarquía:

1. **AEGLs** (*Acute Exposure Guideline Levels*): son usadas porque tienen un proceso de revisión riguroso, teniendo múltiples duraciones de exposición e incluyen a personas sensibles.
2. **ERPGs** (*Emergency Response Planning Guidelines*): estas guías están basadas en datos experimentales, sin embargo, sólo son válidas para exposiciones de 60 minutos y no incluyen a personas sensibles.

3. **PACs** (*Protective Action Criteria for Chemicals*): esta base combina los sistemas de las tres principales guías de exposición pública, (AEGL, ERPG, TEEL) e implementar un sistema basado en la jerarquía.

4. **IDLH** (*Immediately Dangerous to Life and Health Limits*): estos son los límites usados cuando ninguna guía de salud pública establece los límites para un químico dado y están basados en los límites de exposición en lugares de trabajo.

6 METODOLOGÍA

6.1 Selección de la muestra

Para el análisis experimental, se utilizaron dos tipos de carbón vegetal: artesanal obtenido en un local informal dedicado a la producción y venta de carbón y otro comercial de marca “El Indito” comprado en un supermercado. Se realizó un cuarteo de las muestras, para su posterior pulverización.

6.2 Tratamiento de la muestra previo a la digestión.

Antes de realizar la digestión ácida de este material, la muestra fue tratada como indica el protocolo de la ASTM D2013 para llevarla a un tamaño de partícula de 250µm, lo cual permitió homogenizar la muestra y se describe a continuación:

A través de un molino de guijarros, en el que se introdujo el material y se dejó ahí por 20 minutos a 65 rpm se logró la pulverización de las muestras. Una vez acabado este tiempo, se realizó el tamizado del carbón para asegurar que el tamaño de partícula fuera el deseado.

Se obtuvo un tamaño de partícula de 250 µm con un peso de 30.4 g de carbón artesanal y 36.6 g de carbón comercial.

Este procedimiento se realizó a en el Laboratorio de Metalurgia Extractiva de la Facultad de Química, edificio D de la UNAM.

6.3 Selección del método de digestión

De la revisión bibliográfica fueron seleccionados tres métodos de digestión que fueron realizaron en este trabajo:

- Método A, propuesto por la ASTM D6414a: En este método se utiliza 1 g de muestra, al que se le añade HNO_3 y HCl , y se utiliza baño maría como método de calentamiento.
- Método B, propuesto por Sun, et al., 1996: En este método se propone utilizar 1 g de muestra, una mezcla ácida de HNO_3 y H_2SO_4 , y se emplea un microondas.
- Método C, Milestone MLS 1200: Se utilizan 0.5 g de muestra y se añade HNO_3 , H_2SO_4 y HF , y también se emplea un microondas.

Para seleccionar el mejor método, con base al porcentaje de recuperación, se utilizó carbón estándar de referencia NIST (1635 a) cuyo certificado indica el contenido de 13 elementos traza, entre los cuales se encuentra el mercurio con una concentración de 83.6 ppb. La Figura 11 muestra el procedimiento seguido en cada método.

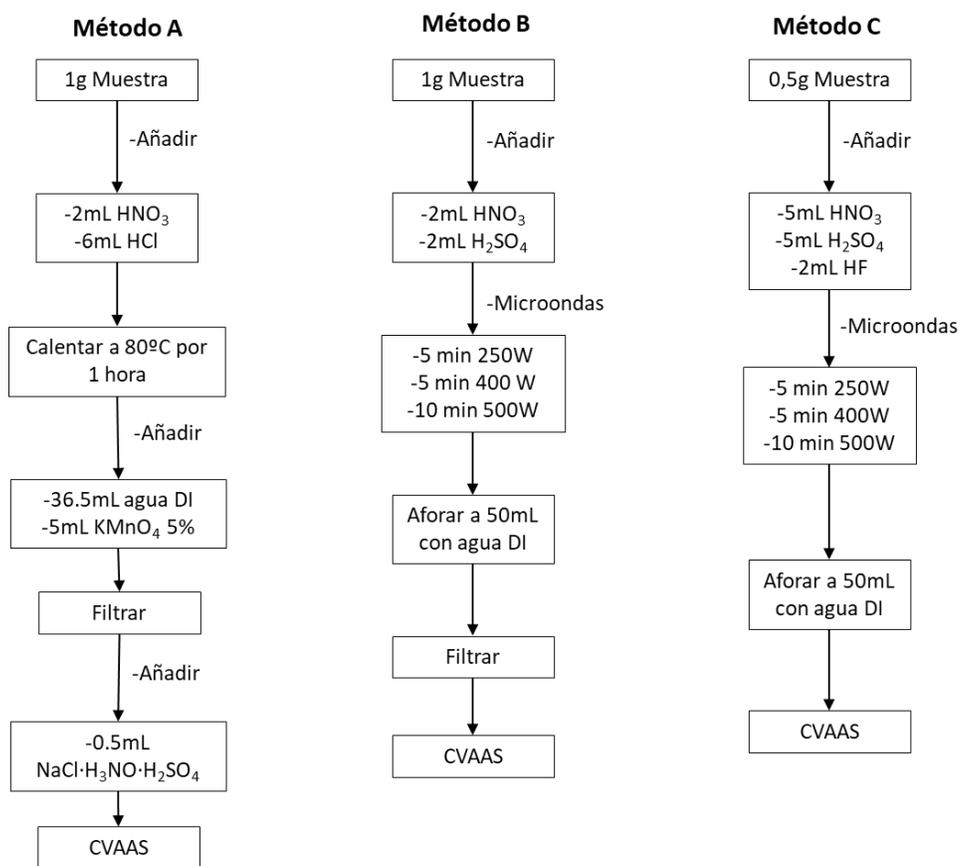


Figura 11. Procedimiento para la digestión de muestras de carbón, A) ASTM D6414a, B) Sun, et al., 1996, C) Millestone MLS 1200

Se eligió el método C (Milestone 1200), por presentar el mayor porcentaje de recuperación de mercurio en el carbón de referencia (Tabla 3).

Tabla 3. Porcentajes de recuperación obtenidos experimentalmente para carbón de referencia

Método	A	B	C
Media	23.96%	46.35%	88.98%

6.4 Digestión de las muestras

Una vez que el material tuvo el diámetro de partícula adecuado, se realizó el proceso de extracción de mercurio.

Se trabajó con una digestión ácida, siguiendo el procedimiento indicado por el método C, asistida por microondas de la marca Milestone MLS 1200 megas. Este microondas está conformado por un carrusel con 6 vasos de teflón que al ser ensamblados permiten que el proceso de digestión sea hermético.

Para asegurar la limpieza de los vasos de teflón utilizados, se aplicó un programa de lavado dentro del horno de microondas, utilizando únicamente la misma mezcla de ácidos de la digestión antes y después de cada ciclo.

Para obtener un número de muestras representativas, se realizaron 20 digestiones de cada carbón y se almacenaron en viales de polietileno de 50 mL, y se refrigeraron a una temperatura de 4°C.

6.5 Determinación de mercurio

La determinación de mercurio se realizó 24 horas después de realizar el proceso de digestión, se tomaron 10ml de la mezcla y se colocaron en un vial, al que se le agregaron unas gotas de KMnO_4 al 5% para después conectarlo al sistema de

generación de hidruros (Figura 12) del equipo de absorción atómica Perkin Elmer PinAAcle 900H.

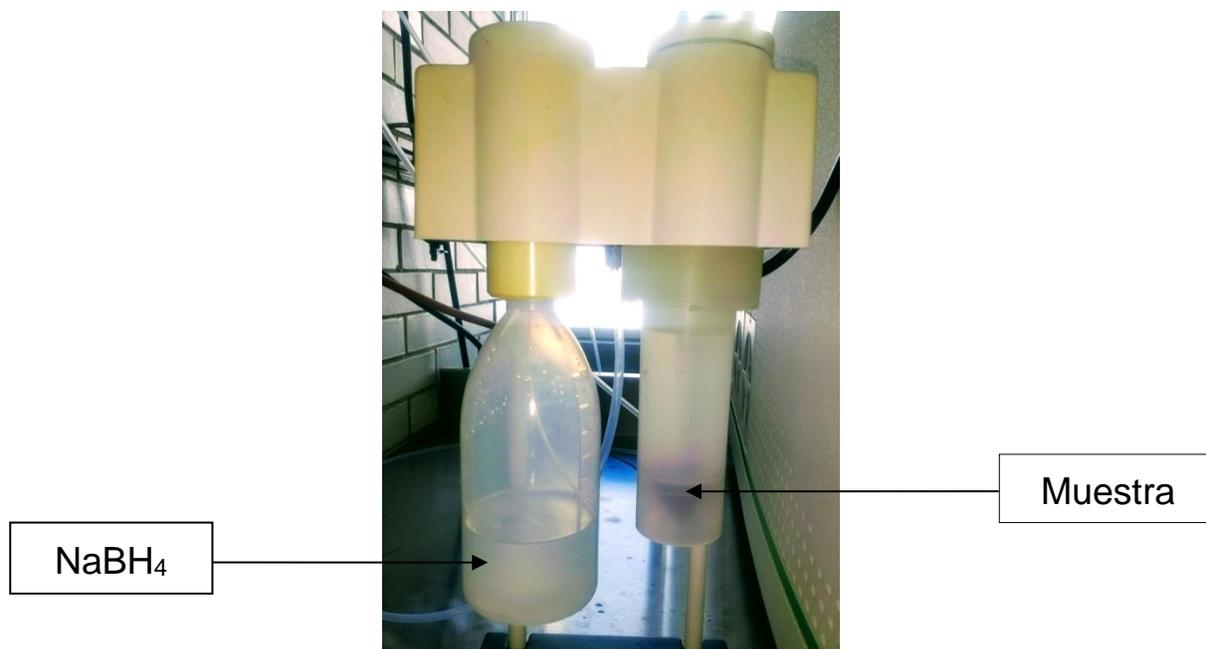


Figura 12. Sistema de generación de hidruros

Al conectar la muestra al generador de hidruros, se burbujea NaBH_4 durante 10 segundos, ya que este es el tiempo de reacción para liberar el mercurio, una vez teniendo el mercurio libre es llevado por el gas acarreador hasta la celda de cuarzo donde se realiza la determinación mediante espectroscopia de absorción atómica.

La determinación de mercurio se realizó por triplicado para las 20 digestiones de cada carbón (comercial y artesanal).

Para determinar la concentración de mercurio en las muestras, se utilizó una curva patrón de concentraciones conocidas.

Este procedimiento se llevó a cabo en el laboratorio de absorción atómica, en la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.

6.5.1 Selección de curva de calibración

Para seleccionar la curva de calibración más adecuada para el método, se realizaron cuatro curvas de calibración, que a continuación se presentan.

Se realizaron dos curvas de calibración (Figura 13 y 14) de 10 a 100 ng de Hg, una con HCl al 1.5% y la otra con HNO₃ al 1.5% para observar si existen diferencias al usar un ácido u otro, y de ser así, con qué ácido se obtiene un mejor resultado. Obteniendo los siguientes resultados:

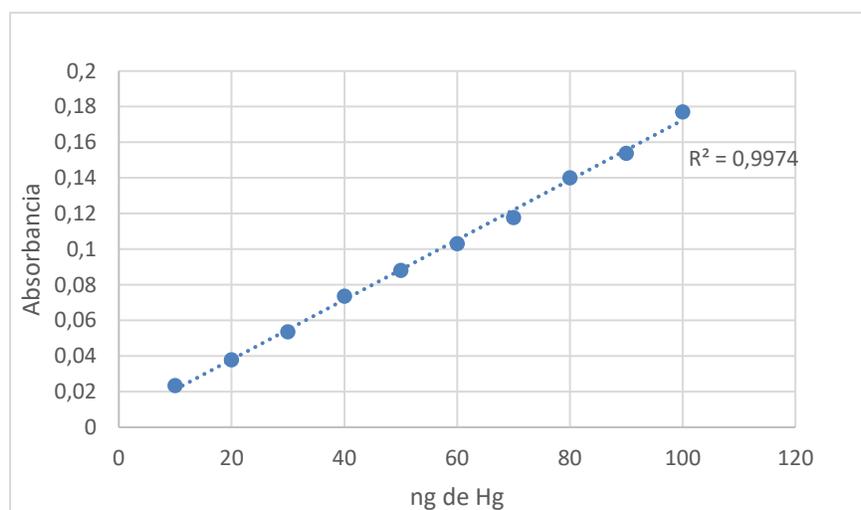


Figura 13. Curva de calibración de Hg con HCl al 1.5%

Límite de detección de 5.44 ng de Hg.

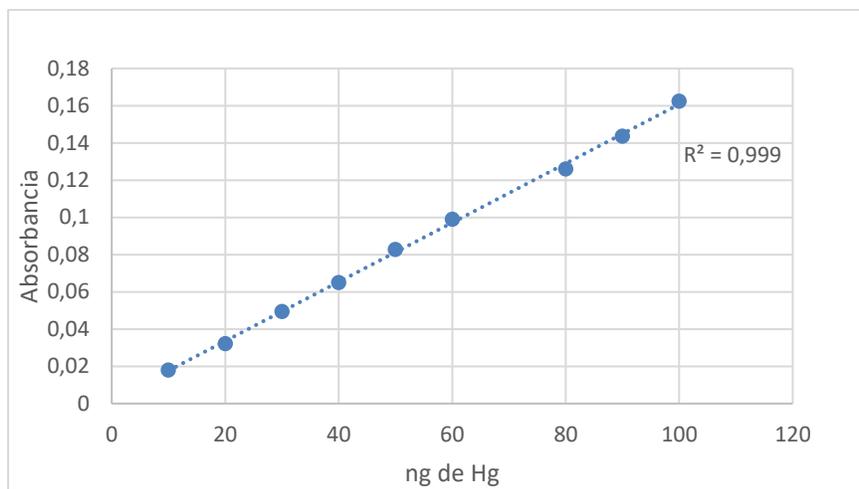


Figura 14. Curva de calibración de Hg con HNO₃ al 1.5%

Límite de detección de 3.46 ng de Hg.

Utilizando HNO₃, se realizó una curva de calibración con masas mayores de 100 a 800 ng de Hg, para observar la linealidad del sistema (Figura 15).

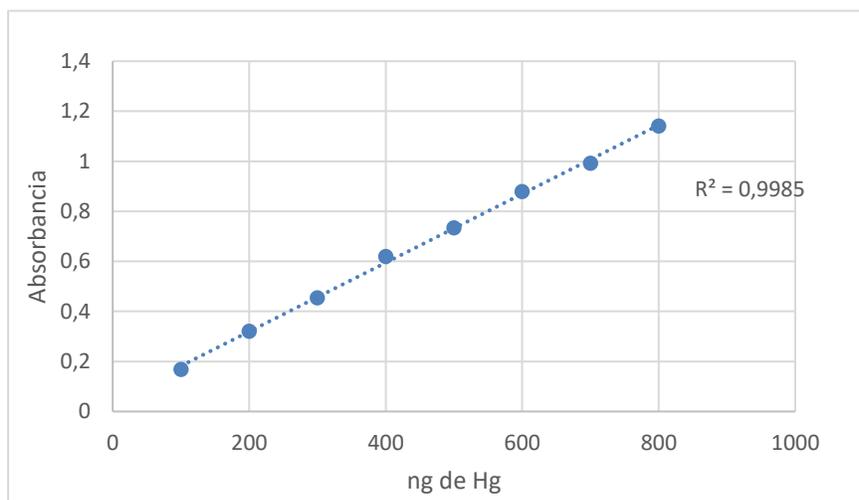


Figura 15. Curva de calibración de 100 a 800 ng de Hg

Límite de detección de 42.76 ng de Hg.

Y por último se realizó la curva de calibración de 10, 20, 30, 50, 80, 100, 150 ng de Hg (Figura 16). Seleccionando esta curva para el análisis de las muestras.

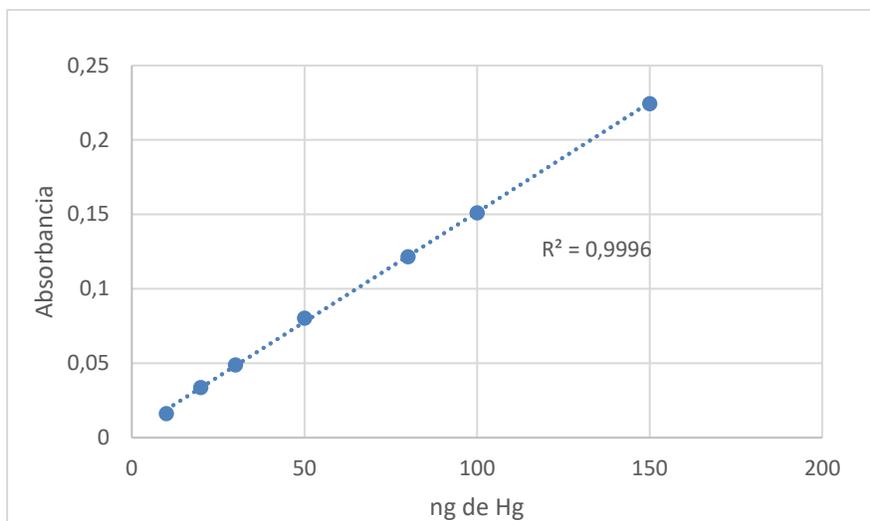


Figura 16. Curva de calibración de 10 a 150 ng de Hg

Límite de detección de 6.03 ng de Hg.

La curva seleccionada fue una curva patrón de masa de Hg vs absorbancia, con puntos de 10,20, 30, 50, 80, 100, 150 ng de Hg, partiendo de una disolución estándar certificada de 1000 ppm se preparó una disolución stock de 1ppm de Hg. La alícuota tomada del stock es equivalente a ng de Hg, como se muestra a continuación:

$$\frac{1\text{mg Hg}}{1000\text{mL}} \times 0.1\text{mL} = 0.0001\text{mg Hg}$$

$$0.0001\text{mg Hg} \times \frac{1 \times 10^6 \text{ng}}{1\text{mg}} = 100\text{ng Hg}$$

6.5.2 Preparación de las soluciones

- HNO₃ 1.5%: Se diluyeron 21.5 mL de ácido nítrico (HNO₃) al 70% en 1000 mL de agua desionizada.
- KMnO₄ 5%: Se pesaron 5 g de KMnO₄ que se diluyeron en 100 mL de agua desionizada.

- NaBH_4 3%: Se pesaron 3 g de NaBH_4 y 1 g de NaOH que se diluyeron en 100 mL de agua desionizada. Esta solución se prepara diariamente.

6.6 Análisis de Rayos X

Para este análisis se realizó una preparación de las muestras sobre un recipiente de polietileno y cubriéndolas con una película de Mylar de 3.5 μm de espesor.

Estas muestras fueron irradiadas con un espectrómetro de Rayos X, para el cual se utilizó un tubo de Rayos X con ánodo de Rh, con condiciones de diferencia de potencial de 35 Kv y una intensidad de corriente de 500 μA .

Los espectros obtenidos fueron analizados mediante el programa QXAS del Organismo Internacional de Energía Atómica (Manual for QXAS, 2005).

Esta actividad se llevó a cabo en el Laboratorio de Aerosoles, del Instituto de Física de la UNAM.

6.7 Selección de los sitios de estudio

Como caso ejemplo, se tomaron negocios de comida en un área del sur de la Ciudad de México (Figura 17) que utilizan carbón para la cocción de los alimentos.

- Sitios marcados de verde (A-D): Negocio de tamales (4)
- Sitios marcados de amarillo (E-G): Negocio de pollos (3)
- Sitios marcados de azul (H-K): Negocios de hamburguesas (4)

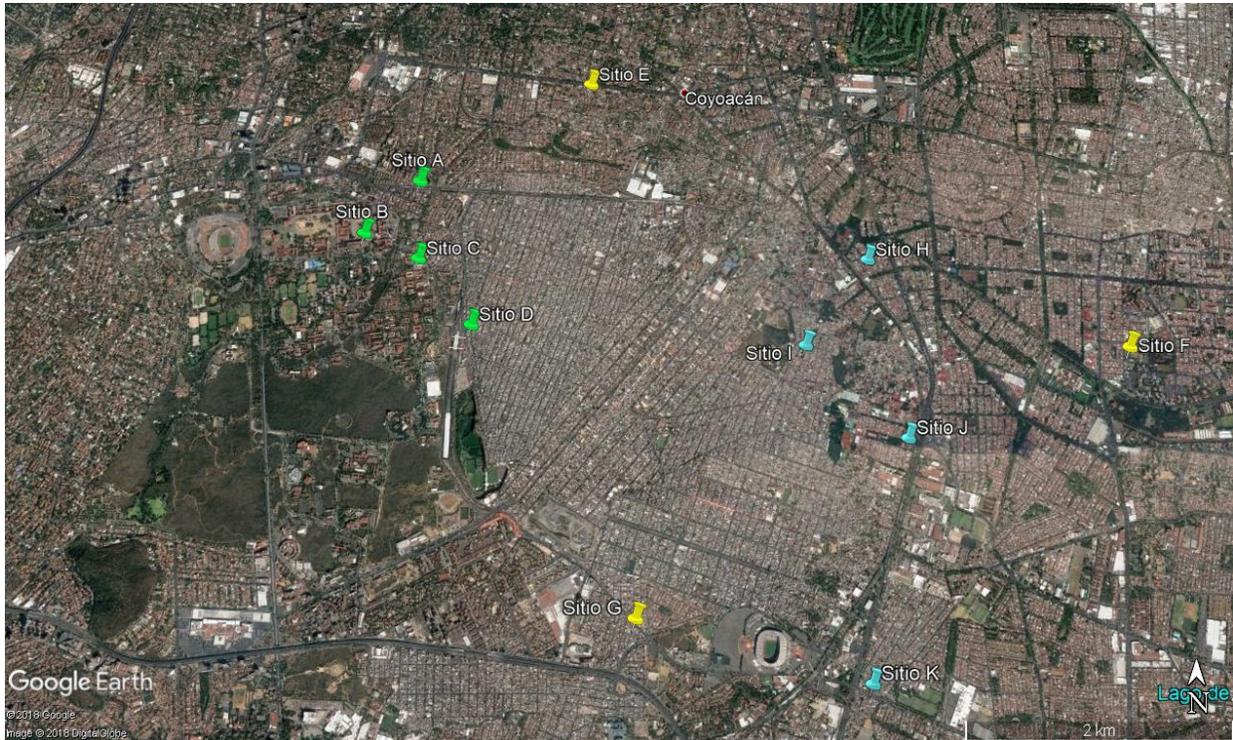


Figura 17. Localización de sitios estudiados como consumidores de carbón

6.8 Cálculo de la emisión

Una vez obtenida la concentración de mercurio en la muestra, se determinó su emisión por combustión, utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Emisión} = \left(\text{Concentración}, \frac{g \text{ Hg}}{kg \text{ carbón}} \right) \left(\text{Consumo}, \frac{kg \text{ carbón}}{h} \right)$$

-Ejemplo del cálculo:

$$\text{Concentración} = 8.51 \frac{ng}{g} \times \frac{1000g}{1kg} \times \frac{1g}{1 \times 10^9 ng} = 8.5 \times 10^{-6} g \text{ Hg} / Kg \text{ de carbón}$$

$$\text{Consumo} = \frac{1 \text{ Kg de carbón}}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ día}}{24 \text{ horas}} = 0.0416 \text{ Kg carbón} / h$$

$$\begin{aligned} \text{Emisión} &= \frac{8.5 \times 10^{-6} g \text{ Hg}}{Kg \text{ carbón}} \times \frac{0.0416 \text{ Kg carbón}}{h} = 3.536 \times 10^{-7} g \text{ Hg} / h \\ &= 3.536 \times 10^{-4} mg \text{ Hg} / h \end{aligned}$$

Para este cálculo se consideró el consumo correspondiente a cada tipo de negocio (Tabla 4). Estos datos fueron obtenidos al asistir personalmente a algunos de los sitios de estudio y encuestar por su consumo de carbón diario. En el caso del negocio de pollos, se muestran dos datos de consumo debido a que, de acuerdo con la información proporcionada, existe diferencia en la venta entre semana y los fines de semana, por lo que el consumo de carbón difiere.

Tabla 4. Consumo de carbón vegetal en puntos de estudio

(L-V= Lunes a Jueves, V-D= Viernes a Domingo)

Negocio	Consumo de carbón
Tamales	1 kg/día
Pollos	40 kg/día L-J 250 kg/día V-D
Hamburguesas	2 kg/día

6.9 Aplicación del modelo ALOHA

Con base en el manual de uso y con un asesoramiento previo, se ingresaron los siguientes datos:

- Datos de localización:

Location Input

Enter full location name:
Location is

Is location in a U.S. state or territory ?
 In U.S. Not in U.S.

Enter approximate elevation
 Elevation is ft m

Enter approximate location
 deg. min.
 Latitude N S
 Longitude E W

*Fuente: www.repsa.unam.mx

- Selección de día y horario:

Date and Time Options

You can either use the computer's internal clock for the model's date and time, or set a constant date and time.

Use internal clock Set a constant time

Internal Clock Time is:

Mon Jan 22 12:32:12 2018

OK Cancel Help

- Selección del contaminante:

Chemical Information

View: Pure Chemicals Solutions

D-LIMONENE
LUTIDINE
MALONONITRILE
MECHLORETHAMINE
MERCURY
MESITYL OXIDE
METHACROLEIN DIACETATE
METHACRYLALDEHYDE
METHACRYLIC ACID
METHACRYLIC ANHYDRIDE
METHACRYLONITRILE
METHACRYLOYLOXYETHYL ISOCYANATE
METHANE

Select
Cancel
Add
Modify
Delete
Help

- Ingresar Meteorología:

Atmospheric Options

Wind Speed is: knots mph meters/sec Help

Wind is from: Enter degrees true or text (e.g. ESE)

Measurement Height above ground is: Help
 OR feet meters

Ground Roughness is: Help
 Open Country Urban or Forest OR Input Roughness [Z0]:
 Open Water

Select Cloud Cover: Help
 OR [0 - 10]
 complete cover partly cloudy clear

OK Cancel

Atmospheric Options 2

Air Temperature is: Degrees F C Help

Stability Class is: Help A B C D E F Override

Inversion Height Options are: Help
 No Inversion Inversion Present Height is: feet meters

Select Humidity: Help
 OR %
 wet medium dry (0 - 100)

OK Cancel

- Datos de la fuente de emisión:

6.10 Aplicación del modelo de dispersión Gaussiana

Por último, para la determinación de la concentración máxima de acuerdo con la emisión calculada, se utilizó el modelo gaussiano (Turner, 1994).

Las ecuaciones que se utilizaron se muestran a continuación:

$$C = \frac{Q}{2\pi U \sigma_y \sigma_z} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y^2}{\sigma_y^2} + \frac{(z-H)^2}{\sigma_z^2} \right) \right]$$

Donde:

C: Concentración del contaminante

Q: Emisión de gas

z: Distancia en el eje z

y: Distancia en el eje y

h: Altura de la chimenea

H: Altura efectiva de la chimenea

σ_y, σ_z : Desviaciones normales horizontal y vertical respectivamente

$$\sigma = \exp[I + J(\ln x) + K(\ln x)^2]$$

En donde:

σ : Desviación normal de la concentración del contaminante, ya sea horizontal σ_y o vertical σ_z

$\ln x$: Logaritmo natural de la distancia a nivel de suelo

I, J, K : Constantes empíricas para una condición de estabilidad correspondiente a cada valor de σ

7 RESULTADOS

A continuación, se muestran los resultados obtenidos con el Método C (Milestone 1200) para la determinación de mercurio de las muestras de carbón vegetal, donde para el carbón comercial (Tabla 5) se observa que la mayoría de los resultados no se pudieron determinar debido a su bajo contenido de mercurio, con una media de 8.51 ng/g.

Por otro lado, para el carbón artesanal la mayoría de los valores se encuentran por arriba del límite de detección, con una media de 26.04 ng/g (Tabla 6).

7.1 Determinación de mercurio en muestras

Tabla 5. Concentraciones de mercurio en carbón comercial

(ND= No Detectable).

CLAVE	Absorbancia	Concentración de Hg (ng/g)
7/NOV/17-5	-	ND
8/NOV/17-2	0.00308855	25.80
8/NOV/17-3	-	ND
11/NOV/17-2	-	ND
11/NOV/17-3	-	ND
16/NOV/17-2	0.00142558	8.91
16/NOV/17-3	-	ND
16/NOV/17-1-2	-	ND
16/NOV/17-2-2	-	ND
23/NOV/17-1	-	ND
23/NOV/17-2	-	ND
23/NOV/17-3	-	ND
23/NOV/17-6	0.00125059	8.02
23/NOV/17-1-2	-	ND
23/NOV/17-2-2	-	ND
23/NOV/17-3-2	-	ND
23/NOV/17-6-2	-	ND
28/NOV/17-1	-	ND
28/NOV/17-2	-	ND
28/NOV/17-6	-	ND
	MEDIA	8.51

Tabla 6. Concentraciones de mercurio en carbón artesanal

(<LD= Menor al Límite de Detección)

CLAVE	Absorbancia	Concentración de Hg (ng/g)
8/NOV/17-4	0.00056379	<LD
8/NOV/17-5	0.00273471	21.84
11/NOV/17-4	0.00036567	<LD
11/NOV/17-5	0.00141386	9.84
16/NOV/17-4	0.00573526	35.62
16/NOV/17-5	0.00466552	28.70
16/NOV/17-4-2	0.00537293	32.77
16/NOV/17-5-2	0.0059419	36.01
23/NOV/17-4	0.00357457	22.95
23/NOV/17-5	0.0075055	48.22
23/NOV/17-4-2	0.00647389	41.52
23/NOV/17-5-2	0.00275155	18.58
28/NOV/17-3	0.0074453	52.70
28/NOV/17-4	0.00256257	17.97
28/NOV/17-5	0.00257129	17.78
28/NOV/17-1-2	0.00498879	34.34
23/NOV/17-2-2	0.00301296	21.37
28/NOV/17-3-2	0.00405016	28.48
28/NOV/17-4-2	0.00240822	17.06
28/NOV/17-5-2	0.00419681	29.46
	MEDIA	26.04

7.2 Análisis de Rayos X

Se realizó el análisis de Rayos X de las dos muestras de carbón vegetal, y en el espectro (Figura 18), se indican las señales pertenecientes a los elementos determinados por esta técnica, y en la Tabla 7 se muestran las concentraciones determinadas, junto con los datos teóricos del certificado del carbón de referencia NIST 1635a.

Con relación a mercurio, no se detectó debido a que esta técnica tiene un límite de detección de 470 ng/g para este elemento.

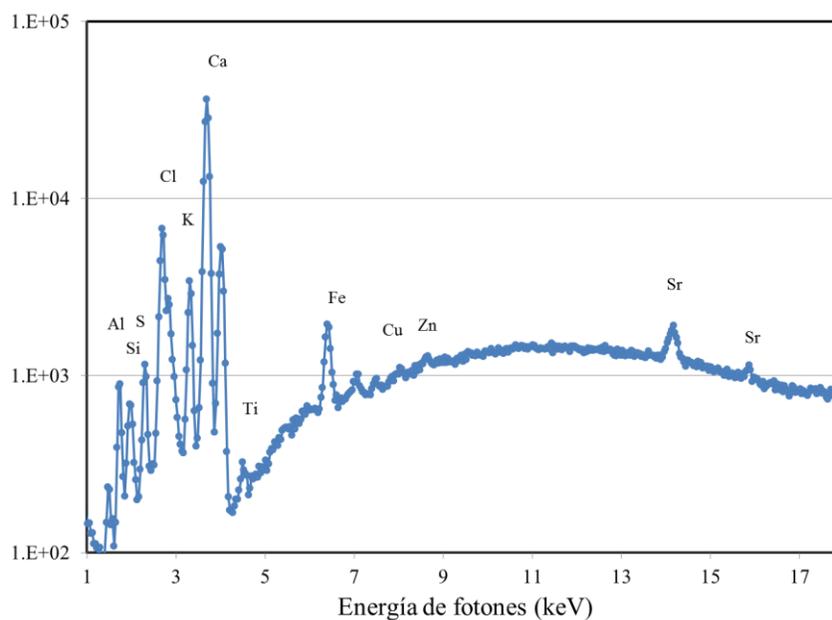


Figura 18. Espectro de Rayos X de las muestras de carbón vegetal

Tabla 7. Análisis de Rayos X

Elemento	Carbón artesanal	Carbón Comercial	NIST 1635a
Na %	0.0110	0.084	0.1031
Mg %	0.041	0.026	0.2303
Al %	0.084	0.066	0.5437
S %	0.075	0.053	0.2909
Cl mg/kg	106	141	15.4
K %	0.39	0.32	0.01874
Ca %	2.66	2.17	1.087
Ti %	0.0036	0.0030	0.0524
Fe %	0.021	0.024	0.2472
Cu mg/kg	2.47	1.34	11.42
Zn mg/kg	4.9	4.68	7.3
Sr %	0.015	0.0022	0.016
Pb mg/kg	2.62	2.78	2.85
Hg mg/kg	ND	ND	0.0836

7.3 Emisiones calculadas

La emisión se calculó para cada tipo de negocio, tomando en cuenta el consumo de carbón diario y utilizando la concentración de mercurio de las dos muestras de carbón (comercial y artesanal) antes determinada (Tabla 8).

Tabla 8. Emisiones calculadas

NEGOCIO	EMISIÓN (mg Hg/h)	
	CARBÓN COMERCIAL	CARBÓN ARTESANAL
TAMALES	3.536×10^{-4}	1.083×10^{-3}
POLLOS	1.41×10^{-2} L-J	4.32×10^{-2} L-J
	8.85×10^{-2} V-D	0.271 V-D
HAMBURGUESAS	7.05×10^{-4}	2.16×10^{-3}

7.4 Aplicación del modelo ALOHA

Para el modelo ALOHA, se ingresaron los datos de emisión calculados para los dos tipos de carbón, sin embargo, no se pudo observar la dispersión porque los valores de concentración para las zonas de riesgo son más bajos de los establecidos por el programa.

Se ingresaron distintos datos de emisión para observar en cual el programa mostraba una dispersión, se encontró que la concentración mínima fue 8,644 g/h (Figura 19).



Figura 19. Dispersión del modelo ALOHA

7.5 Aplicación del modelo Gaussiano

Utilizando el modelo Gaussiano se determinó la concentración del contaminante de 0.2 a 10 metros, obteniendo los siguientes resultados para cada carbón, en los diferentes tipos de negocios (Figura 20 a 25).

Distancia (m)	Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
0.2	4.19383E-11
0.4	1.4051E-11
0.6	7.54578E-12
0.8	4.89354E-12
1	3.51343E-12
2	1.28789E-12
3	7.28984E-13
4	4.90732E-13
5	3.6268E-13
6	2.84132E-13
7	2.31635E-13
8	1.94369E-13
9	1.66706E-13
10	1.45452E-13

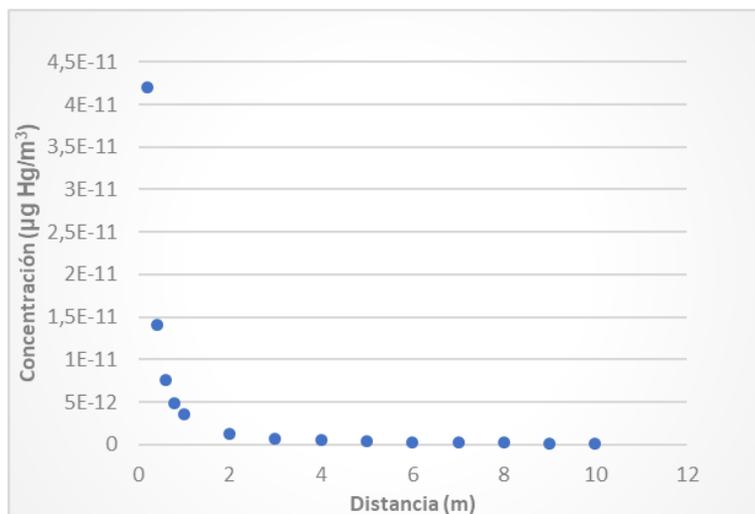


Figura 20. Concentración de mercurio emitida por tamales con carbón comercial

Distancia (m)	Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
0.2	3.56404E-10
0.4	1.1941E-10
0.6	6.41263E-11
0.8	4.15868E-11
1	2.98582E-11
2	1.09449E-11
3	6.19513E-12
4	4.17039E-12
5	3.08217E-12
6	2.41464E-12
7	1.96851E-12
8	1.65181E-12
9	1.41672E-12
10	1.2361E-12

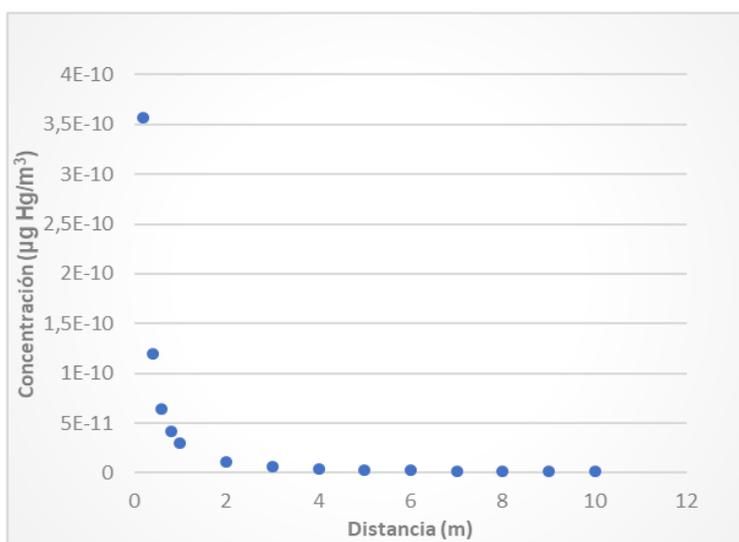


Figura 21. Concentración de mercurio emitida por tamales con carbón artesanal

Distancia (m)	Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	L-J	V-D
0.2	4.64927E-09	2.9177E-08
0.4	1.55769E-09	9.7753E-09
0.6	8.36523E-10	5.2496E-09
0.8	5.42497E-10	3.4044E-09
1	3.89498E-10	2.4443E-09
2	1.42775E-10	8.9599E-10
3	8.08149E-11	5.0715E-10
4	5.44024E-11	3.414E-10
5	4.02066E-11	2.5232E-10
6	3.14988E-11	1.9767E-10
7	2.5679E-11	1.6115E-10
8	2.15477E-11	1.3522E-10
9	1.8481E-11	1.1598E-10
10	1.61248E-11	1.0119E-10

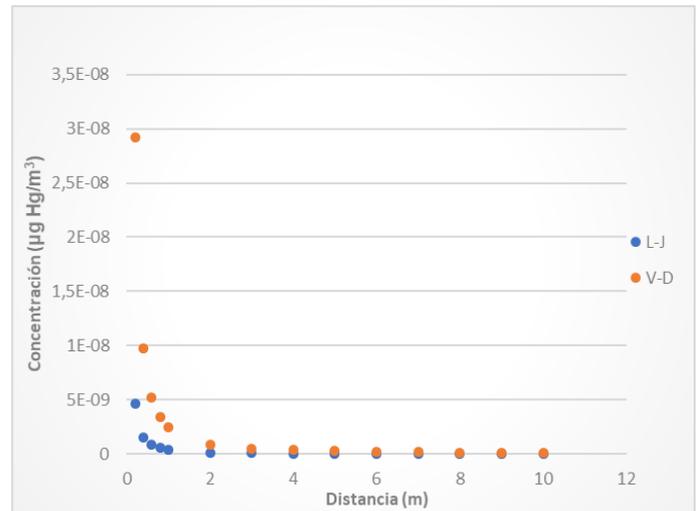


Figura 22. Concentración de mercurio emitida por pollos con carbón comercial

Distancia (m)	Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	L-J	V-D
0.2	1.42324E-08	8.9309E-08
0.4	4.76845E-09	2.9922E-08
0.6	2.56079E-09	1.6069E-08
0.8	1.6607E-09	1.0421E-08
1	1.19234E-09	7.4819E-09
2	4.37067E-10	2.7426E-09
3	2.47393E-10	1.5524E-09
4	1.66538E-10	1.045E-09
5	1.23081E-10	7.7234E-10
6	9.6425E-11	6.0507E-10
7	7.86092E-11	4.9327E-10
8	6.59624E-11	4.1391E-10
9	5.65746E-11	3.5501E-10
10	4.93617E-11	3.0974E-10

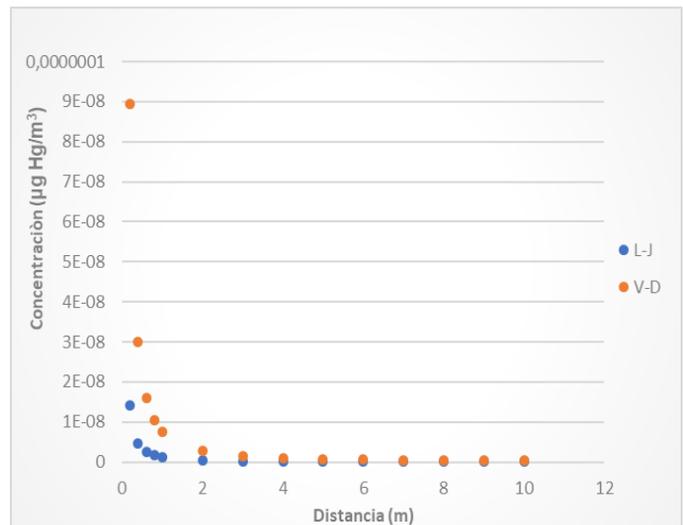


Figura 23. Concentración de mercurio emitida por pollos con carbón artesanal

Distancia (m)	Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
0.2	2.25347E-10
0.4	7.55004E-11
0.6	4.05458E-11
0.8	2.62945E-11
1	1.88787E-11
2	6.92023E-12
3	3.91705E-12
4	2.63685E-12
5	1.94879E-12
6	1.52673E-12
7	1.24465E-12
8	1.0444E-12
9	8.95764E-13
10	7.8156E-13

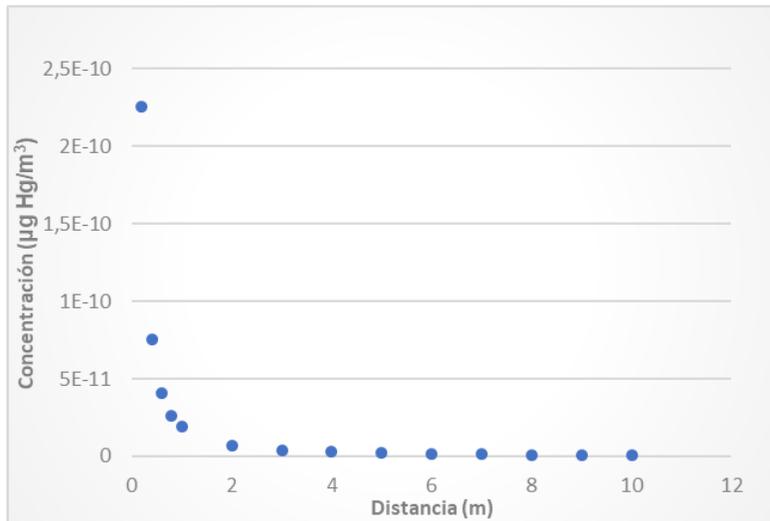


Figura 24. Concentración de mercurio emitida por hamburguesas con carbón comercial

Distancia (m)	Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
0.2	7.11622E-10
0.4	2.38422E-10
0.6	1.28039E-10
0.8	8.30352E-11
1	5.96171E-11
2	2.18534E-11
3	1.23696E-11
4	8.3269E-12
5	6.15407E-12
6	4.82125E-12
7	3.93046E-12
8	3.29812E-12
9	2.82873E-12
10	2.46808E-12

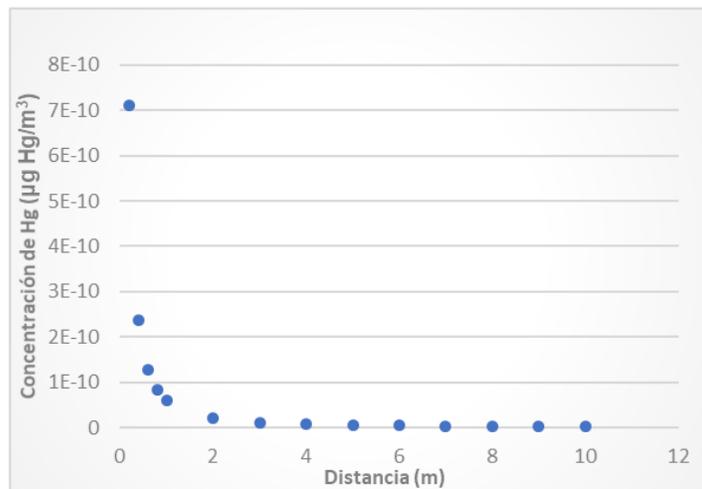


Figura 25. Concentración de mercurio emitida por hamburguesas con carbón artesanal

Como se puede observar en las figuras anteriores, la mayor concentración se encuentra en 0.2 metros, llegando a niveles muy bajos ($1.28 \times 10^{-12} \mu\text{g}$ de Hg/m^3) a una distancia muy corta de alrededor de 2 metros.

Por lo anterior, el mayor impacto es en la fuente y en las personas que ahí se encuentran.

Tomando en cuenta las concentraciones máximas y mínimas emitidas por cada uno de los establecimientos, y observando el número de negocios de cada uno de ellos presentes en el área de estudio, se calculó la contribución total por cada tipo de negocio al día (Tabla 9).

Tabla 9. Concentraciones máximas calculadas por tipo de negocio

NEGOCIO	Concentración máxima ($\mu\text{g Hg}/\text{m}^3$)		Concentración mínima ($\mu\text{g Hg}/\text{m}^3$)	
	Carbón Comercial	Carbón Artesanal	Carbón Comercial	Carbón Artesanal
Tamales (4)	1.67×10^{-10}	1.42×10^{-9}	5.8×10^{-13}	4.96×10^{-12}
Pollos (3)	1.39×10^{-8} L-J 8.73×10^{-8} V-D	4.26×10^{-8} L-J 2.67×10^{-7} V-D	4.83×10^{-11} L-J 3.03×10^{-10} V-D	1.47×10^{-10} L-J 9.27×10^{-10} V-D
Hamburguesas (4)	9×10^{-10}	2.84×10^{-9}	3.12×10^{-12}	9.84×10^{-12}

8 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En las curvas de calibración realizadas con HNO_3 y HCl se encontró que se obtiene un mejor coeficiente de correlación utilizando HNO_3 , por lo que se decidió trabajar con este ácido para obtener mejores resultados.

Por otro lado, al realizar curvas de calibración con concentraciones pequeñas desde 10 hasta 800 ng de Hg se observó que el mercurio mantiene una linealidad dentro de ese rango.

Al realizar el análisis del carbón vegetal se comprobó la presencia de mercurio en las dos muestras de carbón (comercial y artesanal). Esto debido a que elementos como el mercurio pueden llegar a estar presentes en la madera por la exposición a ellos durante el crecimiento de la planta (Gratt, 1996).

En los métodos de digestión probados, se obtuvo un mayor porcentaje de recuperación en el establecido por el microondas Millestone MLS 1200 mega. Esto debido a que en el método de la ASTM D6414, el proceso de digestión se realiza con un calentamiento a baño maría, y en las condiciones del laboratorio, no se podía controlar la evaporación de la mezcla de ácidos, por lo que había pérdidas.

Por otro lado, los otros dos métodos (B y C) utilizan un microondas como digestor, que es un sistema hermético que permite que las condiciones de la digestión tengan mayor control, sin embargo, estos dos métodos varían tanto en la cantidad de muestra, como en la mezcla de ácidos utilizada.

Dentro de la mezcla de ácidos utilizada en el método C, se agrega ácido fluorhídrico que destruye la sílice presente en las muestras de carbón, por lo que el resultado final de la digestión es una mezcla totalmente líquida y traslúcida, lo que evita el paso de la filtración, esto reduce la manipulación de la muestra que es muy

importante, sobre todo cuando se trabaja con analitos que son volátiles como el mercurio.

La concentración de mercurio en el carbón artesanal fue mayor que la determinada en el carbón comercial, esto se puede deber a que, siendo un carbón comercial, el proceso de producción y la selección de la materia prima sean más rigurosos.

Para observar la dispersión del contaminante se eligió el modelo ALOHA debido a que está aprobado por la US-EPA para la evaluación de riesgo en el ambiente y es de libre uso. Se ingresaron los valores de emisión determinados para cada carbón, sin embargo, no se pudo observar la dispersión, ya que los valores de concentración en las zonas de exposición son menores a los establecidos por el programa (Tabla 10). Esto indica de acuerdo con el programa ALOHA que la emisión de mercurio a partir de las muestras de carbón analizadas no representa un riesgo para la población expuesta.

Tabla 10. Límites de exposición (LOC) para mercurio en el programa ALOHA

LINEAMIENTO	LOC
AEGL -3 (60 min)	8.9 mg/m ³
AEGL -2 (60 min)	1.7 mg/m ³
AEGL -1 (60 min)	N/A
ERPG -3	0.5 ppm
ERPG -2	0.25 ppm
ERPG -1	N/A
PAC -3	8.9 mg/m ³
PAC -2	1.7 mg/m ³
PAC -1	0.15 mg/m ³
IDLH	10 mg/m ³

Con el modelo Gaussiano se pudo observar la concentración del contaminante con respecto a la distancia, y se encontró que la concentración máxima está en el punto más cercano a la fuente, esto debido a que es una fuente a nivel de piso y en todos los negocios se observó que la concentración es mayor utilizando carbón artesanal (Figura 26 a 28).

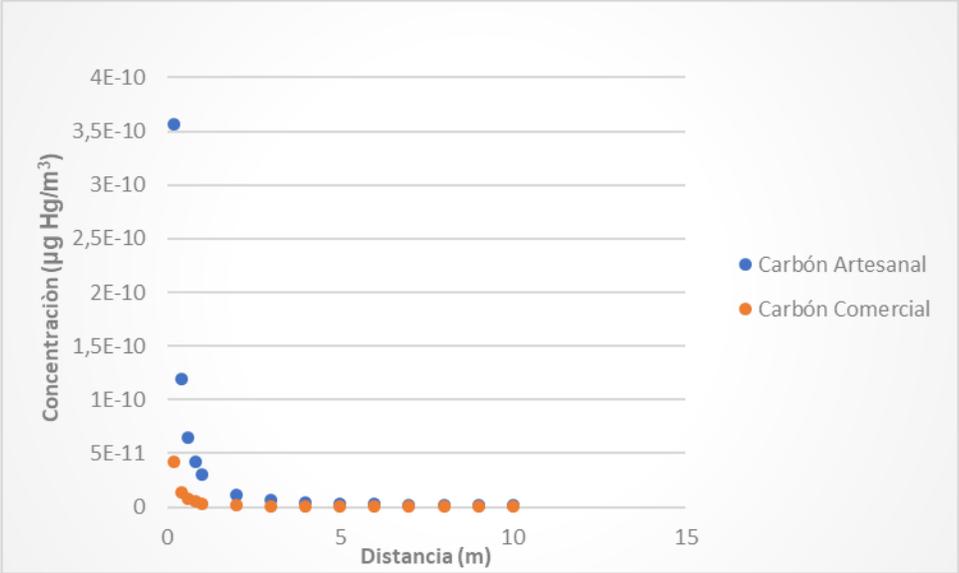


Figura 26. Concentración de mercurio emitida por negocio de tamales

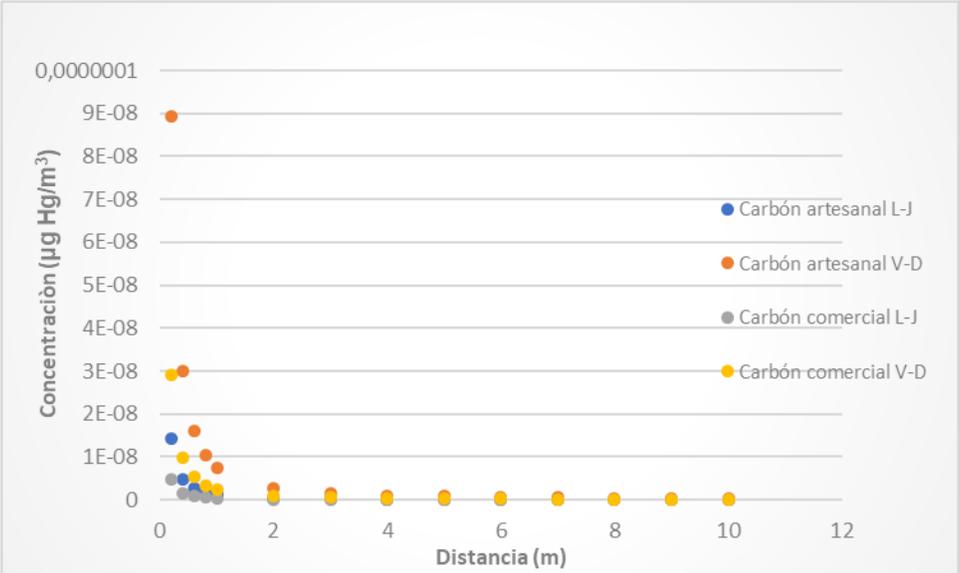


Figura 27. Concentración de mercurio emitida por negocio de pollos

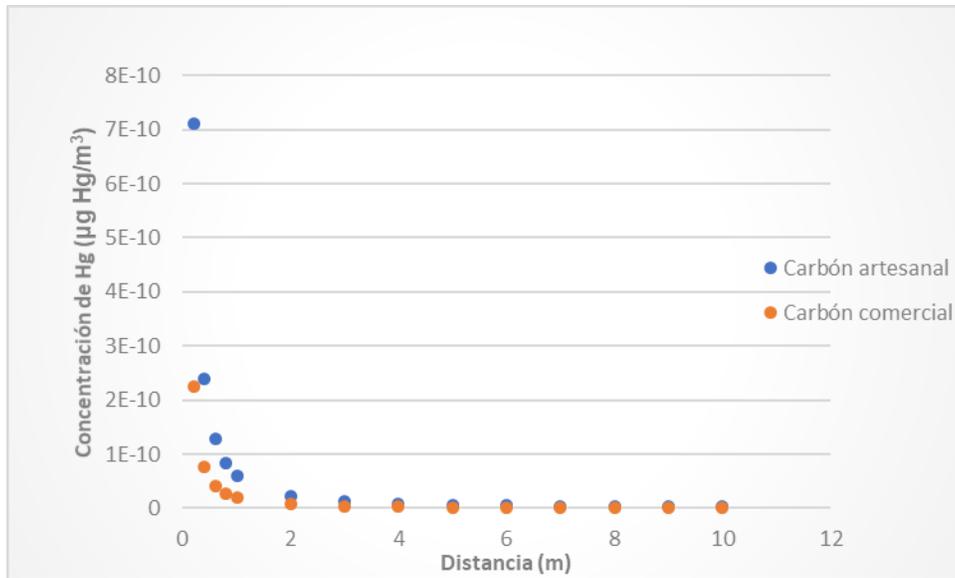


Figura 28. Concentración de mercurio emitida por negocio de hamburguesas

Comparando la emisión de todos los negocios estudiados (Figura 29 y 30), se pudo observar que las concentraciones más altas se encontraron en los negocios de pollos, tanto en el consumo semanal como en el de fin de semana.

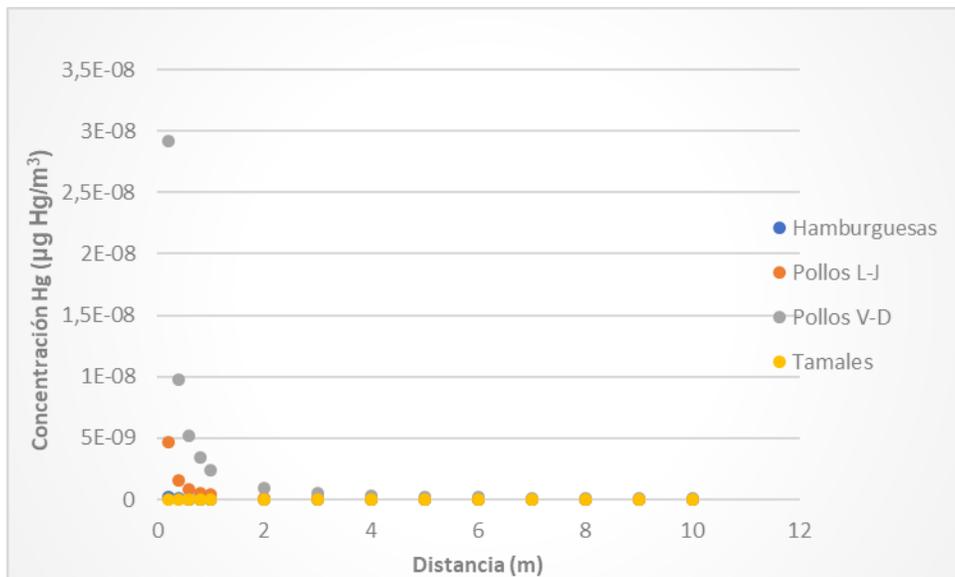


Figura 29. Emisión de mercurio con carbón comercial

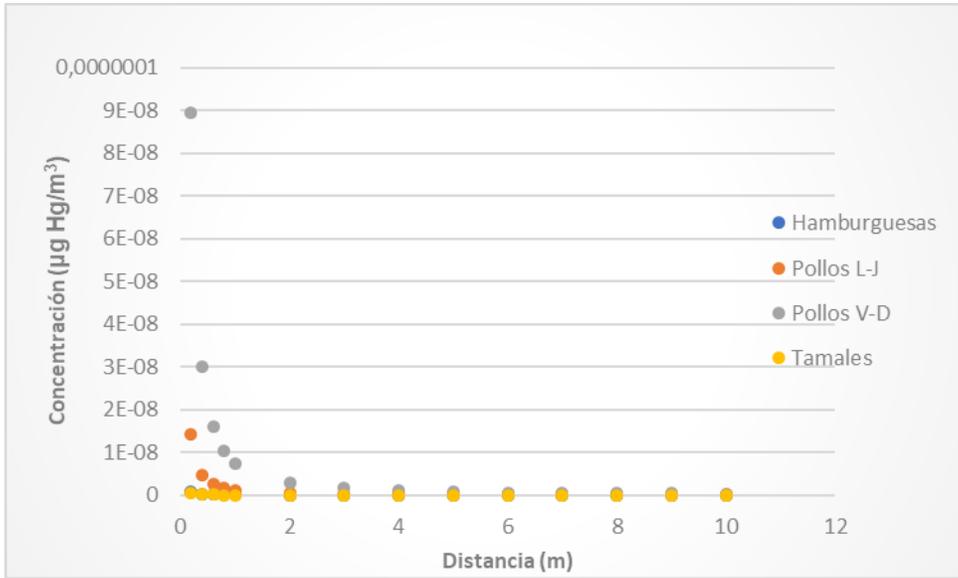


Figura 30. Concentración de mercurio emitida con carbón artesanal

9 CONCLUSIONES

De acuerdo con la bibliografía consultada, países desarrollados como Estados Unidos, Canadá, China, Italia, entre otros, tienen bien identificado el transporte, dispersión, concentración y depósito atmosférico por mercurio; así como estudios de exposición a nivel local e internacional para los diferentes ecosistemas de su entorno, sin embargo, en México existen pocos estudios, por lo que este trabajo es relevante y representa un avance en este tema.

El método seleccionado para la digestión de las muestras, el cual utiliza ácido nítrico, sulfúrico y fluorhídrico, permitió obtener el 88.98% de recuperación para mercurio y fue mejor que los métodos indicados en los protocolos de la ASTM y US-EPA.

En el análisis de Rayos X se observó que la composición de las dos muestras de carbón vegetal es muy parecida y en este análisis no se pudo determinar la presencia de mercurio, esto debido a que esta técnica tiene un límite de detección para mercurio de 470 ng/g.

El sistema generador de hidruros (vapor frío, NaBH_4), acoplado a un equipo de absorción atómica representó una técnica analítica eficiente y fiable para la cuantificación de mercurio en las muestras de carbón vegetal.

De acuerdo con el modelo ALOHA y a la ecuación de Pasquill-Gillford, la calidad del aire con respecto a la concentración de mercurio en fase vapor en el ambiente fue satisfactoria, cuyo valor de referencia es 0.15 mg/m^3 en un promedio de 60 minutos.

La concentración promedio de mercurio obtenida en el carbón vegetal tipo “artesanal” fue mayor con respecto al tipo “comercial” (26.04 ppb y 8.51 ppb, respectivamente). Lo cual sugiere revisar el proceso de obtención, así como el tipo de madera que se utiliza para su elaboración.

La concentración de mercurio en el carbón vegetal obtenida en este estudio fue mayor con respecto a la concentración reportada a nivel internacional (4 ppb) sugiriendo que la variabilidad de este tipo de carbón debe de ser considerada para estudios posteriores.

La calidad del aire por mercurio fue satisfactoria y no representa un efecto perjudicial para el ambiente con respecto a su contenido de mercurio; sin embargo, es necesario evaluar otros contaminantes que pueden estar en niveles más altos de concentración, debido a que este tipo de carbón se seguirá utilizando para los próximos años en el servicio restaurantero por tener bajo costo.

10 RECOMENDACIONES

Como estudios complementarios, se recomienda realizar un estudio de exposición a mercurio en estas fuentes y realizar lo mismo para otros contaminantes presentes en el carbón vegetal que puedan resultar un riesgo.

Referente a las fuentes de emisión como son los restaurantes que utilizan este tipo de carbón, se recomienda identificarlas y conocer los consumos de este combustible, para continuar con este tipo de estudios.

Este estudio se realizó únicamente para dos muestras de carbón vegetal (artesanal y comercial), sin embargo, sería importante realizar esta investigación con otras muestras de carbón, provenientes de diferentes zonas o de otras marcas que se encuentran en el mercado.

Regular los establecimientos que producen carbón vegetal para que los procesos y la materia prima que utilizan cumpla con especificaciones que garanticen la calidad del producto.

Como seguimiento del mercurio como contaminante tóxico, se recomienda establecer límites de emisión de mercurio y realizar un monitoreo continuo de este contaminante.

11 REFERENCIAS

-ASTM 1994. American Society for Testing and Materials. ASTM D2013, Standard Method of Preparing Coal Samples for Analysis.

-ASTM 2006. American Society for Testing and Materials. ASTM D6414 a/b, Standard Test Methods for Total Mercury in Coal and Coal Combustion Residues by Acid Extraction or Wet Oxidation/Cold Vapor Atomic Absorption.

-ATSDR 1999. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, Toxicological Profile for Mercury.

-Dapiaggi, M., Leva, F., Rabuffetti, D., Ayrault, S., Gaudry, A., Cenci, R.M. 2001. Reliability and accuracy of environmental analytical data on moss samples: An interlaboratory comparison. *Environmental Technology.*, 22(10): 1183-1192.

-De la Rosa D. A., T. Volke Sepulveda, G. Solorzano, C. Green, R. Tordon, S. Beachamp. 2004. Survey of atmospheric total gaseous mercury in Mexico. *Atmospheric Environment.* 38: 4839-4846.

-De Oliveira Elisabeth. Sample Preparation for Atomic Spectroscopy: Evolution and Future Trends. *Journal of Brazilian Chemical Society.* Vol. 14 Núm. 2 (2003). 174-182.

-Doering, W. E., James R. R., Echols, R. T., 2000. A sequential injection cold-vapor atomic absorption method for the determination of total mercury. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 368, 475-479.

-EPA 2017. Support Center for Regulatory Atmospheric Modeling (SCRAM). Recuperado de: <https://www.epa.gov/scram> Fecha de consulta: 10 Febrero 2018

-ERPG 2018. Emergency Response Planning Guidelines. American Industrial Hygiene Association. (<https://www.aiha.org>).

-FAO 1983. Food and Agriculture Organization. Métodos simples para fabricar carbón vegetal. Estudio FAO: Montes 41.

-Fuentes G., G. 2017. Estimación de emisiones de mercurio a la atmósfera y su modelación para evaluar la calidad del aire por la operación de centrales carboeléctricas en México. (tesis doctoral). Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México.

-FAO 2010. Food and Agriculture Organization. Evaluación de los recursos forestales mundiales. Estudio FAO: Montes 163.

-García M, J.C. 2008. Carbón de encino: Fuente de calor y energía. CONABIO. Biodiversitas 77:7-9

-Gratt, L. B. 1996. Air Toxic Risk Assessment and Managment: Public Health Risk from Normal Operations. Van Nostrand Reinhold. USA.

-Hansen, A., Gay, D., 2013. Observations of mercury wet deposition in Mexico. *Environmental Science and Pollution Research*. 20, 8316-8325. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2012-3>

-Harris, D. C. 2007. Análisis químico cuantitativo. 3a Edición. Editorial Reverté. Barcelona, España. 494-496

-Hunter D, Russell DS. 1954. Focal cerebral and cerebellar atrophy in a human subject due the organic mercury compounds. *Journal of Neurology Neurosurgery and Psychiatry*. 17:235-241

-IARC 1993. International Agency for Research on Cancer. Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry: Evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol 58.

-INECC 2017. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Información preliminar de las fuentes nacionales con respecto al Convenio de Minamata.

-INEGI 2014. Instituto Nacional de Estadística. Censos Económicos. Minería.

-IRIS 1998. Integrated Risk Information System. U.S. Environmental Protection Agency Chemical Assessment Summary National Center for Environmental Assessment. Mercury, elemental.

-Jiménez 2009. Desarrollo de Métodos analíticos para especiación de mercurio y su aplicación a la comarca de Almadén. Jiménez Moreno, María. Ediciones de la Universidad de Catilla- La Mancha. Cuenca.

-López-Antón, M.A., Díaz-Somoano, M., Ochoa-González, R., Martínez-Tarazona, M.R. 2012. Analytical methods for mercury analysis in coal and coal combustion by-products. *International Journal of Coal Geology*. 94:44–53.

-Manual for QXAS, 2005. International Atomic Energy Agency, Viena.

-Martínez, L. 2008. Estudio del Gas Asociado al Carbón Mexicano. Informe inédito para el Servicio Geológico Mexicano.

-Melendez, P., Camacho, A.A., 2009. Espectrometría de fluorescencia de rayos X. Aventuras del pensamiento. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Chihuahua.

-Molina, C. I., F.-M. Gibon, J.-L. Duprey, E. Dominguez, J.-R. D. Guimaraes & M. Roulet. 2010. Transfer of mercury and methylmercury along macroinvertebrate food chains in a floodplain of the Beni River, Bolivian Amazonia. *Science of the Total Environment* 408 (16): 3382-3391.

-Mugica, V., Amador, M.A., Torres, M., Figueroa, J.J. 2003. Mercurio y metales tóxicos en cenizas provenientes de procesos de combustión e incineración. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 19 (2) 93-100.

-Netto Moreno, F., Anderson, C., Stewart, R., Robinson, B. 2009. Analysis of mercury-rich plants and mine tailings using the Hydride-Generation AAS method. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. vol.52 no.4 Curitiba July/Aug.

-NIOSH, 1994. National Institute for Occupational Safety And Health. Mercury, method 6009. Manual of analytical methods.

-Nóbrega, J. A., L.C. 2002. Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57 (12), 1855-1876.

- Noriyuki, H. 2006. The history and the present of Minamata disease. *JMAJ* 49(3): 112-118.

-NOM-010-STPS-2014. Agentes químicos contaminantes del ambiente laboral. Reconocimiento, evaluación y control.

-NOM-098-SEMARNAT-2002. Protección ambiental-Incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes.

-NOM-165-SEMARNAT-2013. Que establece la lista de sustancias sujetas a reporte para el registro de emisiones y transferencia de contaminantes.

-OECD 1994. Organisation for Economic Co-operation Development. Environment Monograph Series No. 103. Risk reduction monograph No.4: Mercury. Paris.

-OMS 2002. Organización Mundial de la Salud. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, Evaluación Mundial sobre el Mercurio. Ginebra, Suiza.

-OMS. 2003. Organización Mundial de la Salud. Concise International Chemical Assessment Document (CICAD) 50. Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects. Ginebra: Organización Mundial de la Salud.

-OMS 2013. Organización Mundial de la Salud. Salud Pública y Medio Ambiente. Mercurio, Evaluación de la carga de morbilidad ambiental a nivel nacional y local.

-OMS 2017. Organización Mundial de la Salud. El mercurio y la salud. Recuperado de: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs361/es/> Fecha de consulta: 24 Enero 2018

-OMS/IPCS 2002. International Programme on Chemical Safety. Elemental mercury and inorganic mercury compounds. Concise International Chemical Assessment Document No 50, Ginebra, Suiza.

- OMS/UNEP 2008. United Nations Environment Programme. Guidance for Identifying Populations at Risk from mercury exposure.

-OSHA. Occupational Safety and Health Administration. Mercury vapor in workplaces atmospheres. Division of Physical Measurements and Inorganic Analyses OSHA Technical Center Salt Lake City, Utah.

-PAC 2018. Protective Action Criteria for Chemicals. U.S Department of energy. (<https://www.energy.gov>).

- Pandey, S.K., Kima, K. Kangb, C., Junga, M.C., Yoonc, H. 2008. *Journal of Hazardous Materials* 162, 536–537

-Perkin Elmer, MHS 15 Mercury Hydride System. Users Guide.

-Quian Zhu. 2014. Coal sampling and analysis standards. CCC/235. IEA Clean Coal Centre

-REMBIO 2015. Red Mexicana de Bioenergía. Tecnologías de producción de carbón vegetal. Naturaleza y Desarrollo NYDE AC.

-SEMARNAT 2001. Guía para la correcta selección y empleo de métodos de estimación de emisiones contaminantes. 1era Edición, CDMX.

-SEMARNAT 2005. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Anuario Estadístico de la Producción Forestal.

-Serrano-Medrano M, et al, 2013. Spatial and temporal projection of fuelwood and charcoal consumption in Mexico, Energy for Sustainable Development.

-Shirin, K., Naseem, S., Bashir, E., Imad, S., Shafio, S. 2008. A comparison of digestion methods for the estimation of elements in *Dodonaea Viscosa*: a native flora

of Wadh, Balochistan, Pakistan. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 30(1): 90-95.

- Skoog, D. A, West D. M, Holler F. J. *Química Analítica*, Editorial Mc Graw Hill, México 1995, pp. 453-480

-Sun, J & Hoffman, R. 1996. Evaluation of microwave digestion as the preparation method for mercury-in-coal measurement. Preprints of Papers, American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry. 41.

-Turner D. B. 1994, *Workbook of atmospheric Dispersion Estimates an introduction to dispersion modelling*, Lewis Publisher. Second Edition.

-UNEP 2013. United Nations Environment Programme. *Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport*. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland

-US-EPA 1997 United States Environmental Protection Agency. *Mercury study report to Congress: Fate and transport of mercury in the environmental*. Vol. III. EPA/452/R-97-005.

-US-EPA 7471b, 1998. *Mercury in solid or semisolid waste (manual cold-vapor technique)*

-US-EPA 2017a. Recuperado de: <https://www.epa.gov/risk> Fecha de consulta: 4 Abril 2018

-US-EPA 2017b. Recuperado de: <https://www.epa.gov/haps/what-are-hazardous-air-pollutants>. Fecha de consulta: 1 Junio 2018

-US-EPA 2018. Recuperado de: <https://www.epa.gov/toxics-release-inventory-tri-program> Fecha de consulta: 1 Junio 2018

-Yasutake A, Adachi T, Hirayama K, Inoue M. 1991. Integrity of the blood-brain barrier system against methylmercury acute toxicity. *Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health*. 37:355-362.

-Zuk, M., López, M., Garibay, V., Tzintun, G., Iniesta, R., Fernandez, A. 2005. Health impacts from power plant emissions in Mexico. *Atmospheric Environment*, 39(7). 1199-1209

- https://www.weblakes.com/products/risk_assessment.html Fecha de consulta: 4 Abril 2018

-<https://response.restoration.noaa.gov/sites/default/files/aloha.pdf> Fecha de consulta: 30 Mayo 2018

- www.repsa.unam.mx Fecha de consulta: 1 Agosto 2018