

## **DIVISIÓN DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA**

**" DETECCIÓN DE MERCURIO EN RESIDUOS SÓLIDOS  
GENERADOS EN LOS PROCESOS DE  
COMBUSTIÓN E INCINERACIÓN "**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS E INGENIERIA AMBIENTAL**

**PRESENTA:**

**Q.F.B. MARIA ANTONIETA AMADOR HERNÁNDEZ**

**ASESORA: DRA. VIOLETA MUGICA ÁLVAREZ**

**MÉXICO, D.F.**

**SEPTIEMBRE, 2001**

# CONTENIDO

	Página
□ RESUMEN	1
□ INTRODUCCIÓN	3
I. GENERALIDADES SOBRE MERCURIO	10
I.1 CICLO DEL MERCURIO	11
I.2 ESPECIES DEL MERCURIO	15
I.3 USOS DEL MERCURIO EN MÉXICO	17
I.4 FUENTES DE CONTAMINACIÓN POR MERCURIO	20
I.5 TOXICOLOGÍA DEL MERCURIO	26
I.6 NORMATIVIDAD EN MÉXICO	30
II. ESTADO DEL ARTE	34
II.1 ESTUDIOS SOBRE MERCURIO	34
II.2 GENERACIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS EN MÉXICO	43
II.3 CENIZAS DE SISTEMAS DE COMBUSTIÓN	52
II.4 CENIZAS DE SISTEMAS DE INCINERACIÓN	56
II.5 TECNOLOGÍAS PARA LA DISPOSICIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS	59
II.6 DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN CENIZAS	74
II.7 PROCEDIMIENTO PARA LA VALIDACIÓN DE UN MÉTODO	84

	Página
III. METODOLOGÍA	89
III.1 SELECCIÓN DE METODO	90
III.2 VALIDACIÓN DE MÉTODO	95
III.3 APLICACIÓN DEL MÉTODO EN CENIZAS	96
III.3 CLASIFICACIÓN DE LAS CENIZAS	97
IV. RESULTADOS	98
IV.1 SELECCIÓN DE MÉTODO	98
IV.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO	100
IV.3 APLICACIÓN DEL MÉTODO EN CENIZAS	108
IV.4 CLASIFICACIÓN DE CENIZAS	110
IV.5 SUGERENCIAS PARA LA DISPOSICIÓN FINAL	117
V. CONCLUSIONES	124
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126

## RELACION DE TABLAS

		Página
TABLA 1.1	ESPECIES DE MERCURIO EN AIRE, AGUA Y SUELO	14
TABLA 1.2	EMISIONES ANUALES DE MERCURIO	20
TABLA 1.3	FUENTES DE MERCURIO EN MÉXICO	21
TABLA 1.4	LEYES FEDERALES REGULATORIAS DEL MERCURIO	29
TABLA 1.5	VALORES PERMISIBLES DE MERCURIO EN MÉXICO	30
TABLA 2.1	LGEEPA. RESIDUOS PELIGROSOS	44
TABLA 2.2	NORMAS SOBRE RESIDUOS PELIGROSOS	45
TABLA 2.3	LOCALIZACIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS CONTENIENDO MERCURIO	47
TABLA 2.4	DEFINICIÓN DE NÚMERO Y NOMBRE DEL GRUPO PARA EL MERCURIO Y SUS COMPUESTOS	48
TABLA 2.5	INCOMPATIBILIDAD DEL MERCURIO CON OTROS COMPUESTOS	49
TABLA 2.6	CONTENIDO DE MERCURIO EN CENIZAS	53
TABLA 2.7	CENIZAS DE FONDO	54
TABLA 2.8	DEFINICIONES SOBRE RESIDUOS PELIGROSOS	58
TABLA 2.9	MÉTODOS ANALÍTICOS	73
TABLA 2.10	MÉTODOS DE DIGESTIÓN ÁCIDA EN PLACA Y DETECCIÓN DE MERCURIO	74
TABLA 2.11	MÉTODOS DE DIGESTIÓN ÁCIDA EN MICROONDAS Y DETECCIÓN DE MERCURIO	75
TABLA 2.12	DIGESTIÓN ÁCIDA	77
TABLA 2.13	DIFERENTES MÉTODOS PARA DETECTAR MERCURIO EN MATRICES SÓLIDAS	78
TABLA 3.1	SOLUCIONES CON MERCURIO	90
TABLA 3.2	MUESTRAS ADICIONADAS CON MERCURIO	91
<b>TABLA 3.3</b>	<b>MÉTODOS DE DIGESTIÓN EN PLACA</b>	<b>92</b>

	Página
TABLA 3.4 DIGESTIÓN EN HORNO DE MICROONDAS	93
TABLA 3.5 PREPARACIÓN DE ESTÁNDARES	94
TABLA 3.6 MUESTRAS DE CENIZAS ANALIZADAS	96
TABLA 3.7 PROCEDIMIENTO DE LA PRUEBA "PECT"	97
TABLA 4.1 COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE DIGESTIÓN	100
TABLA 4.2 LINEALIDAD DEL SISTEMA	101
TABLA 4.3 DATOS DE CORRELACIÓN	101
TABLA 4.4 PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN	102
TABLA 4.5 PRECISIÓN: REPETIBILIDAD	104
TABLA 4.6 PRECISIÓN: REPRODUCIBILIDAD	105
TABLA 4.7 INTERVALOS DE MERCURIO EN CENIZAS	108
TABLA 4.8 HUMEDAD EN CENIZAS	110
TABLA 4.9 VALORES DE MERCURIO EN CENIZAS	111
TABLA 3.15 VALORES DE MERCURIO EN LIXIVIADOS	116

#### RELACION DE GRÁFICAS

<b>GRÁFICA 1.1</b>	<b>USOS DEL MERCURIO EN MÉXICO</b>	<b>16</b>
<b>GRÁFICA 1.2</b>	<b>EMISIONES DE MERCURIO EN MÉXICO</b>	<b>23</b>
<b>GRÁFICA 2.1</b>	<b>GENERACIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS POR REGIONES EN MÉXICO</b>	<b>42</b>
<b>GRÁFICA 2.2</b>	<b>REMOCIÓN DE MERCURIO POR CARBÓN</b>	<b>71</b>
<b>GRÁFICA 4.1</b>	<b>CENIZAS ADICIONADAS CON MERCURIO</b>	<b>99</b>
<b>GRÁFICA 4.2</b>	<b>CENIZAS SIN ADICIÓN DE MERCURIO</b>	<b>99</b>
<b>GRÁFICA 4.3</b>	<b>LINEALIDAD DEL SISTEMA</b>	<b>102</b>
<b>GRÁFICA 4.4</b>	<b>PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN (A)</b>	<b>103</b>
<b>GRÁFICA 4.5</b>	<b>PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN (B)</b>	<b>103</b>
<b>GRÁFICA 4.6</b>	<b>PRECISIÓN (A)</b>	<b>105</b>
<b>GRÁFICA 4.7</b>	<b>PRECISIÓN (B)</b>	<b>106</b>
<b>GRÁFICA 4.8</b>	<b>PRECISIÓN (C)</b>	<b>106</b>
<b>GRÁFICA 4.9</b>	<b>COEFICIENTE DE VARIACIÓN</b>	<b>107</b>
<b>GRÁFICA 4.10</b>	<b>MERCURIO EN MUESTRAS DE LA UAM-A</b>	<b>112</b>

		Página
GRÁFICA 4.11	MERCURIO EN MUESTRAS DE RESIDUOS SÓLIDOS MUNICIPALES	112
GRÁFICA 4.12	MERCURIO EN MUESTRAS DE PETROQUÍMICA	113
GRÁFICA 4.13	MERCURIO EN MUESTRAS DE PLANTA TRATADORA DE AGUAS RESIDUALES	113
GRÁFICA 4.14	MERCURIO EN MUESTRAS DE RESIDUOS BIOLÓGICO INFECCIOSOS	114
GRÁFICA 4.15	MERCURIO EN MUESTRAS DE CARBÓN DE TERMOELÉCTRICA	114
GRÁFICA 4.16	MERCURIO EN MUESTRAS DE TERMOELÉCTRICA (F)	115
GRÁFICA 4.17	MERCURIO EN MUESTRAS DE TERMOELÉCTRICA (V)	115

## RELACION DE FIGURAS

FIGURA 1.1	CICLO LOCAL DEL MERCURIO	12
FIGURA 1.2	INGESTIÓN DE MERCURIO POR HUMANOS	25
FIGURA 2.1	PLANTA DE COMBUSTIÓN DE CARBÓN	51
FIGURA 2.2	PLANTA DE COMBUSTIÓN DE PETRÓLEO O GAS NATURAL	51
FIGURA 2.3	INCINERADOR DE RESIDUOS SÓLIDOS INDUSTRIALES	56
FIGURA 2.4	TRATAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO Y QUÍMICO DE RESIDUOS PELIGROSOS	60
FIGURA 2.5	INCINERACIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS	61
FIGURA 2.6	CONFINAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS	62
FIGURA 2.7	MANEJO INADECUADO DE RESIDUOS	64
FIGURA 2.8	SISTEMA DE DETECCIÓN	79
FIGURA 2.9	LÍMITES DE DETECCIÓN TÍPICOS	79
FIGURA 2.10	PRINCIPIO DE GENERACIÓN DE HIDRUROS	82
FIGURA 2.11	SISTEMA NEBULIZADOR	83
FIGURA 2.12	ANTORCHA	83
FIGURA 2.13	VALIDACIÓN DEL MÉTODO	84
FIGURA 2.14	ANEXO 1 – NOM-052-ECOL-1993	88

## RESUMEN

- El estudio del mercurio en el medio ambiente es en la actualidad uno de los temas prioritarios en varios países del mundo debido a la toxicidad y acumulación de este metal en los seres vivos. En México prácticamente no se han reportado estudios, aunque las autoridades ambientales han reconocido que es indispensable generar un inventario de emisiones de este elemento.
- La finalidad de este estudio fue detectar el contenido de mercurio en muestras de residuos sólidos procedentes de sistemas de combustión e incineración, para lo cual fue necesario establecer y validar un método analítico adecuado, de forma tal que los resultados obtenidos permitieran determinar la peligrosidad de dichos residuos.
- En este proyecto se evaluó la modificación de diferentes métodos analíticos utilizados para la determinación de mercurio en otro tipo de residuos. Dichos métodos fueron: EPA-200.2, EPA 245.5, EPA-3015, EPA-3031, EPA-3050B y EPA-7471A, habiéndose definido como el más adecuado al tipo de residuos sólidos a tratar, el método EPA-3031 modificado en cuanto a la cantidad de reactivos adicionados y la etapa final de decoloración. Una vez definido el método de digestión las muestras se analizaron con espectroscopía por emisión de plasma con generador de hidruros.
- Las muestras de residuos sólidos analizadas, se obtuvieron de sistemas de incineración de residuos: sólidos municipales, biológico infecciosos, cenizas de la industria petroquímica, cenizas de lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales, así como de cenizas procedentes de un sistema de combustión que utiliza carbón como materia prima.
- Los valores obtenidos para residuos sólidos municipales van de 19 a 618 ppb de mercurio, con valor promedio de 303 ppb; los residuos sólidos municipales de la UAM-A presentaron valores de mercurio más altos y van de 53 a 2785, con valor

promedio de 843 ppb; las cenizas de petroquímica reportaron de 14 a 300 ppb, con valor promedio de 144 ppb; las cenizas procedentes de residuos biológico-infecciosos reportaron valores de 171 a 525 ppb de mercurio, con valor promedio de 396 ppb y las muestras de la planta tratadora de aguas residuales, que son las de menor contenido de mercurio estuvieron de <2.0 - 130 ppb, con valor promedio de 55 ppb. Referente a las muestras del sistema de combustión ubicado en una planta termoeléctrica, los resultados fueron de 60 a 1590 ppb de mercurio y valor promedio de 283.4 ppb, mientras que la muestra de carbón varió de 160 a 333 ppb de mercurio y valor promedio de 263.1 ppb.

- Finalmente, de acuerdo a la normatividad correspondiente se realizó la prueba de extracción de productos tóxicos (PECT) en estos residuos y se encontró que ninguna de las muestras de cenizas reportó un valor superior a 0.2 mg/litro indicado por el Anexo 5 de la NOM-052-ECOL-1993. Dicha determinación permitió definir las opciones sobre su disposición final, no debiendo ser a la intemperie, ya que el viento puede ocasionar dispersión de las cenizas hacia otros sitios y contaminar la atmósfera, los cuerpos acuáticos superficiales y el suelo. Por otra parte, el hecho de que estén en sitios que no sean de confinamiento controlado, propicia la lixiviación del mercurio hacia los mantos acuíferos subterráneos y consecuentemente la contaminación al agua potable con los consecuentes daños a la salud humana. Por lo anterior, estos residuos pueden ser causantes de problemas de contaminación a la población y al ambiente, por lo que deben ser considerados como peligrosos aún cuando la norma no los clasifique en este rubro.

## ABSTRACT

- Actually environmental studies related to mercury, are the priority topics in several countries of the world, due to its toxicity and biological accumulation. Practically in Mexico there are not studies about it, eventhough environmental authorities have recognized that is indispensable to have a mercury emissions inventory.
- The principal goal of this work was the mercury detection in solid wastes samples (ashes), coming from combustion and incineration systems it was necessary the stablishment and validation of an analytical method, so the final results could allow the classification in hazardous wastes.
- In this proyect was evaluated the modification of different analytical methos for the mercury detection in several wastes, being EPA-200.2, EPA 245.5, EPA-3015, EPA-3031, EPA-3050B and EPA-7471A. The most suitable was the EPA-3031 modified in the reagent adition and final decolouration stage. Once the digestion procedure was defined, the samples were analyzed in emission spectrometry with hidride generation.
- The ashes samples were obtained from incineration systems for municipal wastes, hospitalary wastes, petrochemical wastes, wastewater treatment sludge, as well as samples obtained from combustion systems located in energy plants.
- Mercury values obtained for ashes from municipal wastes incineration, were from 19 to 618 ppb with mean value of 303 ppb and for the university campus, the values were higher between 53 to 2785 ppb with mean value of 843 ppb. The petrochemical ashes reported 14 to 300 ppb and mean value of 144 ppb and those from hospital wastes had values from 171 to 525 ppb with mean value of 396 ppb. The smaller values corresponded to the ashes from wastewater treatment sludge, with values from <2.0 to 130 ppb with mean value of 55 ppb. Related to ashes from combustion systems, the values were between 60 to 1590 ppb with mean value of 283.4 ppb and the carbon sample had values from 160 to 333 ppb and mean value of 263.1 ppb.

- Finally, in accordance to the mexican normativity, the test for the extraction of toxic compounds was done for this solid wastes and was found that none of the samples had a value over 0.2 mg/liter, as indicated by the Anex 5 of NOM-052-ECOL-1993 for being a hazardous waste. This test allowed to choose the options for final disposal and they should not be in the open air, because wind can disperse them among other places and pollute the athmosphere, acuatic layers and ground. Besides that, the fact of being located in the ground, can propitiate the leachage of mercury to underground water with the resultant drinking water pollution. For this reason, this wastes can cause pollution trouble to the environment and human beings, so they must be considered as hazardous, even the normativity wont classify them as well.

## INTRODUCCIÓN

México es un país que cuenta con varias fuentes naturales de mercurio por ser un territorio donde se encuentran ubicados varios volcanes y minas que ocasionan la liberación de este elemento al ambiente. Aunado a esto, la generación antropogénica es de considerable importancia, ya que es un país que tiene gran producción petrolera y parte de la generación de energía es mediante la combustión de carbón.

La producción de mercurio en México se encuentra localizada en las entidades federativas ubicadas en el noroeste y centro del territorio. De acuerdo al INEGI, los últimos años se ha reducido la parte correspondiente a la extracción minera, sin embargo la producción secundaria de mercurio sí continúa, particularmente al recuperarlo como subproducto en la extracción de plata y oro en el estado de Zacatecas (20 toneladas anuales aproximadamente). También ha disminuido en el uso de biocidas, pinturas, agricultura, medicamentos y cosméticos, así como en la fabricación de baterías (INE, 2000-A).

En 1995 la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), optó por la resolución sobre el manejo racional de sustancias químicas, elaborando planes de acción regionales para cuatro sustancias tóxicas persistentes y bioacumulables, entre las que se encuentra el mercurio, donde se pretende la reducción de las emisiones y la exposición o riesgos (INE, 2000-A).

El procedimiento que se ha seguido para elaborar el "PLAN DE ACCION REGIONAL DE AMERICA DEL NORTE SOBRE MERCURIO", incluye la conformación de un grupo de representantes de los ministerios del ambiente en tres países: México, Estados Unidos y Canadá, que se apoyan en los diversos sectores gubernamentales, industriales, académicos y sociales, con la finalidad de establecer diagnósticos sobre la situación del mercurio en los tres países, así como delinear objetivos, metas y acciones para dicho plan. El propósito es proporcionar a los gobiernos de Canadá, Estados Unidos y México una vía para encauzar sus esfuerzos, individuales y conjuntos, hacia la reducción de la exposición al mercurio de los ecosistemas, peces, flora y fauna, pero en especial de los seres humanos, por medio de la prevención y reducción de las descargas antropogénicas de

este elemento al medio ambiente, hasta llegar a valores atribuibles a niveles y flujos generados por la naturaleza (INE, 2000-B).

Los objetivos principales de dicho plan son: determinar el balance de masas del mercurio, incluyendo ambas fuentes: naturales y antropogénicas; realizar un inventario de las actividades actuales y propuestas para la reducción de riesgos, a fin de determinar las áreas donde sean aplicables a los tres países. Para ello debe ponerse atención en realizar actividades concertadas que permitan reducir los riesgos que representan las sustancias químicas tóxicas, sustituyéndolas por aquellas menos tóxicas, considerando políticas y medidas de carácter reglamentario. En resumen, las acciones que recomiendan consisten en tres categorías complementarias: actividades científicas que incrementen el conocimiento respecto al ciclo atmosférico del mercurio y la contribución de fuentes naturales y antropogénicas; esfuerzos normativos y de otro tipo, auspiciados por los gobiernos, así como acciones voluntarias para la reducción de riesgos por los interesados, que las partes pudieran promover (INE, 2000-C).

México aún no dispone de un inventario total de las emisiones de mercurio a la atmósfera, ni cuenta con un muestreo y análisis sistemático de este metal en agua, aire o sobre la generación de residuos que lo contengan. Sin embargo se han iniciado actividades a este respecto dentro del "Plan de Acción Regional de América del Norte Sobre Mercurio" y en el INE se cuenta con un borrador que clasifica a las fuentes en: plantas carboeléctricas y termoeléctricas, minas de oro y plata, minas de mercurio, plantas fundidoras de material ferroso y no ferroso, refinación del petróleo, industria del cemento, plantas de cloro-álcali, plantas de papel, incineradores de residuos biológico infecciosos e incineradores de residuos peligrosos, indicando el estimado de las emisiones al ambiente de mercurio en dichas fuentes (INE, 2000-A).

Esta base de datos será necesaria para una evaluación comparativa entre los tres países y que Estados Unidos y Canadá apoyen a México en el fortalecimiento de la capacidad para realizar el monitoreo y determinación analítica del mercurio, con la precisión y confiabilidad requeridas.

## JUSTIFICACION

Mediante la revisión bibliográfica se ha visto que no se le ha dado mucha importancia a la necesidad de realizar la detección de mercurio en las cenizas procedentes de los sistemas de combustión e incineración, ya que se daba por hecho que este residuo no estuviera contaminado con este elemento por las elevadas temperaturas de estos procesos. Sin embargo, ciertas referencias definen la posibilidad de que el mercurio sea adsorbido en las cenizas cuando hay enfriamiento de los gases de combustión antes de llegar al dispositivo de control de partículas que se emiten al ambiente (Li *et al*, 1997 y Sittig, 1976).

Por otra parte, es de suma importancia considerar el hecho de que la mayor parte de las cenizas no se disponen de forma adecuada, permaneciendo muchas veces en los patios industriales durante largos períodos o son arrojadas a tiraderos o barrancas en donde el viento provoca su dispersión y transporte a zonas en las que puedan provocar daños a la salud de la población, o a cuerpos acuáticos superficiales que serán afectados. Así mismo, la lixiviación de las mismas provocada por la lluvia, puede contaminar el suelo y los mantos freáticos.

Al no tener conocimiento del grado en que las cenizas están contaminadas con mercurio, resulta muy difícil que se tomen las acciones de prevención y control, además de la falta de un método estandarizado específico para determinar este elemento en este tipo de residuo. También es necesario contribuir a la creación del futuro inventario de emisiones de dicho metal y sentar las bases metodológicas para que otros investigadores continúen realizando ese tipo de estudios.

Por lo anterior, se hizo el presente estudio con el objeto de definir un método para la detección de mercurio en cenizas, que permitiera analizar diferentes tipos de muestras de los procesos de combustión e incineración, para determinar la peligrosidad de estos residuos y sugerir el adecuado confinamiento de los mismos.

## OBJETIVOS

- El objetivo general del proyecto fue detectar mercurio en muestras de residuos sólidos procedentes de los sistemas de combustión en incineración, con el fin de conocer su potencial como residuos peligrosos y de esta forma sugerir algunos métodos de control y/o confinamiento para minimizar los efectos negativos al medio ambiente.
  
- Los objetivos particulares fueron los siguientes:
  - ✓ Establecer un método analítico que permitiera la detección de mercurio en cenizas procedentes de los procesos de combustión e incineración.
  
  - ✓ Validar el método analítico propuesto.
  
  - ✓ Determinar el contenido de mercurio en cenizas procedentes de: combustión del carbón en plantas generadoras de energía, incineración de residuos hospitalarios, residuos sólidos municipales, residuos de la industria petroquímica y cenizas de lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales.
  
  - ✓ Evaluar las cenizas de acuerdo a la normatividad para residuos peligrosos.
  
  - ✓ Proponer algunas formas de control, tratamiento y/o confinamiento de estos residuos.

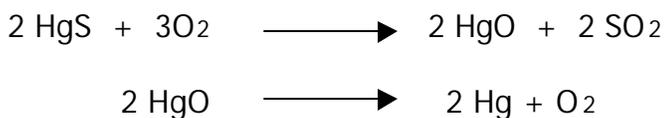
## HIPÓTESIS

- Los sistemas de combustión e incineración generan residuos sólidos (cenizas) que contienen mercurio procedente de la materia prima en sí, como es el caso del carbón que se quema en la industria termoeléctrica o el combustible procedente del petróleo que se utiliza en los sistemas de incineración. Parte de este mercurio se queda en las cenizas debido a la condensación de los gases, que ocurre en la etapa de enfriamiento, con la consecuente adsorción de este elemento en las cenizas volantes o de fondo.
- Es posible adaptar diferentes métodos analíticos utilizados para detectar mercurio en sedimentos, agua, petróleo crudo, lodos, suelo, residuos sólidos y semisólidos, para la valoración de muestras de cenizas de los sistemas de combustión e incineración, considerando las modificaciones necesarias, que permitan evitar pérdidas de este elemento por evaporación.
- El contenido de mercurio detectado en cenizas provenientes de procesos de combustión utilizando carbón y de la incineración de residuos sólidos municipales, residuos biológico-infecciosos, residuos de la industria petroquímica, cenizas de lodos de plantas para tratamiento de aguas residuales, junto con la prueba de extracción de compuestos tóxicos (PECT) del anexo 5 de la NOM-052-ECOL-1993, permitirá determinar si son residuos peligrosos o no y sugerir el adecuado confinamiento de los mismos, para evitar que se ocasione daño a la salud y al ambiente.

## I. GENERALIDADES SOBRE MERCURIO

El mercurio es el único metal que se presenta en estado líquido a temperatura ambiente, siendo 15.5 veces más denso que el agua. Normalmente se encuentra en menor proporción que el plomo y consecuentemente su ciclo geoquímico tiene flujos menores, siendo su abundancia de 80 ppb en la capa terrestre y en el océano de 0.15 ppb. Se presenta en tres estados de oxidación: estado elemental ( $\text{Hg}^0$ , líquido de color plata) y formas iónicas  $\text{Hg}^+$  y  $\text{Hg}^{2+}$ , como  $\text{HgCl}$ ,  $\text{HgS}$  y  $\text{HgCl}_2$ . También se encuentra en forma de compuestos orgánicos como metilmercurio ( $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$ ) y dimetilmercurio ( $\text{CH}_3\text{-Hg-CH}_3$ ) (O'Neill, 1993).

La mayoría de los compuestos del mercurio son relativamente volátiles, aún el sulfuro mercúrico ( $\text{HgS}$ ) que es la principal forma mineral del mercurio, propicia una concentración de 10 ng Hg/metro cúbico de aire seco. Dicho mineral puede ser reducido fácilmente por medio de calentamiento:



Adicionalmente, para entender el comportamiento del mercurio en el ambiente, hay que considerar que la formación de diferentes especies químicas se debe a la velocidad en que se deposita este elemento y por lo tanto se convierte en un factor que determina la eficiencia de los controles para removerlo. Sin embargo, la detección de las diferentes especies del mercurio en emisiones atmosféricas no ha sido fácil, por lo que se han desarrollado diferentes métodos para la determinación correcta de las mismas: EPA-29 (Environmental Protection Agency), RTI (Research Triangle Institute) y MESA (Mercury Speciation Adsorption Method) (Dennis *et al*, 1997) (USEPA, 1996).

El mercurio puede extraerse de las minas como sulfuro de mercurio, el cual se muele, tamiza y refina para los procesos térmicos en los que se liberan vapores de mercurio metálico. Los usos principales son en baterías, industria de cloro-álcali, equipo eléctrico y de medición, pintura, amalgamas dentales y otros usos como termómetros, en

laboratorios, etc. La producción del mercurio ha disminuido debido a que es reciclado y su uso es menor para evitar mayor contaminación del ambiente (INE, 2000-A).

El uso principal del mercurio se debía a la fabricación de hidróxido de sodio y cloro por la electrólisis de salmuera, generando pérdidas de mercurio del orden de 150-250 gramos de Hg por tonelada de cloro producido, por lo que actualmente ha disminuido este proceso. La producción mundial de mercurio ha ido decreciendo de manera continua en los últimos veinte años, de 10,000 toneladas anuales en 1970 a 5,500 en 1990 (O'Neill, 1993) (INE, 2000-A).

Existe una producción secundaria significativa de mercurio a nivel mundial, la cual se estima que equivale al 40% de la producción primaria, la cual resulta de su reciclado, recuperación y reprocesamiento industrial. El reciclado del mercurio a partir de chatarra de origen industrial es muy amplio, sin embargo en lo que respecta al de la mayoría de los productos de consumo, no es económico en virtud a las pequeñas cantidades de mercurio que contiene. Aunque el mercurio se recicle repetidas veces, el ambiente es el receptor final y ahí se mantiene de forma permanente e independientemente de que cambie su forma química, ya sea por mecanismos físicos, químicos o biológicos (Albert, 1990) (INE, 2000-A).

## **I.1 CICLO DEL MERCURIO**

El mercurio se mueve a través del ambiente como resultado de actividades naturales y humanas, al ser transportado por el aire se deposita en agua y suelo, siendo expuestos a este elemento humanos y animales. Cuando el mercurio llega al agua, sucede la bioacumulación en peces y animales en su forma más tóxica que es el metilmercurio y la concentración es mucho mayor que aquella detectada en el agua. El ser humano consecuentemente consume el pescado contaminado con altos niveles de mercurio, observándose efectos neurológicos y de desarrollo, como es la dificultad para caminar, convulsiones e incluso la muerte (Albert, 1990).

En una localidad del Japón llamada Minamata, ocurrió un evento de envenenamiento masivo por la contaminación de las aguas de pesca con mercurio, al derramar compuestos de este elemento y ser consumidos por los peces y en consecuencia por la población. Este

elemento fue absorbido por los habitantes, ocasionándoles graves problemas e incluso la muerte en algunos casos.

El mercurio se mantiene en la atmósfera por largos periodos y consecuentemente puede transportarse a grandes distancias, antes de que sea removido de la atmósfera por depositación seca o húmeda. El mercurio elemental tiene un tiempo de residencia de 0.5 a 1.5 años, mientras que las especies oxidadas tienen tiempos de vida de horas o días en la atmósfera. Asumiendo un tiempo igual a 1 día, los compuestos se pueden movilizar por el viento en cientos de kilómetros, antes de que se conviertan a otras formas (Fthenakis *et al*, 1995).

El mercurio se recircula continuamente en los distintos entornos ambientales, a lo cual se agrega la metilación por medio de los procesos biológicos y la bioacumulación en los diferentes organismos vivos, que se exponen a través del aire (inhalación), agua y alimentos (ingestión). La diferencia entre los ciclos del mercurio y plomo, son las reacciones de metilación en el primer caso, puesto que existe en los estados de oxidación (0, 1<sup>+</sup>, 2<sup>+</sup>) y se llevan a cabo por que el mercurio es consumido por peces y humanos, mientras que en el ciclo natural del plomo, éste solo permanece en el estado de oxidación (2<sup>+</sup>) y ocurre poca metilación (O'Neill, 1993).

### **I.1.1 CICLO GLOBAL DEL MERCURIO**

El ciclo global del mercurio depende de la circulación atmosférica de los vapores de mercurio metálico, los cuales provienen de la desgasificación de la corteza terrestre, hasta llegar a los océanos. Durante el ciclo, sube por evaporación y cae por precipitación pluvial. La cantidad de mercurio que se encuentra en los océanos es muy grande y la mayor parte es de origen natural (Albert, 1990).

El mercurio elemental es gasificado del suelo, mientras que el de los sedimentos se convierte a metilmercurio por acción bacteriana, el cual se evapora hacia la atmósfera como dimetilmercurio y ahí muchos de los compuestos de mercurio se descomponen por efecto de la luz solar para convertirse a la forma elemental. Casi todas las especies del

mercurio son adsorbidas por las partículas suspendidas, que al ser lavadas por la precipitación pluvial regresan a la superficie (Berman, 1980).

La vegetación absorbe el mercurio por tres mecanismos: depositación directa por la lluvia, absorción en el suelo por las raíces y del aire por medio del follaje, cuando se encuentra en forma gaseosa. Los peces se contaminan con mercurio por bioconcentración o toma directa del agua, bioacumulación por ingestión de alimento y biomagnificación por medio de la cadena trófica (Constantinou *et al*, 1995).

Considerando el ciclo global del mercurio, la USEPA (1998) asume que sólo el 48% del mercurio total que es emitido por chimeneas, es depositado localmente en las vecindades de la unidad de combustión y el 52% restante deja esta área para unirse al ciclo global (AWMA, 2001).

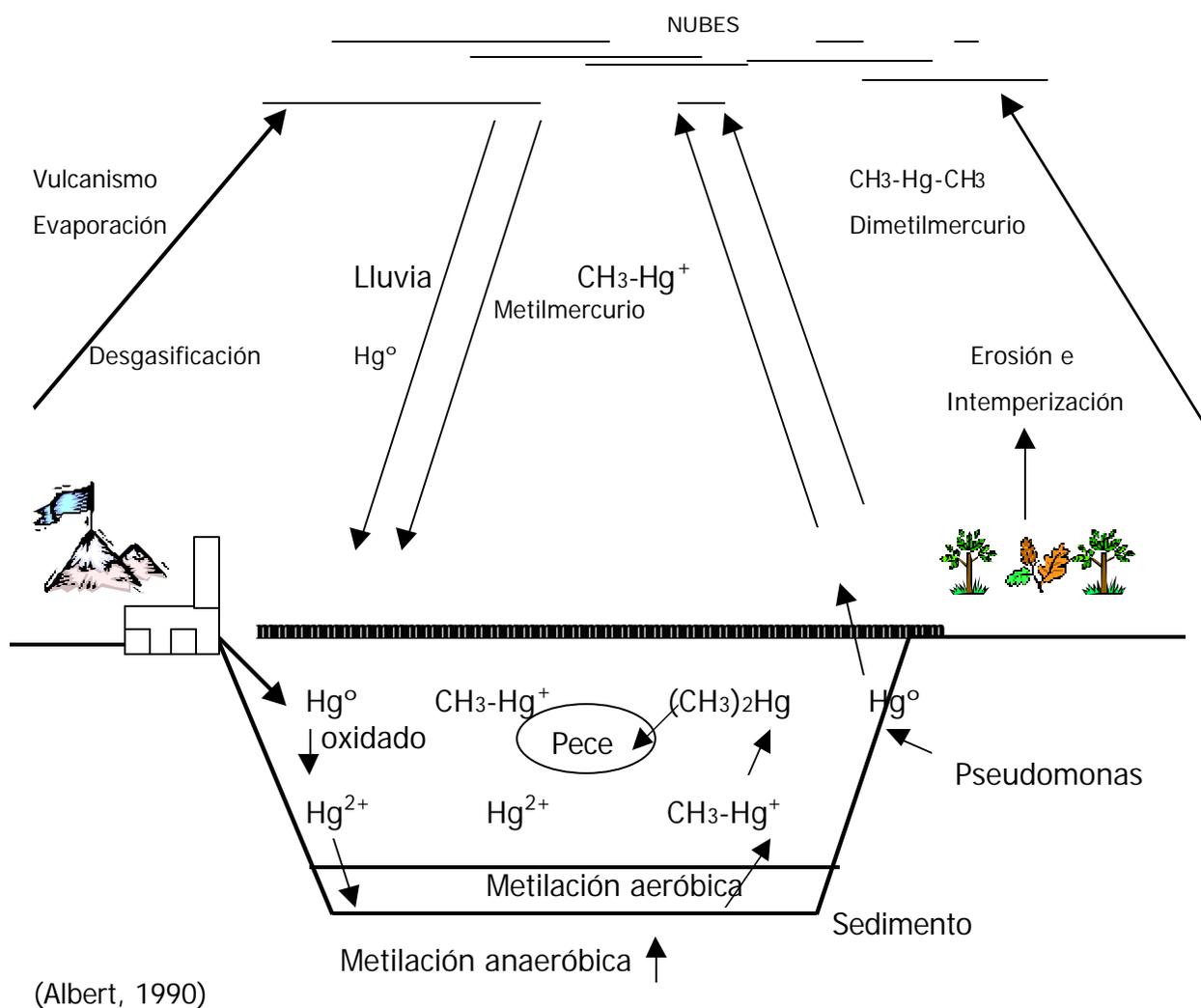
## **I.1.2 CICLO LOCAL DEL MERCURIO**

Se basa en la circulación hipotética de los compuestos de metilmercurio y dimetilmercurio, donde el mercurio se libera en sus distintos estados físicos y químicos a partir de las fuentes antropogénicas. Una vez que éste se encuentra en los ecosistemas acuáticos y en presencia del oxígeno, todas las formas de este elemento, incluso el mercurio metálico, se ionizan, oxidan y se transforman en  $Hg^{2+}$ , que después se reduce para formar mercurio metálico. Esta reacción se realiza por medio de las bacterias *Pseudomonas* en ambiente de anaerobiosis o carente de oxígeno (Albert, 1990).

La segunda reacción ocurre en aguas continentales o en litorales, donde el mercurio oxidado ( $Hg^{2+}$ ) se convierte en metilmercurio ( $CH_3Hg^+$ ) y en dimetilmercurio ( $CH_3-Hg-CH_3$ ). La metilación del mercurio se lleva a cabo por dos vías a través de las bacterias, aerobia y anaerobia. La primera se realiza por compuestos derivados de la metilcobalamina, los cuales son producidos por bacterias metanogénicas en un ambiente moderadamente reductor. La formación de metilmercurio por esta vía es escasa, debido a que en este medio también se forma el sulfuro de mercurio y no queda disponible para la metilación, ya que es insoluble en medio anaerobio; mientras que en medio aerobio se combina con el oxígeno y forma sulfatos y sulfitos, dejando en forma soluble al mercurio

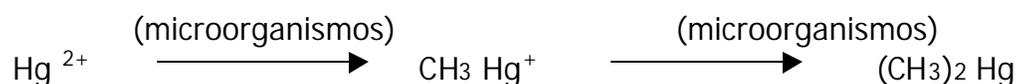
oxidado  $\text{Hg}^{2+}$ . En la reacción aeróbica, el mercurio se une a la homocisteína y se metila por medio de procesos celulares que dan lugar a la formación de metionina. En las partículas de sedimento que se encuentran suspendidas en el agua, la metilación del mercurio ocurre también por las dos vías, aerobia y anaerobia. En la primera se forma el dimetilmercurio que es muy volátil e insoluble en agua, por lo que pasa del medio acuático a la atmósfera y luego baja con la lluvia, pero si ésta es ácida, el dimetilmercurio pasa a metilmercurio y así se completa el ciclo. Cuando el metilmercurio está libre en el agua, atraviesa las membranas biológicas con facilidad y se incorpora rápidamente a las cadenas tróficas acuáticas (Albert, 1990). Se presenta el esquema correspondiente en la figura 1.1.

FIGURA 1.1 CICLO LOCAL DEL MERCURIO



## I.2 ESPECIES DEL MERCURIO

El metilmercurio es una de las especies químicas más tóxicas y se encuentra en peces, siendo ingerido y absorbido por aves, otras especies animales y humanos. Existe una gran variedad de microorganismos que propician la formación de las especies de metilmercurio. La transformación de metilmercurio es más importante bajo condiciones aeróbicas que anaeróbicas y esto se debe a que la presencia de iones sulfuro ( $S^{2-}$ ) en ambientes reductores, favorece la producción del sulfuro de mercurio (II) que es insoluble (O'Neill, 1993).



Las velocidades de reacción de la metilación en especies químicas insolubles de mercurio, son mucho menores que en las solubles y la metilación del mercurio es importante en ríos y lagos que tienen un pH bajo de forma continua o intermitente, lo cual se debe a lo siguiente:

- a) Por medio del intercambio iónico se solubiliza la mayor cantidad de  $\text{Hg}^{2+}$  en los sedimentos que presentan elevadas concentraciones de iones hidrógeno y consecuentemente se aumenta la velocidad de síntesis del metilmercurio por acción de los microorganismos.
- b) El pH bajo favorece la síntesis de metilmercurio y no de dimetilmercurio.
- c) Aunque la población de organismos de mayor tamaño es menor, significa que cada individuo absorbe mayor proporción del metilmercurio producido.
- d) En cuerpos de agua muy productivos (con pH alto), hay mayor dilución del metilmercurio, ya que se propaga a través de un mayor número de individuos. Así como hay microorganismos que producen metilmercurio, hay muchos otros que lo degradan y esto propicia que los niveles normales no se eleven demasiado en los cuerpos de agua, por lo que la concentración de metilmercurio en el agua indica el balance entre las reacciones de metilación y desmetilación (INE, 2000-A).

La concentración de metilmercurio en organismos acuáticos varía de una especie a otra, pero está relacionada con la actividad metabólica promedio de vida. El metilmercurio conforma el 60-90% del mercurio presente en los peces, debido a que el grado de absorción es alto y la velocidad de eliminación es muy baja. En condiciones similares, sólo el 10-15% del mercurio inorgánico es absorbido y la eliminación de  $\text{Hg}^{2+}$  (acuoso), ocurre de manera libre (INE, 2000-A).

En la tabla 1.1 se presenta un esquema que indica las especies químicas del mercurio en aire, agua y suelo, así como el tipo de fuente que las produce (O'Neill, 1993).

**TABLA 1.1** ESPECIES DE MERCURIO EN AIRE, AGUA y SUELO

MEDIO	ESPECIE	FUENTE Y ESTADO
Aire	$\text{Hg}^0$	Natural y antropogénico
	$\text{CH}_3\text{-Hg-CH}_3$	Fuentes biológicas en suelo, pantanos, aguas frescas y de océano
Agua	$(\text{HgCl}_2)$	Rocío del océano
	$\text{Hg}^{2+}$ $\text{Hg}_2^{2+}$ + $\text{Hg}^0$ $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$	Incluye iones complejos e hidratados  Ingerido por plancton y peces, etc.
Suelo y Sedimento	$\text{HgS}$ $\text{Hg}^{2+}$ Adsorbido	Insoluble, formado bajo condiciones anaerobias  Condiciones aerobias o anaerobias
	en sedimentos  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ $\text{CH}_3\text{-Hg-CH}_3$	Condiciones anaeróbicas con pH alto  insoluble, volátil

### I.3 USOS DEL MERCURIO EN MÉXICO

El Consejo de Recursos Minerales, indica que se han detectado 4,705 minas, de las cuales 83 son de mercurio y están ubicadas en los estados de Chihuahua, Durango, Estado de México, Guanajuato, Guerrero, Querétaro, San Luis Potosí y Zacatecas. De éstas, 66 declaran que producen únicamente mercurio y 17 en conjunto con otros minerales (INE, 2000-A).

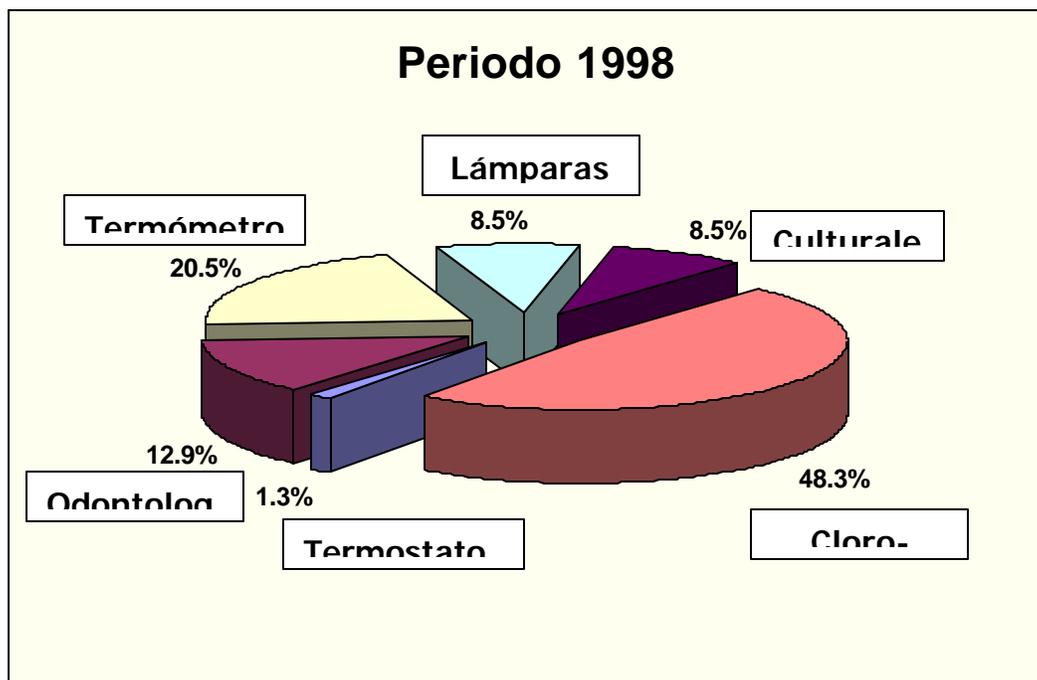
La producción primaria de mercurio ha ido disminuyendo al paso del tiempo, desde 394 toneladas en 1985, hasta valores de cero en los años de 1995 a 1998. Con respecto a la producción secundaria, ésta se debe al reprocesamiento de antiguos jales mineros en los estados de Zacatecas, Guanajuato y San Luis Potosí, en donde se recupera plata, mercurio y oro con un sistema de lixiviación (INE, 2000-A).

Referente a la importación y exportación, en los últimos años no se ha requerido importar mercurio en grandes cantidades, mencionándose valores de 13.7 toneladas en 1998 para la fabricación de tubos fluorescentes y restauraciones dentales, mientras que se han exportado casi 12 toneladas de mercurio en el periodo de 1993 a 1998 (INE, 2000-A).

En México, el mayor consumo de mercurio generalmente de origen secundario está relacionado con la producción de cloro, fabricación de lámparas, amalgamas e instrumentos como termómetros y manómetros, así como construcción, mantenimiento y reparación de anuncios luminiscentes, lámparas de ornato y accesorios eléctricos. Se tiene un registro sobre el consumo de mercurio en 1996, habiendo sido de 30 a 33 toneladas (INE, 2000-A).

En la Gráfica 1.1 se presentan los porcentajes sobre el consumo de mercurio en México para el periodo de 1998, considerando valores de cloro-álcali (48.3%) aunque ya se está eliminando este proceso, termómetros y esfigomanómetros (20.5%), odontología (12.9%), termostatos(1.3%), lámparas fluorescentes (8.5 %), así como otros usos de tipo cultural (8.5 %), que se describen detalladamente en las siguientes secciones.

GRAFICA 1.1

USOS DEL MERCURIO EN MÉXICO**I.3.1 PLANTAS DE CLORO-ALCALI**

La industria mexicana de Cloro-álcali, produce actualmente 447,000 toneladas de cloro al año, de las cuales el 33% se realiza por medio de la tecnología de cátodo de mercurio y es de origen secundario procedente del reciclado de los jales mineros. El proceso propicia la generación de residuos, que consisten en lodos compuestos de hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio y trazas de mercurio (<0.001 mg/L), los cuales son filtrados y parcialmente deshidratados y se envían a confinamiento bajo control de acuerdo a la normatividad establecida (INE, 2000-A).

**I.3.2 TERMÓMETROS Y ESFINGOMANÓMETROS**

El mercurio se utiliza en diferentes tipos de termómetros para el sector salud, laboratorios e industria, con un contenido de aproximadamente 1 gramo de mercurio por termómetro y 6 gramos por esfingomanómetro. Esto genera un consumo de 2,240 kg/año y 160 kg/año respectivamente (INE, 2000-A).

### **I.3.3 CONSULTORIOS DENTALES**

De acuerdo a las estadísticas, hay más de 10,000 odontólogos que utilizan un promedio de 200 g/año de mercurio por cada profesional, lo que implica 1.5 toneladas por año. Además, los residuos de las amalgamas son desechadas a los drenajes, por lo que es necesario implantar un sistema de recolección de las mismas, así como asegurarse de hacer un monitoreo periódico del agua residual y llevar a cabo un programa de mantenimiento para evitar que se acumulen y pasen a dicho sistema (INE, 2000-A).

### **I.3.4 TERMOSTATOS**

Se utilizan para regular equipos de aire acondicionado y según fuentes, se vende de 36,000 a 40,000 unidades cada año. Cada termostato contiene una o dos cápsulas con 3 gramos de mercurio, por lo que la generación por este medio es de 152 kg anualmente, considerando un promedio de 4 gramos por unidad (INE, 2000-A).

### **I.3.5 LÁMPARAS FLUORESCENTES**

Todas las lámparas fluorescentes contienen mercurio elemental y en un tubo de 120 cm, aproximadamente hay de 15 a 25 mg. A la fecha no se ha establecido un programa de recolección y reciclado en el país. En forma general, el consumo de mercurio para la producción de lámparas ha sido:

- 920 kg de mercurio para producir 26 millones de lámparas, 1996
- 1,050 kg de mercurio para producir 30 millones de lámparas, 1997
- 1,005 kg de mercurio para producir 33 millones de lámparas, 1998
- 935 kg de mercurio para producir 37 millones de lámparas, 1999

(INE, 2000-A).

### **I.3.6 USOS MÉDICOS DEL MERCURIO**

El mercurio y sus sales tuvieron usos médicos en la India y China, siendo notoria su efectividad para el tratamiento de la sífilis en forma de benzoato mercúrico, acetato mercurioso y yoduro mercurioso. El cloruro mercúrico o calomel, tuvo gran popularidad como agente laxante, mientras que el óxido mercúrico y las sales como salicilatos o cloruros se utilizaron como antisépticos de uso tópico. La importancia del mercurio y sus

compuestos como agentes terapéuticos, ha declinado recientemente. Los compuestos orgánicos de mercurio, tales como el "metafen" y "merbromin" (mercurocromo), ejercen una acción bacteriostática y se usan como agentes antisépticos de uso local y otros como el "mercurin", aún se utilizan como diuréticos de manera limitada (Berman, 1980).

### **I.3.7 OTROS**

En el mercado nacional se venden productos de artesanía como dijes de cristal con mercurio líquido encapsulado, que pueden contener de 0.8 a 4.5 g de mercurio mezclado con agua o glicerina, con una venta mensual aproximada de 9,000 collares al mes = 23.85 kg en la ciudad de México. En estados como Zacatecas y Guanajuato hay un consumo de 75 kg por mes o 900 kg por año (INE, 2000-A).

## **I.4 FUENTES DE CONTAMINACIÓN POR MERCURIO**

### **I.4.1 NATURALES**

El mercurio se introduce al ambiente a partir de las fuentes naturales como consecuencia de la entrada del mercurio elemental a la atmósfera, como resultado de la gasificación de la capa terrestre y de la evaporación en los cuerpos de agua. Una vez en la atmósfera, el mercurio es transportado en forma de vapor o depositado nuevamente en la superficie de la tierra. Al entrar a los cuerpos acuáticos por medio de las bacterias se convierte a metilmercurio que es la forma más tóxica y estable, con un tiempo medio de vida en los peces estimado de 2 a 3 años. El mercurio no es un elemento esencial para la vida, pero ha estado presente en la naturaleza en concentraciones a las que los seres vivos están adaptados y son:

- Vulcanismo
- Desgasificación de la corteza terrestre
- Erosión
- Disolución de minerales de las rocas por lixiviación

(Shell y Anderson-Carnahan, 1995)

## I.4.2 ANTROPOGÉNICAS

Como se mencionó anteriormente, la razón principal de las elevadas emisiones al aire, es por la baja temperatura de ebullición del mercurio (363°C) y su alta presión de vapor, presentándose principalmente en la forma elemental, con menos pérdidas en la forma oxidada. La contaminación hacia el suelo es mediante las cenizas de fondo y volantes que se forman en los procesos de combustión e incineración citados.

Las emisiones globales del mercurio que resultan de las actividades humanas, son muy importantes para la seguridad mundial, por lo menos a nivel local. Mundialmente la extracción minera de mercurio, produce aproximadamente 10,000 toneladas/año y las actividades relacionadas propician pérdidas de este elemento con descargas directas a la atmósfera. Otras fuentes importantes son las industrias de cloro-álcali, refinación de oro, producción de cemento, aplicación industrial de metales y especialmente la combustión de productos derivados del petróleo, así como la incineración de lodos residuales o residuos sólidos municipales (Mendioroz *et al*, 1999).

Debido a que el carbón puede contener cantidades traza de mercurio de manera natural (0.04 a 0.7 mg/kg), los procesos de combustión como son: termoeléctricas, hornos industriales y comerciales, estufas y calentadores domésticos, son fuentes importantes de la emisión de este elemento al ambiente. Las tecnologías aplicadas a los gases de emisión, han reducido en gran parte dichas emisiones, pero han contribuido a generar desechos sólidos que contienen mercurio. Otra fuente importante son las emisiones por incineración de cadáveres con amalgamas dentales y la volatilización del mercurio presente en los tiraderos de basura municipal, además de la generación de residuos hospitalarios por el contenido de mercurio debido al material de desecho presente en ellos, como termómetros y medidores de presión rotos entre otros (Jackson, 1999).

Las plantas que producen cloro y sosa cáustica propician emisiones al ambiente, descargas de agua contaminada y residuos sólidos que contienen mercurio, así como las emisiones procedentes de la industria del hierro y acero, fertilizantes y del cemento, cooperando también las industrias manufactureras de material eléctrico y electrónico, explosivos,

fotografía y pesticidas. También se utiliza en los catalizadores para la industria química y petroquímica (Jackson, 1999).

En Estados Unidos se ha publicado información sobre el estimado anual de las emisiones globales de mercurio natural y antropogénico hacia la atmósfera, la tabla 1.2 presenta los valores correspondientes a los periodos de 1971 a 1995.

**TABLA 1.2                    EMISIONES ANUALES DE MERCURIO**

AÑO	NATURAL Ton/año	ANTROPOGÉNICO Ton/año
1971	25,000 – 150,000	6,700
1979	29,300	11,500
1988, 1989	2,500	3,600
1991	1,700 – 6,000	2,000 – 3,000
1994	3,000	2,000
1995	2,800	2,000

(Jackson, 1998)

En lo que respecta a México, actualmente se tiene información sobre las fuentes antropogénicas debido a los esfuerzos mancomunados por los tres países que están dentro del “Plan de Acción Regional de Norte América para Mercurio”. Se cuenta con un inventario de emisiones en México, realizado por el INE en Marzo de 2001, el cual incluye las fuentes generadoras de mercurio y el estimado total del mismo en toneladas por año.

La tabla 1.3 presenta los valores de las fuentes generadoras de mercurio en México y los valores más elevados corresponden al rubro de la minería del oro, mercurio y su refinación (28 y 25% respectivamente), incineradores de residuos biológico infecciosos (18%) y plantas de cloro-álcali (12%). En menor cantidad están los calentadores de agua residenciales (6%) y las fundidoras de cobre (4%). Con valores inferiores a la unidad, están las fuentes de plantas termoeléctricas y carboeléctricas, equipos de combustión industriales y comerciales, fundidoras primarias y secundarias de plomo y zinc, fundidoras

de hierro, refinerías de crudo, plantas de cemento y cal, incineradores de residuos peligrosos, plantas de carbón, manufactura de coque, lámparas fluorescentes, termómetros y amalgamas, que de manera global representan un 7% del total de las emisiones. Las cenizas del presente estudio se ubican en los renglones de incineradores de residuos biológico infeccioso, plantas termoeléctricas y carboeléctricas (INE, 2001).

**TABLA 1.3 FUENTES DE MERCURIO EN MÉXICO (2001)**

FUENTE	Ton/año
Minería del oro y refinación (28%)	11.27
Minería del mercurio/refinación (25%)	9.87
Incineradores de residuos biológico infecciosos (18%)	7.150
Plantas de cloro-álcali (12%)	4.809
Calentadores de agua residenciales (6%)	2.336
Fundidoras de cobre (4%)	1.5430
Refinerías de crudo	0.9150
Plantas carboeléctricas	0.7855
Amalgamas	0.378
Lámparas fluorescentes	0.234
Fundidoras primarias de plomo y zinc	0.208
Plantas termoeléctricas	0.1263
Equipos de combustión industriales y comerciales	0.0954
Fundidoras de fierro	0.086
Manufactura de coque	0.055
Plantas de carbón negro	0.024
Incineradores de residuos peligrosos	0.02
Termómetros	0.018
Plantas de cemento	0.0105
Plantas de cal	0.003
Fundidoras secundarias de plomo y zinc	0
Total de Emisiones de mercurio	39.95

(INE, 2001)

Así mismo, se ha reportado la información sobre las fuentes generadoras de mercurio correspondiente a los años de 1994 a 1998, indicando el tipo de fuente (proceso) y la localización de las mismas. A continuación se describen cada uno de los procesos que generan mercurio y se presenta la gráfica 1.2 correspondiente al periodo de 1998.

#### **I.4.2.1 PRODUCCIÓN DE CARBÓN Y COQUE**

En México existen dos tipos principales de carbón: térmico para combustión directa en carboeléctricas y coquizable para uso metalúrgico, los cuales generan mercurio en las siguientes proporciones:

- Producción de carbón = 8.45 toneladas de emisiones de 1994-1998
- Coquizado = 0.351 toneladas de emisiones en 1997

Actualmente el 6% de la electricidad en México se genera en dos plantas carboeléctricas, localizadas en el estado de Coahuila: Planta Río Escondido que consume anualmente 4.2 millones de toneladas de carbón y Planta Carbón II, que consume anualmente 6.3 millones de toneladas de carbón. Las emisiones de mercurio calculadas son de 2.625 toneladas promedio para el periodo 1997-1998 (INE, 2000-A).

#### **I.4.2.2 FUNDICIÓN DE METALES**

De acuerdo al Directorio Nacional, en 1999 había 482 empresas fundidoras, tanto de metales primarios, como reciclados o secundarios. Muchas de estas empresas se dedican a la fundición de diversos metales (hasta 5 diferentes en empresas pequeñas) y aún no existe un estudio sobre el tipo de tecnología y combustible que utilizan. Se tiene un cálculo de emisión de mercurio por metal, siendo de 167.2 kg para el cobre, 2,474 kg para el plomo y 35,479 kg para el zinc, lo que hace un total de 38,120 kg para este rubro, habiéndose calculado para un lapso de 5 años, de 1995-1999 (INE, 2000).

### **I.4.2.3 PRODUCCIÓN DE CEMENTO**

En México hay un total de 29 hornos de cemento, de los cuales 24 utilizan combustible alterno y el resto combustóleo. El cálculo de emisiones es de 2.61 toneladas/año de mercurio, para una producción de 30 millones de toneladas de cemento (INE, 2000-A).

### **I.4.2.4 INCINERACIÓN DE RESIDUOS BIOLÓGICO INFECCIOSOS E INDUSTRIALES**

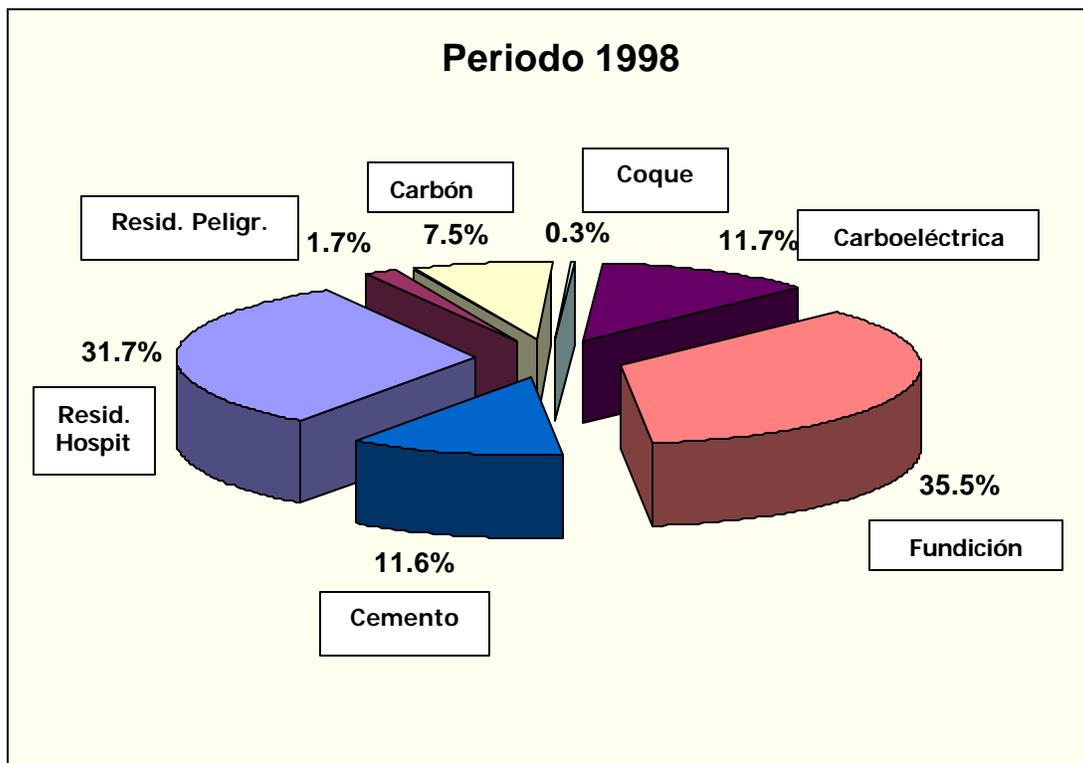
Existen en la República Mexicana 24 incineradores de residuos biológico-infecciosos autorizados y de acuerdo a la NOM-098-ECOL-2000, se deben declarar las emisiones de plomo, partículas suspendidas totales, dioxinas, furanos y mercurio entre otros. La capacidad de incineración hasta 1999, era de 18,632 ton/año y considerando una operación del 40% de capacidad, se tendrá un volumen de 7,453 ton/año que emiten 7.15 ton de mercurio/año (INE, 2000-A).

En cuanto a residuos industriales peligrosos, existen en México 11 incineradores con una capacidad instalada de 65.400 ton/año. En los residuos hay grasas y aceites, trapos impregnados con disolventes y residuos de la industria farmacéutica. El Instituto Nacional de Ecología, ha autorizado a la industria cementera que opera en el país, a incinerar residuos peligrosos y la capacidad instalada es de 1,227,414 toneladas y el 90% de la energía proviene del combustóleo, utilizándose únicamente el 10% de esta capacidad. El cálculo de emisiones indica que se incinera un total de 129,280 toneladas anuales, lo que genera 0.388 ton de mercurio/año (INE, 2000-A).

### **I.4.2.5 CREMACIÓN**

En el Distrito Federal hay 9 crematorios que incineran en promedio un total de 14,600 cadáveres por año en esta zona. Esto genera un total de 21.9 kg/año de mercurio, que equivale a 0.1% de las emisiones totales y no se incluyó en la siguiente gráfica por ser un valor muy pequeño en relación a los demás. La gráfica 1.2 presenta los porcentajes para el periodo 1998 indicando las fuentes (INE, 2000-A).

GRAFICA 1.2

EMISIONES DE MERCURIO EN MEXICO

(INE-2000-A)

## I.5 TOXICOLOGÍA DEL MERCURIO

### I.5.1 EFECTOS EN LA SALUD

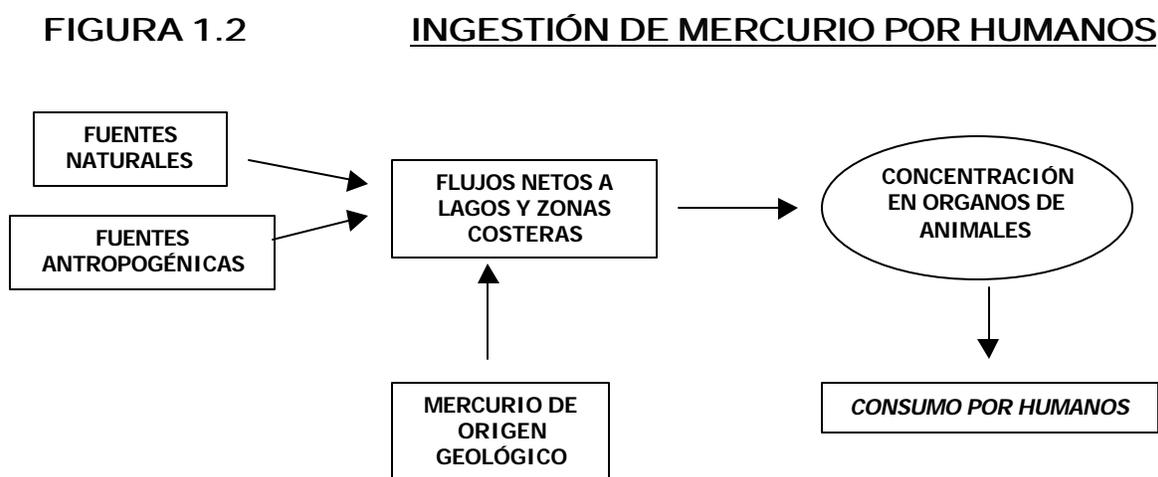
La información toxicológica sobre el mercurio indica que es venenoso al inhalarlo y al contacto con la piel, corrosivo a los ojos y membranas mucosas. Los efectos sistémicos al inhalarlo son: insomnio, debilidad muscular, anorexia, dolor de cabeza, hiperactividad, diarrea, alteraciones hepáticas, dermatitis y fiebre (Wagner, 1996).

El cerebro es el órgano humano más afectado por el metilmercurio, provocando un trastorno del sistema nervioso. Adicionalmente el mercurio forma uniones muy fuertes con los grupos de azufre que se encuentran en las proteínas y enzimas, trastornando también los sistemas enzimáticos y por lo tanto los mecanismos de síntesis del organismo. Uno de los efectos más importantes del mercurio orgánico es la tendencia a interrumpir las funciones del hígado y riñones. Comparando al metilmercurio con el mercurio orgánico, el primero atraviesa más fácilmente la placenta y afecta al feto. (O'Neill, 1993). Los iones del mercurio actúan como potentes inhibidores de enzimas, precipitan a las proteínas y son corrosivos. Al igual que el arsénico, el mercurio tiene gran afinidad por los grupos sulfhidrilo y también se combina con los grupos fosforilo, carboxilo, amidas y aminas (Berman, 1980).

Se ha sugerido que los adultos no deben consumir más de 0.5 mg de mercurio total por persona semanalmente y en dicha dosis no debe haber más de 0.2 mg de metilmercurio. El agua potable contiene normalmente 1 µg de mercurio/litro y los vegetales no absorben mucho mercurio del suelo. El promedio de consumo es aproximadamente 0.07 mg Hg/persona a la semana, pero hay personas que ingieren mucho pescado y sin embargo no se ven seriamente afectadas, aún cuando dicho pescado contenga de 0.5-1.0 mg Hg/kg. Otra posible fuente de ingestión para el ser humano son los granos tratados con fungicidas que contienen mercurio orgánico. Las personas que tienen un riesgo mayor, son aquellas que laboran en industrias que utilizan mercurio. Las salpicaduras con mercurio han causado niveles elevados de mercurio en la orina (330 µg/litro), en personas que laboran en la preparación de dispositivos dentales (O'Neill, 1993).

Una de las formas con más riesgo es la derivada por la ingestión de pescado con altos niveles de metilmercurio, por consumo de medicamentos o aplicación de cosméticos que lo contengan. Para determinar la exposición humana, es preciso tomar en cuenta el ingreso diario del mercurio al organismo por distintas vías, la forma particular en que se encuentra este elemento cuando ingresa y el tiempo de retención dentro del organismo. La absorción del mercurio depende de su forma química, el metilmercurio se absorbe en un 90% y el cloruro de mercurio sólo en 2% (INE, 2000-A).

La forma como llega al mercurio al ser humano se explica en el esquema de la figura 1.2.



(Lockhart, 1998)

La toxicología bioquímica de los diferentes compuestos, varía de acuerdo a la forma química y vía de entrada al cuerpo. Los compuestos de mercurio inorgánicos divalentes son más solubles que los monovalentes y se absorben más rápidamente, siendo por lo tanto mucho más tóxicos por vía oral. Cuando los compuestos del mercurio de tipo inorgánico se encuentran en un vehículo lipóide, pueden ser absorbidos por vía cutánea o a través de las membranas. El metilmercurio es el más tóxico de los compuestos alquilmercuriales utilizados, llegando a causar hasta la muerte. Por otra parte el mercurio gaseoso, aún en concentraciones mínimas es muy peligroso. Se ha estimado mediante experimentos con animales, que del 75 a 100% del vapor de mercurio inhalado es absorbido por el cuerpo, ya que deja rápidamente los pulmones a través del sistema circulatorio. Los efectos tóxicos se producen cuando este elemento se difunde hacia los

eritrocitos y otros tejidos, siendo oxidado a ión mercuríco por medio de la enzima catalasa. El grado en que el mercurio es absorbido por los tejidos, depende de la forma en que fue introducido inicialmente al cuerpo, habiéndose demostrado que se detectó 10 veces más en el cerebro mediante la inhalación de mercurio gaseoso, que por medio de una inyección de sales mercurícas (Berman, 1980).

El cerebro es un órgano crítico para la exposición a largo plazo de mercurio elemental, ya que una vez que se encuentra ahí este metal, se transforma a la forma oxidada o ión mercuríco y como consecuencia hay una eliminación muy lenta porque tiende a acumularse en las células nerviosas. La introducción del mercurio gaseoso a la sangre se inhibe por la presencia de alcohol etílico, ya que fue demostrado que una concentración de este alcohol en la sangre de 0.04%, inhibe en 30% la absorción del mercurio por vía pulmonar (Berman, 1980).

El envenenamiento agudo por mercurio, es la resultante de una ingestión o de absorción rápida de las preparaciones de este elemento, ya sea de tipo orgánico o inorgánico. La inhalación de vapores concentrados de mercurio elemental puede causar una intoxicación aguda, así como los ungüentos mercuriales que se aplican a una superficie extensa de la piel (Berman, 1980).

Los efectos sistémicos del envenenamiento inicia en pocas horas y puede durar días, terminando fatalmente. Los sujetos presentan un fuerte sabor metálico, salivación excesiva, pérdida de la dentadura, encía pálida, afectando también al sistema nervioso central. El mercurio es un veneno para los riñones, ya que las lesiones producidas son por daño a los glomérulos y epitelio tubular. La disfunción renal se presenta a los pocos minutos de que el mercurio alcanza el sistema circulatorio, siendo la primer respuesta una diuresis si hay circulación adecuada, luego una oliguria y finalmente resulta la anuria. Las preparaciones con mercurio pueden producir hipersensibilidad, como son las reacciones a los cosméticos, materiales de jardinería y la "enfermedad rosada" que es producida en niños que han sido tratados con cloruro mercurioso (calomel), siendo una manifestación de sensibilidad al mercurio (Berman, 1980).

Con respecto a la carcinogenicidad del mercurio, se realizaron estudios citogenéticos en obreros expuestos a mercurio por inhalación, pero no se obtuvo evidencia respecto a los efectos adversos sobre la estructura de los cromosomas en células humanas. Sin embargo otro estudio reveló un aumento significativo en la incidencia de aberraciones cromosómicas en la sangre de personas expuestas a vapores de mercurio elemental, de forma comparativa con aquellos que no estuvieron expuestos de igual manera (USEPA, 1997).

### **I.5.2 NIVELES MAXIMOS DE EXPOSICION**

En un estudio realizado sobre medición de emisiones de mercurio, se han reportado las Dosis de Referencia del Mercurio (MRD) como 0.5  $\mu\text{g}$  de mercurio por kilogramo de peso (cuerpo) por día, mientras que la EPA que reporta un valor de 0.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de Hg y la “Agencia de Substancias Tóxicas y Registro de Enfermedades” (ATSDR) reporta 0.3  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  de Hg. Esta información servirá como base para definir si los niveles de contaminación detectados, son superiores a estos valores (Brown *et al*, 1999).

La cantidad de mercurio en sangre en personas no expuestas al mercurio, generalmente es menor a 2  $\mu\text{g}/100$  ml. Algunos estudios han demostrado que los efectos tóxicos del mercurio son evidentes cuando la concentración en sangre excede a 3  $\mu\text{g}/100$  ml. En el ambiente laboral se ha fijado un límite de mercurio orgánico en aire de 0.01  $\text{mg}/\text{m}^3$  y de 0.05  $\text{mg}/\text{m}^3$  de mercurio metálico promedio para turnos de 10 horas. Se recomienda que los niveles de mercurio inorgánico en ríos, lagos y corrientes de agua, no excedan a 144 partes por trillón (ppt) (INE, 2000-A).

Con respecto a los residuos sólidos, se dice que son tóxicos cuando se extraen de una muestra representativa y contienen 0.2  $\text{mg}/\text{L}$  de mercurio, de acuerdo a la norma mexicana NOM-053-ECOL-93 y al “Appendix II of the Federal Register (55FR 11863 FR 26986) (INE, 2001 y Davis-Cornwell, 1991).

Se cuenta con un estudio sobre el efecto de las emisiones de mercurio de un suelo contaminado por estaciones de distribución de gas natural, estimando los efectos por

inhalación en zona industrial y zona residencial, asumiendo que las rutas de exposición típicas son:

- exposición de los trabajadores y de la población por inhalación del vapores y mercurio en partículas emitidas por el suelo
- ingestión de agua subterránea, contacto dérmico e inhalación
- contacto de los trabajadores con el suelo del centro de trabajo
- ingestión de la población de alimentos cosechados en los suelos contaminados en la localidad
- consumo por niños de tierra del suelo

El estudio concluye que las emisiones de vapor son parte importante del riesgo total y que varían dependiendo donde se encuentra la fuente. Las instalaciones para distribución de gas, ocupan áreas relativamente grandes y se encuentran ubicadas en terrenos planos, generalmente utilizan manómetros con mercurio que propician derrames en el suelo que se volatilizan (Roffman *et al*, 1995).

La "Organización Mundial de la Salud" ha marcado promedio diario de ingestión de 0.471 µg de metilmercurio/kg de peso, aunque algunos estudios han sugerido que es un nivel muy elevado. En términos de riesgo a la ecología, la concentración en suelo superior a 1-2 ppm de mercurio (peso seco), puede ser fitotóxica y para proteger a las especies sensibles como aves y pequeños mamíferos, se ha recomendado que el mercurio total en organismos acuáticos por consumir, no exceda 0.1 a 1.1 mg/kg (peso fresco) (Shell y Anderson-Carnahan, 1995).

## **I.6           NORMATIVIDAD EN MÉXICO**

La percepción de los riesgos que ocasiona el mercurio, no es muy generalizada en México y aún no se han formulado normas precisas para el manejo de productos específicos como éste. Sin embargo, en las leyes hay elementos que regulan este contaminante (INE, 2001).

De las leyes y reglamentos se derivan las Normas Oficiales Mexicanas (NOM), que son de aplicación federal y han sido redactadas con la participación de los diferentes sectores gubernamentales, académicos e industriales, habiendo sometido las mismas a consulta pública antes de su publicación definitiva. La entidad encargada del cumplimiento de estas normas es la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), con oficinas generales en la Ciudad de México y representantes en cada estado de la república (INE, 2001).

Las diversas Normas Oficiales Mexicanas (NOM), establecen los límites máximos permisibles de mercurio en diferentes tipos de aguas. En el caso de la industria hay estos límites para actividades agroindustriales y de servicios, ambiente laboral, colorantes y pigmentos inorgánicos utilizados en alimentos y productos de perfumería y belleza, así como en el recubrimiento con tintas y pinturas utilizadas en juguetes y artículos escolares (INE, 2001).

Se publicó un proyecto de norma en materia de descargas de aguas residuales, el cual indica límites máximos permisibles de descargas de mercurio en ríos, embalses naturales y artificiales, aguas costeras, suelo y humedades naturales.

También existen normas que establecen métodos de prueba para la determinación de mercurio en alimentos, agua potable, agua purificada, en hígado, músculo y riñones de bovinos, equinos, porcinos, ovinos y aves, así como para la determinación de la peligrosidad de residuos que contengan esta sustancia. En cuanto a armas de fuego, el fulminato de mercurio, también está sujeto a la regulación por la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial (INE 2001).

La tabla 1.4 presenta los tipos de leyes federales regulatorias, reglamentos, normas y entidades responsables, correspondientes al mercurio (INE 2001).

**TABLA 1.4 LEYES FEDERALES REGULATORIAS DEL  
MERCURIO**

TIPO DE LEY	REGLAMENTO	NORMA	ENTIDAD RESPONSABLE
GENERAL DE EQUILIBRIO ECOLÓGICO Y PROTECCIÓN AL AMBIENTE	Residuos Peligrosos	NOM-052-ECOL-1993 NOM-053-ECOL-1993	SEMARNAT, INE y PROFEPA
AGUAS NACIONALES		NOM-001-ECOL-1996 NOM-002-ECOL-1996 NOM-071-ECOL-1994	SEMARNAT, INE y PROFEPA
GENERAL DE SALUD	Control Sanitario de las Actividades, Establecimientos y Servicios	NOM-071-ECOL-1994 NOM-118-SSA1-1994	SS
FEDERAL DEL TRABAJO	Seguridad, Higiene y Medio Ambiente del Trabajo	NOM-010-STPS-1994	ST
FEDERAL DE SANIDAD ANIMAL		NOM-016-Z00-1994	SAG
CAMINOS, PUENTES Y AUTORANSPORTE FEDERAL	Transporte Terrestre de Materiales y Residuos Peligrosos	NOM-002-SCT2-1994	SCT
FEDERAL DE ARMAS DE FUEGO Y EXPLOSIVOS	Armas de Fuego y Explosivos. Art. 41		SEDENA
MINERA	Actividades Mineras		SECOFI

La tabla 1.5 presenta los valores permisibles para el mercurio en México, los cuales fueron obtenidos de las normas publicadas por el Instituto Nacional de Ecología y en referencias consultadas para el presente trabajo.

**TABLA 1.5 VALORES PERMISIBLES DE MERCURIO EN  
MÉXICO PARA DIFERENTES MEDIOS**

FUENTE	MEDIO	VALOR MÁXIMO PERMISIBLE
CNA México	Agua potable	0.001 mg/litro
CNA México	Sedimentos	0.2 mg/litro
INE México	Ríos:	
	riego	0.01 mg/litro (*)
	uso urbano	0.005 mg/litro (*)
INE México	Embalses naturales:	
	riego	0.01 mg/litro (*)
	uso urbano	0.005 mg/litro (*)
INE México	Aguas costeras:	
	pesca	0.01 mg/litro (*)
	recreación	0.01 mg/litro (*)
INE México	estuarios	0.01 mg/litro (*)
	Aguas residuales	0.01 mg/litro (*)
INE México	Suelo:	
	riego	0.005 mg/litro (*)
INE México	humedales naturales	0.005 mg/litro (*)
	Aire: ambiente laboral	0.01 mg/m <sup>3</sup> Hg orgánico
INE México	Aire: ambiente laboral	0.05 mg/m <sup>3</sup> Hg metálico
INE México	Emisiones de incineradores	0.07 mg/m <sup>3</sup> base seca, 1 atm, 25°C, 7% O <sub>2</sub>
INE México	Sangre	<3 µgramos/100 ml

(\*) Los valores para agua de ríos, embalses, costeras, residuales y riego, corresponden al Promedio Mensual (PM) (INE 2001).

Está en proceso de ser aprobado el anteproyecto de norma NOM-098-ECOL-1999, que regula y establece los requisitos y especificaciones para la operación adecuada de los incineradores y los límites máximos permisibles de emisiones a la atmósfera, descarga de aguas residuales y manejo de desechos sólidos de la incineración de residuos municipales, peligrosos, industriales no peligrosos y biológico infecciosos, a fin de reducir los posibles riesgos a la salud y el ambiente. Esta norma establece un límite de 0.07 mg/m<sup>3</sup> de emisión de mercurio (captación de una hora y promedio de 3 muestreos en 8 horas) (INE, 2001).

## II. ESTADO DEL ARTE

### II.1 ESTUDIOS SOBRE MERCURIO

#### II.1.1 REALIZADOS EN MÉXICO

Se llevó a cabo una búsqueda de los estudios realizados en México para los años de 1996 a 2001, habiéndose encontrado 10 referencias bibliográficas.

Para la parte ambiental se revisaron tres referencias sobre contaminación del aire, la primera se trata de un estudio sobre emisiones de mercurio procedentes de ocho incineradores de residuos biológico infecciosos, reportando valores que van de 0.003 a 8.91 mg/m<sup>3</sup> en base seca, siendo la norma para estos sistemas de 0.07 mg/m<sup>3</sup> en base seca, por lo que 5 valores la superaron, uno quedó en el límite y dos fueron inferiores. Al mismo tiempo se analizaron otros metales como arsénico, cromo, cadmio, plomo y partículas suspendidas y la conclusión fue que el mercurio proviene de termómetros rotos, dispositivos para medir presión y otros residuos presentes que no pueden ser separados de la carga antes de entrar al incinerador. Dicho estudio fue realizado en la UAM-A de manera conjunta con un laboratorio analítico (Espitia y García, 1999).

La siguiente referencia menciona las fuentes generadoras de mercurio en América del Norte (Estados Unidos, Canadá y México), específicamente la producción de oro y plata y proporcionan datos sobre la depositación del mercurio desde 1800 a la fecha, habiendo sido realizada por investigadores de Italia (Pirrone *et al*, 1998).

El otro artículo se refiere a un inventario sobre emisiones antropogénicas para integrarlo a un modelo sobre calidad del aire, que permitió simular el transporte y depositación del mercurio antropogénico y consideraron también a los mencionados países de América del Norte (Pai *et al*, 2000). Aunque estos estudios no fueron realizados por mexicanos, se incluyen debido a que se consideró a México dentro de los tres países evaluados.

Otro estudio es sobre el mercurio en agua, determinándolo en cuatro ríos de la República Mexicana durante el periodo de 1984 a 1994. De manera general se observó que aproximadamente el 60% de los análisis rebasa la norma para este elemento (entre 0.01 y 0.0017 mg/litro), sin embargo el 5% de los valores es significativamente alto, indicando que puede haber daños a la salud. Por su parte, la Comisión Nacional del Agua realiza actividades de observación sistemática de la calidad del agua en el país por medio de su "Red Nacional de Monitoreo de la Calidad del Agua" (RNM), que opera desde 1974 en 14 regiones con 239 estaciones de muestreo, generando datos para pH, dureza, alcalinidad, sólidos suspendidos totales, sustancias activas al azul de metileno y demanda bioquímica de oxígeno. En cuanto al mercurio, en 1991 se detectaron valores de 0.3 mg/litro en el Río Cuautitlán y 0.2 mg/litro en el Gran Canal del Distrito Federal, sin embargo de 1994 a 1998 no hubo datos que rebasaran la norma (INE, 2000-C).

Existen tres referencias bibliográficas relacionadas con la toxicología del mercurio. Una de ellas fue realizada en la Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia de la UNAM y trata sobre el contenido de mercurio detectado en una especie de tiburón que habita el Golfo de México (estados de Veracruz y Tabasco), las mediciones fueron realizadas por medio de espectrometría de absorción atómica, proporcionando concentraciones en branquias, cerebro, hígado, páncreas, músculo y riñones e informan sobre el riesgo del consumo de estos cetáceos (Núñez *et al*, 1999).

Otra referencia trata sobre un estudio realizado en la Península de Baja California, donde mediante distribución espacial se hicieron determinaciones de mercurio en sedimentos y evaluaron comparativamente los niveles actuales y anteriores, para poder definir los aportes antropogénicos, encontrando valores menores en los datos recientes. Mientras que el aluminio y manganeso fueron determinados por absorción atómica, el mercurio se hizo por la técnica de vapor frío y el hierro por activación de neutrones. Dicho estudio fue realizado por investigadores rusos y mexicanos (Kot *et al*, 1999).

El tercer estudio tecnológico fue realizado por investigadores norteamericanos y mexicanos, sobre la concentración de trazas de 6 metales: cadmio, cobre, níquel, plomo,

cinc y mercurio en una especie de pez denominada *Chirostoma sp.* que se encuentra localizada en la Laguna de Chapala (México). Se determinó que todos los metales se encontraron a concentraciones menores a excepción del mercurio que varió de 0.217 a 8.149  $\text{mg/g}$  en base seca, siendo los valores más altos los correspondientes a los peces capturados en la parte este de la laguna cerca de las descargas (turbia). Sin embargo, también se analizaron los mismos peces ya cocinados (fritos) y la concentración detectada fue menor (Ford *et al*, 2000).

Existen tres referencias relacionadas con la bioquímica y la fisiología celular. La primera fue realizada en el Instituto Nacional de Nutrición y trata de un estudio sobre proteínas en hígado de ratas, habiendo inducido la necrosis tubular por medio de cloruro mercúrico, cuyos resultados implican cambios del citoplasma, mitocondrias, lisosomas, cromatina y núcleo de las células (Hernández-Pando *et al*, 1995).

El segundo estudio se llevó a cabo en la Facultad de Química de la UNAM, se refiere a la concentración de elementos traza en muestras de tumores cancerígenos de colon y recto, así como en tejido normal de la población mexicana que ha sido irradiada por un periodo de 30 segundos a 4 horas. Los elementos analizados son: cobalto, yodo, magnesio, selenio, hierro, zinc, mercurio, bario y cromo, encontrando alteraciones en el contenido de cobalto, hierro, yodo y bario para los tejidos tumorales con respecto a los normales (Arriola *et al*, 1999).

Finalmente, el estudio sobre fisiología celular, analiza la distribución celular y daño en el DNA producido por el cloruro mercúrico sobre células hepáticas humanas y se observó que hay una fase inicial rápida, seguida por una segunda fase más lenta. El transporte no requiere de energía cuando hay bajas concentraciones de cloruro mercúrico y solamente está relacionado con los procesos de temperatura. La distribución subcelular de mercurio fue: 48% en mitocondrias, 38% en el núcleo, sólo 8% en la fracción citosólica y 7% en microsomas. La recuperación del daño, toma 8 horas después de la remoción parcial del metal. Dicho estudio fue realizado en la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (Bucio *et al*, 1995).

Como se puede observar, la mayoría de los estudios no están relacionados de forma directa con el presente trabajo, puesto que las dos referencias sobre ambiente, mencionan las fuentes y un inventario en los tres países de Norteamérica: Estados Unidos, Canadá y México. El único trabajo interesante para este estudio, es el concerniente a las emisiones de mercurio en sistemas de incineración de residuos hospitalarios, sin embargo, a la fecha no se han encontrado estudios realizados en México sobre mercurio en cenizas.

### **II.1.2 REALIZADOS A NIVEL INTERNACIONAL**

Fueron estudiadas 20 referencias, las cuales se analizaron por grupos de acuerdo a temas específicos.

Para los estudios sobre métodos analíticos, además de los 8 métodos USEPA, se revisaron 7 referencias, cuyos resúmenes se mencionan a continuación:

- Descomposición de polvos, cenizas y sedimentos por microondas para analizar elementos mediante Espectrometría por emisión de plasma, donde se consideran las ventajas y desventajas de utilizar diferentes mezclas de ácidos para la digestión. Dicho estudio concluye que la digestión en microondas es rápida y confiable para estas matrices, ya que las muestras se disuelven totalmente, sin embargo al utilizar ácido bórico se obtuvieron límites de detección más elevados en el caso de elementos volátiles. Una desventaja es que debido a que los equipos de microondas cuentan solo con 12 recipientes, el método no es aplicable a un gran número de muestras de rutina (Paudyn y Smith, 1992).
  
- El análisis de cenizas del carbón y muestras geológicas por medio de espectrometría por emisión de plasma para la detección de elementos traza, se realizó digiriendo las muestras por tres diferentes métodos: a) fusión a elevada temperatura con  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  y disolución subsecuente utilizando ácido clorhídrico, b) programa de microondas con agua regia y ácido fluorhídrico y c) disolución ácida con una bomba PTFE. Los tres procedimientos son adecuados, aunque el primero es más rápido y económico, el segundo es exacto y es útil para elementos

volátiles y el último no es aplicable a gran número de muestras (Betinelli *et al*, 1987).

- Hay una referencia sobre la determinación de mercurio (trazas), que consiste en la revisión de todos los métodos analíticos (1977-1997) que permiten detectar este elemento y proporcionan una tabla con los mejores límites de detección. Dentro de estos métodos mencionan los espectroscópicos, radioquímicos y electroquímicos, con varias opciones para cada uno de ellos. La conclusión es que uno de los más populares es la Espectrometría de Absorción Atómica con Vapor Frío, mientras que la ionización láser y técnicas por fluorescencia ofrecen límites de detección mayores y que las ventajas adicionales de los métodos espectrométricos, es el acoplado a métodos cromatográficos para la especiación. Los métodos electroquímicos son económicos pero no son capaces de especiar y ofrecen detección de niveles menores a ppb, que no son adecuados para el caso del mercurio (Clevenger *et al*, 1997).
- Otra referencia trata sobre la aplicación de la técnica de Espectrometría por Emisión de Plasma con Generación de Hidruros en muestras de orina y biota, determinando también las concentraciones en materiales de referencia. Esta técnica proporciona límites de detección iguales o mayores a los obtenidos por Espectrometría de Absorción Atómica con Vapor Frío o por Fluorescencia Atómica. Sin embargo hay problemas cuando se corren muestras con alto contenido de mercurio y la sensibilidad varía al digerir muestras sólidas. Este método presenta alta sensibilidad en la detección de mercurio (Brown *et al*, 1995).
- Otro estudio es sobre determinación de niveles traza de mercurio, en sedimentos y tejidos por digestión en microondas y de manera comparativa con el de absorción atómica. La recuperación del mercurio en muestras adicionadas presenta variaciones de 91 a 103.3% para un total de 22 análisis y reportaron valores de 27 a 486 **mg** Hg/kg muestra en base seca, para el método UTL (ultra-trace level) y de 23 a 453 unidades para el método de Absorción Atómica con Vapor Frío. La conclusión es que el método UTL tiene un rango útil de detección de 1 a 300 **mg**

Hg/kg y es flexible para hacer diluciones posteriores a la digestión de la muestra en microondas (Scifres *et al*, 1997).

- Se revisó un método para determinar metales pesados en muestras de arena, usando digestión por microondas y absorción atómica. La digestión se realizó usando ácido nítrico (70% w/w) y una mezcla de ácido nítrico/ácido clorhídrico, detectando posteriormente los metales. La repetibilidad estuvo dentro del 10% para todos los metales (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, V y Zn) a excepción del aluminio y magnesio en cierto grado. La ventaja del método con microondas es que se reduce el tiempo por un factor de 2 y la posibilidad de que los elementos volátiles sean evaluados (Van de Wall *et al*, 1997).
- Finalmente, se encontró un estudio sobre la preparación de muestras ambientales para el análisis de metales con digestión por microondas comparado con la digestión convencional en placa y detección por absorción atómica. Se realizaron pruebas en diferentes matrices: agua, lodo y suelo. La conclusión fue que la técnica por microondas reduce el tiempo de digestión en un factor de 8 a 12, debido a la velocidad de calentamiento y que los recipientes cerrados permiten presiones mayores y se alcanzan altas temperaturas. La detección de los metales es mejor por el método de microondas, que aquella proporcionada por el método convencional de digestión en placa, ya que se evita la contaminación de muestras y hay menos pérdidas por evaporación o formación de gases contaminantes (Gilman *et al*, 1997).

Con respecto a estudios sobre cenizas, fueron encontradas 3 referencias, que se mencionan a continuación:

- Distribución de mercurio en cenizas volantes, que fueron analizadas por Espectrometría de Absorción Atómica con Vapor Frío y reportan el contenido de este elemento en las muestras de (-) Malla 100 y (+) Malla 100, en sus diferentes porciones. Estos resultados fueron incluidos anteriormente por considerarlos de interés al presente estudio (Li y Hwang, 1997).

- Otras dos referencias, son las correspondientes al proceso de detoxificación de cenizas por medio de un tratamiento de sinterizado por medio de calor regenerativo (Lee *et al*, 1998) y la otra referencia se refiere a un proceso de desmercurización que convierte los residuos en materiales libres de mercurio y pueden ser reciclados (Kohli y Schaub, 1998). Ambas referencias fueron incluidas en detalle en la sección de sugerencias de tratamiento de residuos sólidos.

Fueron revisadas dos referencias sobre monitoreo y control de emisiones al ambiente:

- La primer referencia consiste en un estudio de campo para evaluar tres técnicas de monitoreo para medir emisiones de metales a la atmósfera. Las mediciones para cada sistema de monitoreo, fueron comparadas con la información del Método EPA-29 y se incluye la prueba de campo en un incinerador, criterios de ejecución, resultados y recomendaciones. El monitoreo reporta ocho metales: As, Ba, Be, Cd, Cr, Pb, Hg y Ni, mientras que cuatro elementos estaban por debajo del límite de detección: Se, Ag, Tl y Co. Dos de los equipos probados dieron mediciones confiables y el otro no fue completamente satisfactorio, siendo comparables a los resultados del método EPA-29 (Dunn *et al*, 1997).
- Se cuenta con otro estudio sobre la medición de las emisiones de mercurio y su control en plantas de energía, enfocándose al desarrollo de tecnologías potenciales para la reducción de las emisiones de mercurio, ya sea por la adición de adsorbentes o por medio de dispositivos de control que tengan mayor eficiencia en la captura de este elemento. Los análisis demostraron que las opciones de control son dependientes de las características de operación y diseño de las plantas, pero a medida que el control es más estricto, es menor la flexibilidad para alcanzar estas reducciones. Las conclusiones indican que es necesario continuar con la investigación para determinar los mecanismos en la fase gaseosa del mercurio que interactúa con la fase gas-sólido y debe investigarse el equilibrio termo-químico para predecir las especies de mercurio en los gases de emisión de la planta de energía. Los cálculos de equilibrio sugieren que el mercurio se condensa como

HgO, HgCl<sub>2</sub> o HgSO<sub>4</sub>, pero que los nitratos y otras formas son intermediarios. La concentración de mercurio y su distribución entre la forma elemental y la oxidada, varía considerablemente según el tipo de carbón, ya que el 90% de ellos tienen menos de 100 ppb (peso), donde de 10 a 70% está oxidado (Brown *et al*, 1999).

También se encontraron 7 estudios que se refieren a emisiones de mercurio en plantas generadoras de energía mediante combustión de carbón:

- Uno de los estudios es respecto a la evaluación de las emisiones de mercurio y riesgos de salud en una planta de energía, de acuerdo a la reglamentación de la USEPA y proporcionan sugerencias para el control de las mismas. Los riesgos de salud en adultos, resultantes de las emisiones de mercurio de una planta de energía por quemado de carbón (hipotética), fueron calculados usando técnicas probabilísticas. El estudio demostró que el efecto por las emisiones de una sola planta de energía, puede duplicar a aquellos debido a la exposición al metilmercurio por la ingestión de pescado obtenido en un área cercana. Sin embargo, con este nivel mayor de exposición se ha estimado que la incidencia de síntomas neurológicos es pequeña (< 3 casos/10,000 personas) (Fthenakis *et al*, 1995).
- Otra referencia trata sobre las emisiones tóxicas de plantas de energía que utilizan carbón o combustible del petróleo, donde se identifican los compuestos químicos tóxicos más importantes. El Inventario de Emisión de Tóxicos en Estados Unidos, desarrolla el estimado de estas emisiones en dichas plantas, ya que representan el 52% de la generación total de la energía en este país. Los análisis presentados indican que la emisión de productos contaminantes, excede la norma y destacan las emisiones hacia la atmósfera de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico provenientes de los combustibles. Otro contaminante importante son los compuestos de bario debido a la depositación de cenizas volantes, además de otros metales (Rubin, 1999).

- Se tiene un estudio sobre el estimado del impacto que causa el mercurio procedente de las emisiones de una planta de energía, hacia el ambiente y salud humana. El alcance del estudio se basa en la investigación sobre cuatro componentes críticos que tienen influencia sobre el riesgo ocasionado por el mercurio: depositación del mercurio, ambiente hidrológico, consumo por peces y consumo por vegetales. La conclusión después de la aplicación de un modelo, es que se ha dado particular énfasis a la depositación del mercurio como respuesta del ambiente acuático, detectando gran variación en el contenido de metilmercurio en los distintos lagos analizados (Constantinou *et al*, 1995).
  
- Se cuenta con otra evaluación sobre el efecto de las emisiones del mercurio en suelos contaminados y estaciones de gas natural, mediante el estudio de riesgo por exposición a inhalación y multimedia. La importancia del ello es ilustrar la importancia de los modelos de dispersión en el procedimiento de evaluación de riesgo, siendo parte importante la inhalación de las emisiones de mercurio en forma de vapor. También se concluyó que el suelo de las estaciones de gas contiene alta concentración de mercurio y son también parte importante en cuanto a riesgo. El riesgo de salud calculado para receptores hipotéticos localizados a 10 metros de la estación, es muy pequeño y dentro de niveles aceptables definidos por la USEPA (Roffman *et al*, 1995).
  
- Hay otro estudio que explora las reglamentaciones en multimedia para los límites en plantas generadoras de energía que liberan mercurio al ambiente, ya que es un contaminante que representa gran riesgo a la salud humana y al entorno. Estas emisiones están en función del combustible, el régimen de operación y el tratamiento para las emisiones de salida. El desarrollo de un esquema multimedia, permite la conducción de un balance de masa para el mercurio a través de toda la instalación, en donde la prevención de la contaminación no es una opción, sino que debe propiciarse que este elemento se dirija a la corriente de agua residual en donde presenta el menor riesgo (Shell *et al*, 1995).

- Un estudio interesante presenta el estado del arte sobre la especiación del mercurio en sistemas de combustión con carbón, donde se considera que es muy importante la forma química de las emisiones de mercurio, ya que la velocidad de la depositación de este elemento y estrategia de control depende del tipo de mercurio emitido. Se enfocaron específicamente a verificar hasta donde el Método EPA-29 era capaz de especiar al mercurio, de forma comparativa con otros métodos similares: Ontario y RTI. Se concluyó que el método EPA-29 no es exacto para la especiación del mercurio, mientras que el método Ontario es más exacto y el método RTI no permitió obtener conclusiones y requiere de más investigación (Laudal *et al*, 1997).
  
- Finalmente, hay una referencia sobre el análisis de elementos traza en minas de Nueva Zelanda, siendo éstos: sílice, aluminio, hierro, calcio, magnesio, sodio, potasio, titanio, manganeso, fósforo, boro, arsénico, bario, cadmio, cloro, cobalto, cromo, cobre, fluoruro, mercurio, litio, níquel, plomo, selenio, estroncio, vanadio y zinc, para un total de 38 muestras y fueron correlacionadas a cenizas, azufre y otros elementos. El mercurio fue determinado por digestión con ácidos y analizado por generación de hidruros. Se concluyó que el factor predominante para determinar los elementos traza en el carbón, es el contenido de cenizas, ya que casi todos ellos mostraron correlación con la ceniza. El mercurio y el níquel, están fuertemente correlacionados con el contenido de azufre orgánico del carbón, mientras que el contenido de boro fue muy constante y presenta una correlación negativa con el azufre orgánico (Purchase, 1991).

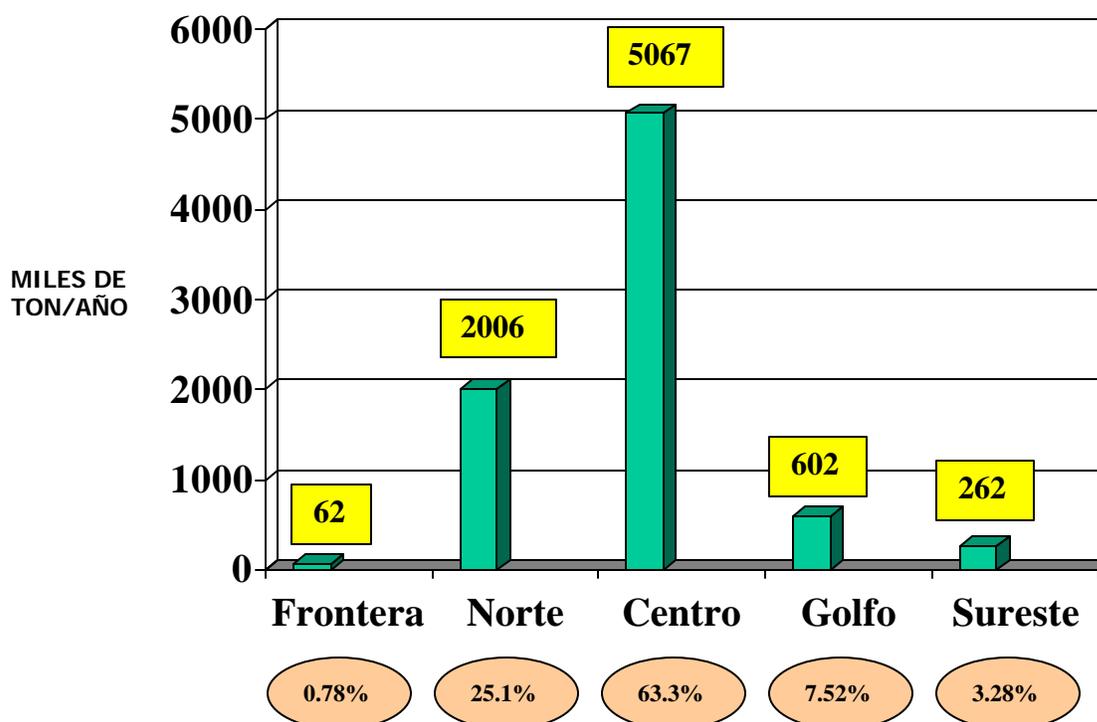
Referente a toxicidad, se tiene un estudio realizado por la USEPA en 1997, que incluye información sobre el mercurio elemental, concentraciones de inhalación, factores de inhalación modificados, confianza en la inhalación y carcinogenicidad de este elemento hacia humanos y animales (USEPA, 1997).

## **II.2 GENERACIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS EN MÉXICO**

Se estima que en México se generan 8 millones de toneladas anuales de residuos peligrosos de origen industrial, lo que no incluye los jales mineros, que pueden ser peligrosos y se producen de 300,000 – 500,000 toneladas diarias. Debido a la desproporción que guarda el volumen creciente de residuos peligrosos, con las capacidades existentes de manejo, vigilancia y control, se observa frecuentemente una disposición clandestina en tiraderos municipales, barrancas, derechos de vías en carreteras, drenajes municipales o cuerpos de agua (INE-2000-A).

En México no se cuenta con un adecuado inventario de generación de residuos peligrosos, sin embargo se han aprovechado los procedimientos administrativos de control y gestión ambiental como son los “Manifiestos de Generación” y “Manejo de Residuos Peligrosos” que exige el INE y las auditorías ambientales realizadas por la PROFEPA. Los residuos peligrosos generados en la República Mexicana, están divididos en zonas geográficas establecidas. Se presenta la gráfica 2.1 de dichas regiones para el periodo de 1994 (INE-2000-A).

**GRÁFICA 2.1**                      **GENERACION DE RESIDUOS PELIGROSOS**  
**POR REGIONES EN MÉXICO (1994)**



En la región centro se genera el 65% de los residuos peligrosos en México. Aquí también se concentra el 40% de la población del país y esta zona representa el 7% de la superficie del mismo (INE, 1996).

El manejo actual de los residuos peligrosos en México, exige una transformación del sistema regulatorio tradicional para el cumplimiento de los objetivos ambientales, debiéndose establecer normas o criterios que puedan vincularse a mecanismos económicos y fiscales, así como el aseguramiento de parámetros de estabilidad ecológica en un marco de eficiencia productiva. También debe fortalecerse la capacidad de gestión ambiental con base en una corresponsabilidad gubernamental y ciudadana, así como el cumplimiento de los compromisos ambientales de interés nacional e internacional (INE-2000-D). El manejo de residuos peligrosos se ha obstaculizado por lo siguiente:

- ◆ Desarrollo incipiente de la cultura industrial, que dificulta el control en los procesos de generación de residuos, por parte de los usuarios o consumidores.
- ◆ Industrias que operan a nivel artesanal y no cuentan con capacitación tecnológica o administrativa, ni capital o avances en materia ambiental.
- ◆ Limitaciones de acceso al crédito para la industria pequeña y carencia de personal capacitado para identificar los problemas en gestión ambiental.
- ◆ Carencia de infraestructura para el manejo integral de los residuos peligrosos y controversia sobre la ubicación de la misma (INE, 1999).

La política actual sobre materiales peligrosos, considera muy importante la minimización y manejo ambiental de los residuos sólidos municipales e industriales no peligrosos y el manejo integral de los residuos industriales peligrosos. En relación con los residuos no peligrosos, el objetivo es contribuir a través del desarrollo de la normatividad actividades de promoción de la participación intersectorial, a la implantación de programas que involucren la minimización de su generación, su valorización y disposición final ambientalmente adecuada. Estos programas se sustentan en la reducción en la fuente, el inventario de ciclo de vida, control integral de la contaminación y contar con estándares y

normas que permitan el manejo adecuado de los residuos en todas sus fases o ciclo de vida (INE, 2000-D).

Con respecto a los residuos industriales peligrosos, se han aplicado incentivos a los generadores, que incluyen el ajuste del costo de pago de derechos correspondientes a registro, siendo menor el costo para los pequeños y medianos generadores, ya que originalmente pagaban lo mismo que los grandes generadores. Lo mismo aplica para las empresas que invierten para crear la infraestructura para el manejo de dichos residuos. Por otra parte, se está promoviendo el reciclado enfocado a corrientes específicas, como es el caso de los acumuladores usados, envases vacíos de plaguicidas, pilas usadas, llantas usadas y aceites lubricantes usados (INE, 2000-D).

El riesgo asociado al crecimiento ambiental, es el uso intensivo de productos químicos que son los precursores de residuos peligrosos, que afectan a la salud humana y a los ecosistemas. El daño depende del grado de toxicidad y también de los volúmenes de exposición, así como de su persistencia, propiciando que se alcancen concentraciones que ocasionen efectos nocivos. (INE)

La preocupación por las sustancias químicas potencialmente tóxicas, se concentra en aquellas que poseen propiedades de alta toxicidad, persistencia ambiental o de bioacumulación. Es necesario considerar los siguientes aspectos:

- Impactos ecológicos en los ecosistemas
- Impactos en recursos hídricos
- Riesgos de salud ambiental (tóxicos)
- Riesgos por accidentes o contingencias (INE, 1999)

El marco jurídico que define las regulaciones en materia de residuos peligrosos está señalado por la “Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente” (LGEEPA), que entró en vigor en marzo de 1988. Dicha ley se refiere a la preservación y restauración del equilibrio ecológico, así como a la protección al ambiente en el territorio nacional y zonas sobre las que la nación ejerce su soberanía y jurisdicción (tabla 2.1). El Reglamento en Materia de Materiales y Residuos Peligrosos y Actividades Consideradas como Altamente Riesgosas, reforzará las disposiciones de dicha ley, relativas a las actividades

altamente riesgosas y a los instrumentos de gestión a través de los cuales se promueve la prevención de accidentes y la reducción de sus riesgos (INE, 2000-D).

TABLA 2.1 LGEEPA. RESIDUOS PELIGROSOS

Artículo	Fracción	Referente a:
5	XIX	Regulación de actividades relacionadas con materiales o residuos peligrosos
5	VII XI XIV	Protección de la flora y fauna silvestre, aprovechamiento de recursos naturales, ordenamiento ecológico, prevención y control de la contaminación del aire, agua y suelo.
29		Instalaciones de tratamiento, confinamiento o eliminación de residuos peligrosos y residuos reactivos
150		Publicación en el Diario Oficial de la Federación de los listados de materiales y residuos peligrosos
151		Instalación y operación de sistemas para la recolección, almacenamiento, transporte, alojamiento, reuso, tratamiento, reciclaje, incineración y disposición final de residuos peligrosos.
152		Materiales y residuos que se definen como peligrosos para el equilibrio ecológico y manejo según las normas técnicas ecológicas y procedimientos de SEMARNAP.
153		Importación y exportación de materiales o residuos peligrosos, sujetándose a las restricciones del Ejecutivo Federal.

(LGEEPA, 2000)

En el siguiente orden jerárquico de la legislación, se encuentra el “Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente en Materia de Residuos Peligrosos”, que plantea los procedimientos de registro e información obligatorios para todo sujeto responsable de la generación, así como los lineamientos de manejo y disposición final, importación y exportación de los mismos. Este reglamento es de observancia en todo el territorio nacional y su aplicación compete a la Federación a través de la SEMARNT (INE, 2001).

En la siguiente escala del marco jurídico, se encuentran las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) en materia de residuos peligrosos, la cual se presenta la tabla 2.2.

**TABLA 2.2      NORMAS SOBRE RESIDUOS PELIGROSOS**

Norma	Establece:
NOM-052-ECOL-93	Características de los residuos peligrosos, listado de los mismos, límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. ANEXOS: 1. Diagrama de flujo para identificar residuos peligrosos 2. Clasificación por giro industrial y proceso 3. Clasificación por fuente no específica 4. Clasificación de residuos o materias primas para pinturas 5. Características de Lixiviado (PECT) que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad ambiental
NOM-053-ECOL-93	Procedimiento para la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hace a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. ANEXOS: 1. Procedimiento para la prueba de extracción (PECT) 2. Aparato de agitación rotatoria 3. Extractor de Volumen Muerto Cero (VMC)
NOM-054-ECOL-93	Procedimiento para determinar la incompatibilidad entre dos o más residuos considerados peligrosos por la NOM-055-ECOL-93. ANEXOS: 1. Listado Grupo Reactivos 2. Tabla de Incompatibilidad 3. Código de Reactividad
NOM-055-ECOL-93	Requisitos de los sitios destinados al confinamiento controlado de residuos peligrosos (excepto radioactivos).
NOM-056-ECOL-93	Requisitos para el diseño y construcción de las obras complementarias de un confinamiento controlado de residuos peligrosos.
NOM-057-ECOL-93	Requisitos para el diseño, construcción y operación de celdas de un confinamiento controlado para residuos peligrosos.
NOM-087-ECOL-93	Requisitos para la separación, envasado, almacenamiento, recolección, transporte, tratamiento y disposición final de los residuos peligrosos biológico-infecciosos.

(INE, 2001)

La vigilancia y cumplimiento del marco legal y las normas en materia de residuos peligrosos, es una de las tareas importantes para la protección del ambiente. Los que están sujetos a esta vigilancia, son las empresas industriales, comerciales y de servicios que generen, almacenen, transporten, reciclen, traten o dispongan de manera final los

residuos peligrosos. Dentro de los procedimientos de inspección y vigilancia industrial, se verifica el cumplimiento de la normatividad en materia de residuos peligrosos, especialmente en lo que se refiere a su almacenamiento, envasado y etiquetado, así como a su envío o confinamiento controlado o sistemas de reciclaje autorizados. También la revisión de que la empresa cuente con su bitácora de registro mensual de residuos y movimientos de entrada y salida, así como la presentación de manifiestos (INE, 2000-D).

La modernización de la regulación ambiental, consiste en la expedición, revisión y análisis de las normas existentes y emisión de nuevas normas en esta materia. Por ejemplo, la NOM-083-ECOL-1996 que establece los criterios para la selección de sitios para ubicar rellenos sanitarios, precisa de ser revisada y analizada, así como el proyecto de norma NOM-084-ECOL-1994 relativa al diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y mantenimiento, también necesita ser revisada, ya sea para adecuarlas o bien integrar una sola norma con ambos aspectos (INE, 2000-D).

Dentro del fortalecimiento de la normatividad, se tiene contemplado generar la norma que establezca los procedimientos para el análisis de las características de residuos peligrosos, cuya situación actual es la publicación como proyecto de norma sobre análisis de residuos peligrosos" (INE, 2000-D).

La norma mexicana NOM-052-ECOL-1993, por medio de los Anexos 1, 2, 3, 4 y 5, permite determinar la peligrosidad o no peligrosidad de un residuo, analizando lo siguiente:

- diagrama de flujo
- clasificación de los residuos peligrosos por giro industrial y proceso
- clasificación por fuente no específica
- clasificación de residuos de materias primas que se consideran peligrosas en la producción de pinturas
- características del lixiviado (PECT) que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente (INE, 2001).

Para los fines de este estudio, mediante estos anexos se realizaron las tablas correspondientes, considerando solamente aquellos productos que contienen mercurio, presentándose a continuación la tabla 2.3 sobre la localización de estos residuos:

**TABLA 2.3 LOCALIZACIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS  
CONTENIENDO MERCURIO**

CLASIFICACION POR:	TIPO DE INDUSTRIA	TIPO DE RESIDUO	Código
GIRO INDUSTRIAL Y PROCESO	Acabado de metales y galvanoplastía	<i>Residuos conteniendo mercurio de los procesos electrolíticos</i>	RP1
	Producción de baterías	<i>Baterías de desechos y residuos de los hornos de la producción de baterías de mercurio</i>	RP14
	Producción de Cloro (procesos de celdas de mercurio)	<i>Lodos de la purificación de salmuera, donde la salmuera purificada separada no se utiliza, lodos de tratamiento de aguas residuales, catalizador agotado de cloruro de mercurio</i>	RP16
FUENTE NO ESPECIFICA		<i>Residuos provenientes de hospitales, Laboratorios y Consultorios Médicos</i>	RPNEI
MATERIAS PRIMAS QUE SE CONSIDERAN PELIGROSAS EN LA PRODUCCIÓN DE PINTURAS		<i>Secantes, pigmentos y varios: oxido de mercurio y sales de mercurio (biocida-fungicida) polacida</i>	RPE2

La norma NOM-054-ECOL-1993 permite determinar la incompatibilidad entre dos o más residuos considerados como peligrosos por la NOM-052-ECOL-1993. El procedimiento a seguir es la identificación de los mismos en el Anexo 1 de esta norma, una vez realizado esto, con la Tabla "B" del Anexo 2, son interceptados los grupos a los que pertenecen los residuos y como resultado se obtienen las reacciones previstas en el Anexo 3, para definir si los residuos son incompatibles. De acuerdo a este procedimiento fue definido el número y nombre del grupo, habiendo localizado al mercurio y sus componentes. La tabla 2.4 presenta al grupo, tipo de grupo y los compuestos del mercurio (INE, 2001)

TABLA 2.4 DEFINICIÓN DE NÚMERO Y NOMBRE DEL GRUPO PARA EL MERCURIO Y SUS COMPUESTOS

Grupo	Tipo de Grupo	Compuesto de Mercurio
22	Otros Metales Elementales y Aleaciones en Forma de Polvos, Vapores y Partículas	<i>Vapor de mercurio</i>
24	Metales y Compuestos de Metales Tóxicos	<i>Cloruro amónico mercúrico, bromuro mercúrico, cianuro mercúrico, nitrato mercúrico, yoduro potásico mercúrico, subsulfuro mercúrico, sulfuro mercúrico, mercuriol, gluconato mercurioso, sulfato mercurioso, fulminato de mercurio, acetato mercúrico, benzoato mercúrico, cloruro mercúrico, yoduro mercúrico, oleato mercúrico, salicilato mercúrico, sulfato mercúrico, tioacianuro mercúrico, bromuro mercurioso, oxido mercurioso, mercurio y dinitruro de trimercurio</i>
25	Nitruros	<i>Dinitruro trimercúrico</i>
33	Sulfuros inorgánicos	<i>Sulfuro mercúrico</i>
102	Explosivos	<i>Oxicianuro mercúrico, fulminato mercúrico y dinitruro trimercúrico</i>
104	Oxidantes fuertes	<i>Nitrato mercurioso</i>
105	Reductores fuertes	<i>Sulfuro mercúrico</i>

La Tabla "B" del Anexo 2 en la norma NOM-052-ECOL-1993, permite determinar la incompatibilidad de dos o más residuos considerados peligrosos, para el mercurio únicamente se estableció que no es compatible con varios residuos, ya que de momento no se conoce con cual de ellos se pondrá en contacto. Para entender la tabla 2.5 que integra esta información, se ejemplifica la incompatibilidad del mercurio o sus compuestos con los ácidos minerales no oxidantes (primera línea), ocasionando incompatibilidad por que hay generación de: CALOR, FUEGO, GASES TÓXICOS E INFLAMABLES, EXPLOSIÓN Y SOLUBILIZACIÓN, indicado por cada (X) en la columna correspondiente. A excepción de los fluoruros que no presentan incompatibilidad con el mercurio y sus compuestos, todos los demás productos químicos de la lista sí presentan una serie de incompatibilidades, por lo que debe tenerse mucho cuidado de no mezclarlos con otros residuos para evitar cualquiera de los problemas mencionados (INE, 2001).



## II.3 CENIZAS DE SISTEMAS DE COMBUSTION

De manera general los sistemas de combustión tienen dos finalidades, la generación de energía utilizando materia prima como carbón o combustibles derivados del petróleo y como proceso de control para convertir los contaminantes del aire como hidrocarburos o monóxido de carbono a productos finales inocuos: bióxido de carbono y agua. Estos sistemas para el control de la contaminación, están diseñados para inducir las reacciones de oxidación y dejar un mínimo de compuestos sin quemar, para lo que se requieren cuatro elementos: oxígeno, temperatura, turbulencia y tiempo (Peavy, *et al*, 1985).

A continuación se mencionan los procesos de combustión relacionados con la generación de energía que son los de interés para el presente estudio, considerando aquellos que utilizan carbón como materia prima, ya que son los que propician la formación de residuos sólidos conteniendo mercurio.

### II.3.1 PLANTAS DE ENERGIA

La combustión del carbón es un proceso a elevada temperatura (1,100°C), en el cual vaporiza la mayor parte del mercurio presente en el mismo. A medida que se enfrían los gases de combustión, una cierta fracción del vapor de mercurio se condensa en las partículas de ceniza y el remanente permanece en forma de vapor (Li y Hwang, 1997).

El destino del mercurio en la combustión del carbón, depende del carbón residual en las cenizas volantes, el cloro presente, el sistema de control atmosférico y la temperatura de operación. El mercurio puede permanecer en las cenizas de fondo, salir del sistema de combustión por la chimenea en forma de vapor, o bien quedar atrapado en los dispositivos de control (Shell, *et al*, 1995)

Los diagramas de flujo representados en las figuras 2.1 y 2.2, ilustran la generación de mercurio al ambiente, siendo emitidos 90% al aire y 10% al suelo en la combustión del carbón, mientras que si se utiliza como combustible petróleo o gas natural, las emisiones son de 99.9% al aire y de 0.1% al suelo, lo que se debe a las características de quemado más limpias en el proceso a base de combustibles derivados de petróleo (Sittig, 1976).

FIGURA 2.1

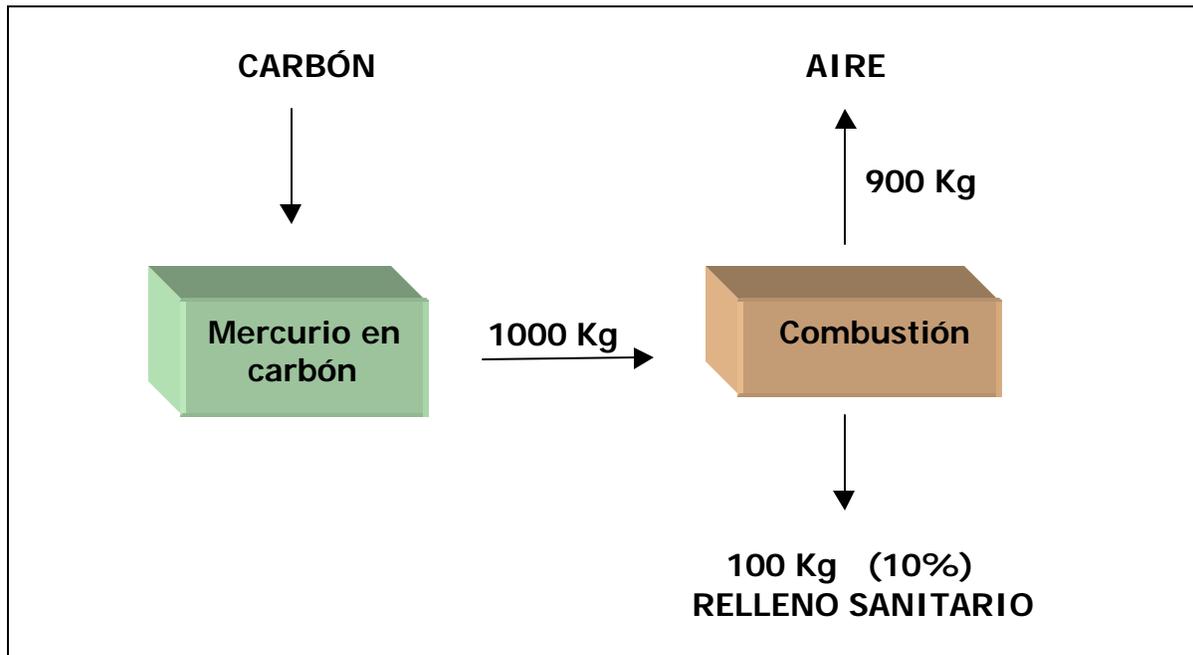
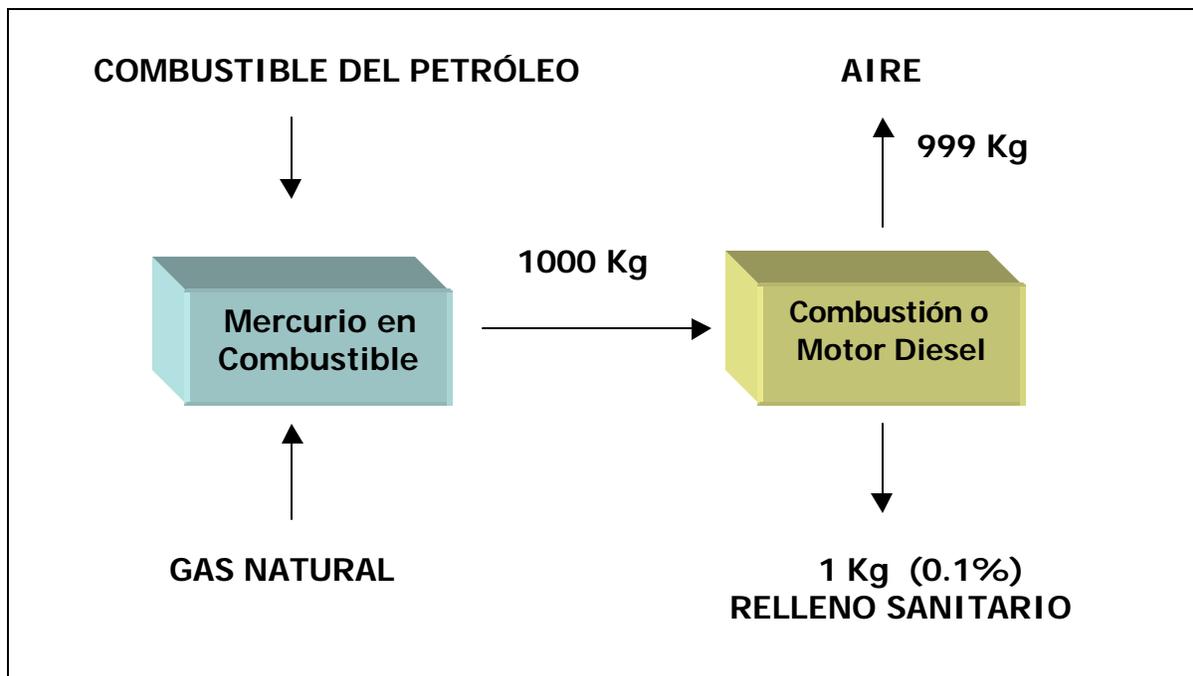
PLANTA DE COMBUSTIÓN DE CARBÓN

FIGURA 2.2

PLANTA DE COMBUSTIÓN DE PETRÓLEO  
o GAS NATURAL

La composición química de las cenizas de carbón, depende principalmente de los factores geológicos y geográficos que se encuentran relacionados con los depósitos de carbón, así como de las condiciones de la combustión y la eficiencia de los dispositivos para el control de la contaminación atmosférica (Betinelli *et al*, 1987).

La fuente de mercurio en las plantas de energía es el carbón, con una concentración que va de  $<0.01 - 5 \mu\text{g/g}$  en peso, dependiendo del tipo de carbón, la región geográfica y localización dentro de la mina. Recientes estudios indican que la concentración promedio de mercurio en carbón bituminoso y de lignita, es de  $0.092$  y  $0.095 \mu\text{g/g}$  respectivamente (Shell, *et al*, 1995).

Durante la carga del carbón al sistema de combustión, se volatilizan los compuestos de mercurio y el mercurio elemental presentes en el combustible, la condensación del mismo puede ocurrir cuando los gases se enfrían antes de llegar a los dispositivos de control para eliminar partículas atmosféricas (Shell, *et al*, 1995).

El carbón produce de 3 a 20% de cenizas, proporcionando así una superficie de adsorción para el mercurio. El óxido de mercurio también se forma cuando se enfrían los gases de combustión y un 60% del mercurio presente en éstos se encuentra como  $\text{Hg}^{2+}$ , ya que el mercurio elemental se oxida a especies divalentes por el ácido clorhídrico presente (Montaser, *et al*, 1992).

Los dispositivos de control típicos para partículas atmosféricas, eliminan del 10-90% del mercurio presente en los gases de combustión. En términos de emisión total de mercurio en una planta de energía con quemado de carbón, un 75 a 90% de las emisiones de mercurio se encuentran en forma de gas en la chimenea y los remanentes se encuentran en las cenizas residuales: 10 a 25%. Las cenizas volantes y de fondo, contienen respectivamente de 7 a 43% y 2% del mercurio que entra al horno, aunque muchos estudios estiman que la concentración es similar en ambos residuos (Shell, *et al*, 1995).

### **II.3.2 CENIZAS VOLANTES**

Las cenizas volantes se definen como las partículas sólidas finas que se introducen en el aire por el quemado de carbón pulverizado. Generalmente, estas partículas son

recuperadas por sistemas de control de partículas, como son los precipitadores electrostáticos o casa de bolsas. La composición química y distribución del tamaño de partícula de las cenizas volantes, varían ampliamente de acuerdo a la fuente del carbón, grado de pulverización, tipo de sistema de combustión y condiciones de combustión. Las cenizas volantes consisten principalmente de óxidos metálicos y silicatos, compuestos de azufre y de otros elementos traza como el selenio y mercurio. (Li y Hwang, 1997)

Otro estudio indica que el contenido de mercurio en muestras provenientes de la industria termoeléctrica, que utiliza carbón en el proceso de combustión, varía en un rango de 9 a 145 ppb y no se aprecia una relación entre éste y el tipo de ceniza, por lo que se cree que está en función de las propiedades del carbón (bituminoso o lignita), condiciones de combustión y sistemas de control para la contaminación (Mendioroz, *et al*, 1999).

La composición física de las cenizas volantes consiste de los siguientes elementos:

- Partículas de carbón sin quemar (2 - 25% en peso) de forma irregular y porosas.
- Cenoesferas (0.3 - 0.5% en peso), huecas compuestas principalmente por sílice y aluminio.
- Perlas magnéticas (4 – 5% en peso), consisten de magnetita, hematita y vidrio.
- Perlas de vidrio (38 – 40% en peso), también son huecas y su composición es principalmente de sílice y aluminio.
- El vidrio irregular y las partículas de cuarzo (40 – 42% en peso), son básicamente de material de sílice. (Li y Hwang, 1997).

Los intervalos sobre el contenido de mercurio en estas porciones, se presentan en la tabla 2.6 (Li y Hwang, 1997).



## II.4 CENIZAS DE SISTEMAS DE INCINERACION

La incineración es un proceso de ingeniería que utiliza la descomposición térmica por la vía de la oxidación térmica a elevadas temperaturas (800°C y superiores), para convertir un residuo a material no peligroso de menor volumen. El residuo o sus componentes peligrosos, deben ser combustibles en orden de que sean destruidos. Los productos primarios de la combustión son bióxido de carbono, vapor de agua y cenizas inertes, sin embargo hay gran cantidad de otros productos que se forman en el proceso (Davis, 1991).

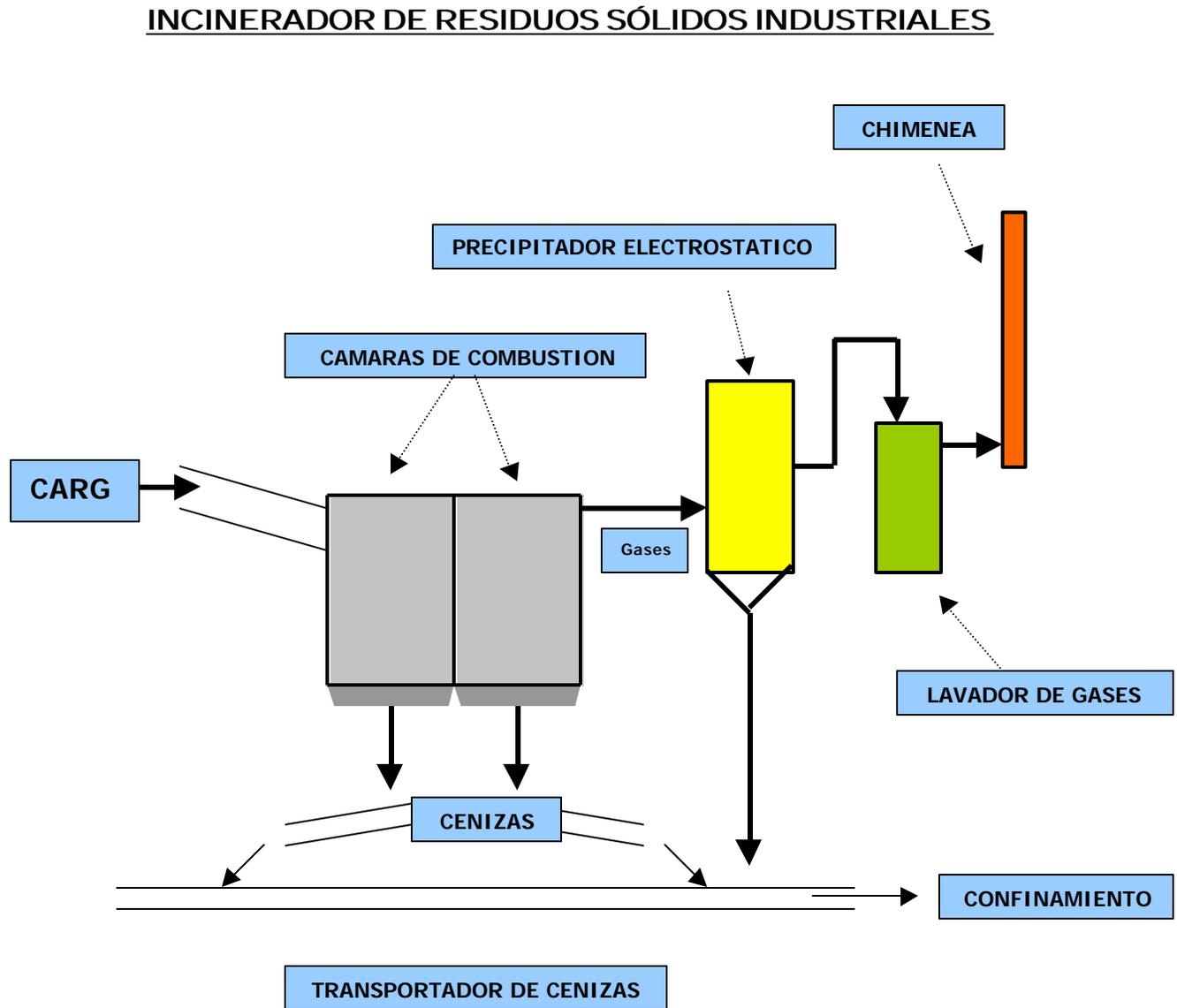
Los subproductos que pueden resultar por una combustión incompleta, consisten en monóxido de carbono, hidrocarburos, aldehídos, cetonas, aminas, ácidos orgánicos y materia orgánica policíclica. En un incinerador bien diseñado, estos productos están en cantidades insignificantes, pero de no ser así, el problema se torna más difícil para el ambiente. También se producen emisiones de partículas suspendidas, que contienen óxidos minerales en forma de partículas y sales de los componentes minerales presentes en los residuos, así como fragmentos de combustible quemado de forma incompleta. Al final del sistema, las cenizas que son un producto de la combustión, se consideran como un "residuo peligroso" debido a que los metales no volátiles terminan en las cenizas, así como los compuestos orgánicos que no se quemaron (Davis, 1991).

Los factores más importantes para el diseño y operación apropiada de un incinerador son: temperatura de combustión, tiempo de residencia del gas de combustión y eficiencia de mezclado entre el residuo con el aire de combustión y el combustible auxiliar. Las propiedades químicas y termodinámicas del residuo, que permiten determinar los tiempo/temperatura para una adecuada destrucción de dichos residuos, son la composición elemental, el poder calorífico inferior y algunas propiedades especiales que puedan interferir con la incineración o que requieran de un diseño especial, como por ejemplo las propiedades explosivas (Davis, 1991).

En relación con la incineración de residuos, la concentración de mercurio y especiación del mismo, depende del origen de los mismos y se han reportado concentraciones de 2 - 7 g Hg/tonelada en Europa y de 0.7 - 1.9 g Hg/tonelada en Estados Unidos. (Kohli y Schaub, 1997).

La figura 2.3 presenta un diagrama que corresponde a un incinerador de residuos sólidos industriales.

FIGURA 2.3



(Davis, 1991)

## II.5 TECNOLOGÍAS PARA LA DISPOSICIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS

En México la autoridad responsable de la gestión ambiental de los residuos peligrosos es la Secretaría del Medio Ambiente, de la cual dependen dos órganos desconcentrados que tienen competencia en la materia: el Instituto Nacional de Ecología (INE) y la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA).

Al primero le corresponde desarrollar las disposiciones regulatorias en las que se sustenta el control de los residuos peligrosos y emitir las autorizaciones a las empresas que proporcionan servicios para su manejo. También se encarga de recibir la información que proporcionan los generadores y empresas de servicios, sobre el manejo de los residuos peligrosos, de acuerdo con lo establecido por la Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) y su Reglamento en Materia de Residuos Peligrosos. La PROFEPA se encarga de verificar el cumplimiento de la normatividad en materia de manejo de residuos peligrosos, así como de fomentar el desarrollo de auditorías ambientales para minimizar la generación de dichos residuos (INE, 2001).

También es importante mencionar la legislación correspondiente a estos residuos. En 1976 fue promulgada la "Ley de Conservación y Recuperación de Recursos", la cual constituye la principal medida para regular los residuos peligrosos desde el principio hasta el fin, lo que incluye la generación, transporte y eliminación o disposición final. El principal interés de esta ley, radica en controlar los residuos peligrosos, aunque originalmente fue para el manejo de los residuos sólidos únicamente, en donde están considerados los de origen minero, los municipales, petroleros, gaseosos fabriles y aquellos derivados de la combustión del carbón (INE, 2000-D)

A continuación se presenta la tabla 2.8, donde se incluyen varias definiciones y conceptos relacionados con las características y tratamientos de los residuos peligrosos, que se consideró conveniente incluir ya que serán mencionados en las secciones sobre manejo, sugerencias de tratamiento y opciones de confinamiento de estos materiales.

TABLA 2.8 DEFINICIONES SOBRE RESIDUOS PELIGROSOS

Concepto:	Definición:
Residuo peligroso	Residuos que requieren de manejo especial por que representan una amenaza a la salud humana y al ambiente
Características	
<i>Inflamabilidad</i>	Posibilidad de que un desperdicio arda o provoque un incendio
<i>Corrosividad</i>	Posibilidad de que ácidos o bases en estado líquido provoquen corrosión al acero o dañen organismos vivos
<i>Reactividad</i>	Posibilidad de que un reactivo explote o emita gases altamente venenosos
<i>Toxicidad</i>	Si el residuo contiene ciertos elementos que resulten tóxicos a la salud cuando se les ingiere con el agua
Remoción:	
<i>Regeneración</i>	Proceso usado para obtener un producto útil a partir de un residuo
<i>Reciclaje</i>	Forma de regeneración mediante la reutilización de materiales que en otras circunstancias se desecharían
<i>Tratamiento</i>	Proceso o método para modificar las características físicas, químicas y biológicas de los residuos peligrosos y volverlos inocuos o reducir su volumen.
<i>Incineración</i>	Destrucción térmica de desperdicios primordialmente orgánicos, mediante el quemado controlado a altas temperaturas (870°C)
<i>Almacenaje</i>	Método para guardar y acumular residuos antes de tratarlos o eliminarlos.
<i>Eliminación</i>	Método mediante el cual se sepultan en la tierra
<i>Inyección en pozos</i>	Los residuos líquidos son inyectados por debajo de las fuentes subterráneas en pozos profundos
<i>Relleno Sanitario</i>	Se colocan en pozos rectangulares, revestidos, bajo la superficie del suelo y es un almacenamiento perpetuo.
<i>Cultivo o tratamiento del suelo</i>	Eliminación biológica bajo la superficie del suelo, añadiendo nutrientes y microorganismos para facilitar la descomposición
<i>Incompatibilidad</i>	Reacciones violentas y negativas para el equilibrio ecológico y el ambiente por mezclar dos o más residuos peligrosos.

(Wagner, 1996)

## II.5.1 CONSIDERACIONES SOBRE EL MANEJO DE RESIDUOS PELIGROSOS

Los factores a considerar en el manejo de los residuos peligrosos son:

- Reducción de la generación: constituye una oportunidad para ahorrar costos de manejo, evitar sanciones y la restauración de daños por una disposición adecuada.
- Reciclaje: consiste en la reutilización de materiales que en otras circunstancias se desecharían y se realiza identificando aquellos potencialmente reciclables para su separación, creando la infraestructura para el reciclado, identificando los mercados para los productos reciclados, vinculando a empresas que pueden compartirlos y desarrollando programas de capacitación en reciclado y de educación al público para que participe en los mismos.
- Tratamiento: se refiere a cualquier proceso o método destinado a modificar las características físicas, químicas o biológicas, para volverlos más inocuos o reducir su volumen. Estos procedimientos se dividen:
  - tratamiento fisicoquímico: consiste en la separación de sólido-líquido, generando un filtrado que puede afectar los recursos hidráulicos y lodos que propician lixiviados en residuos confinados (figura 2.4)
  - químico: que pueden producir emisión de gases por reacciones no controladas que afectan a la atmósfera y en consecuencia a la salud. Se anexa el diagrama correspondiente (figura 2.4)
  - incineración: mediante la combustión genera emisiones de gases ácidos, CO<sub>2</sub>, metales y compuestos orgánicos, los cuales deben ser sometidos a un tratamiento posterior generando un efluente contaminado que puede afectar los recursos hidráulicos. También hay formación de cenizas que producen efectos de lixiviados en estos residuos contaminados. Por otra parte, en la recuperación de calor se debe considerar que hay descarga de agua de enfriamiento que afecta a los cuerpos receptores debido a la temperatura. Se anexa el diagrama correspondiente en la figura 2.5.

- Confinamiento: Para su ejecución debe cumplirse con las normas relativas a la selección de sitios para ubicarlos, así como el diseño, construcción y operación de los mismos. Debe considerarse las celdas de confinamiento, la operación y cuidado posterior al cierre, puesto que puede haber formación de gases y lixiviación con la consecuente contaminación de ambiente, debiendo contar con un sistema para el manejo adecuado de los mismos y evitar así los efectos en flora y fauna. Se anexa el diagrama correspondiente en la figura 2.6.

A continuación se indican los esquemas sobre cada uno de los tratamientos, considerando las actividades a administrar, fuentes a controlar, así como efectos de primer y segundo orden que deben evitarse (Wagner, 1996).

FIGURA 2.4

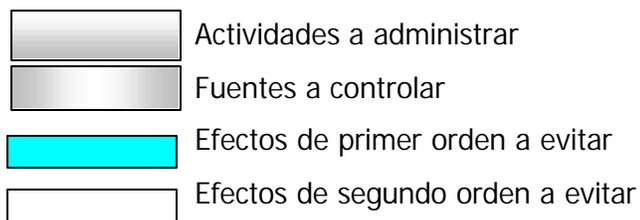
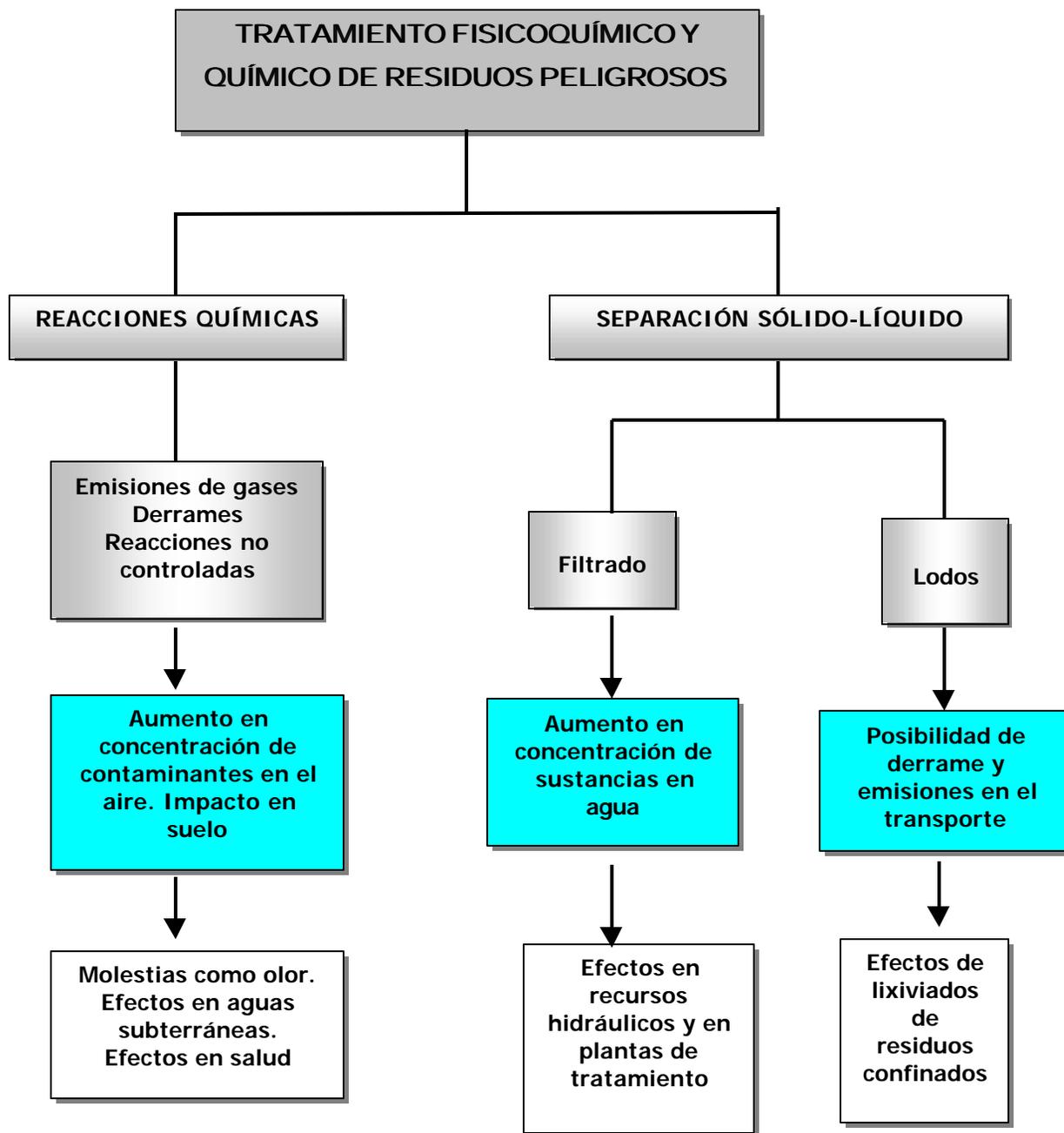


FIGURA 2.5

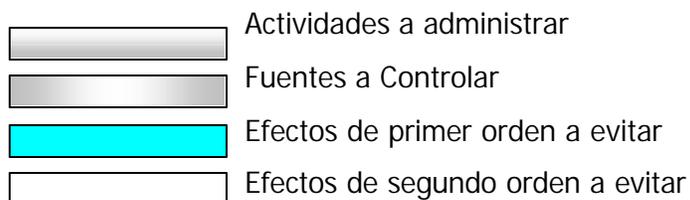
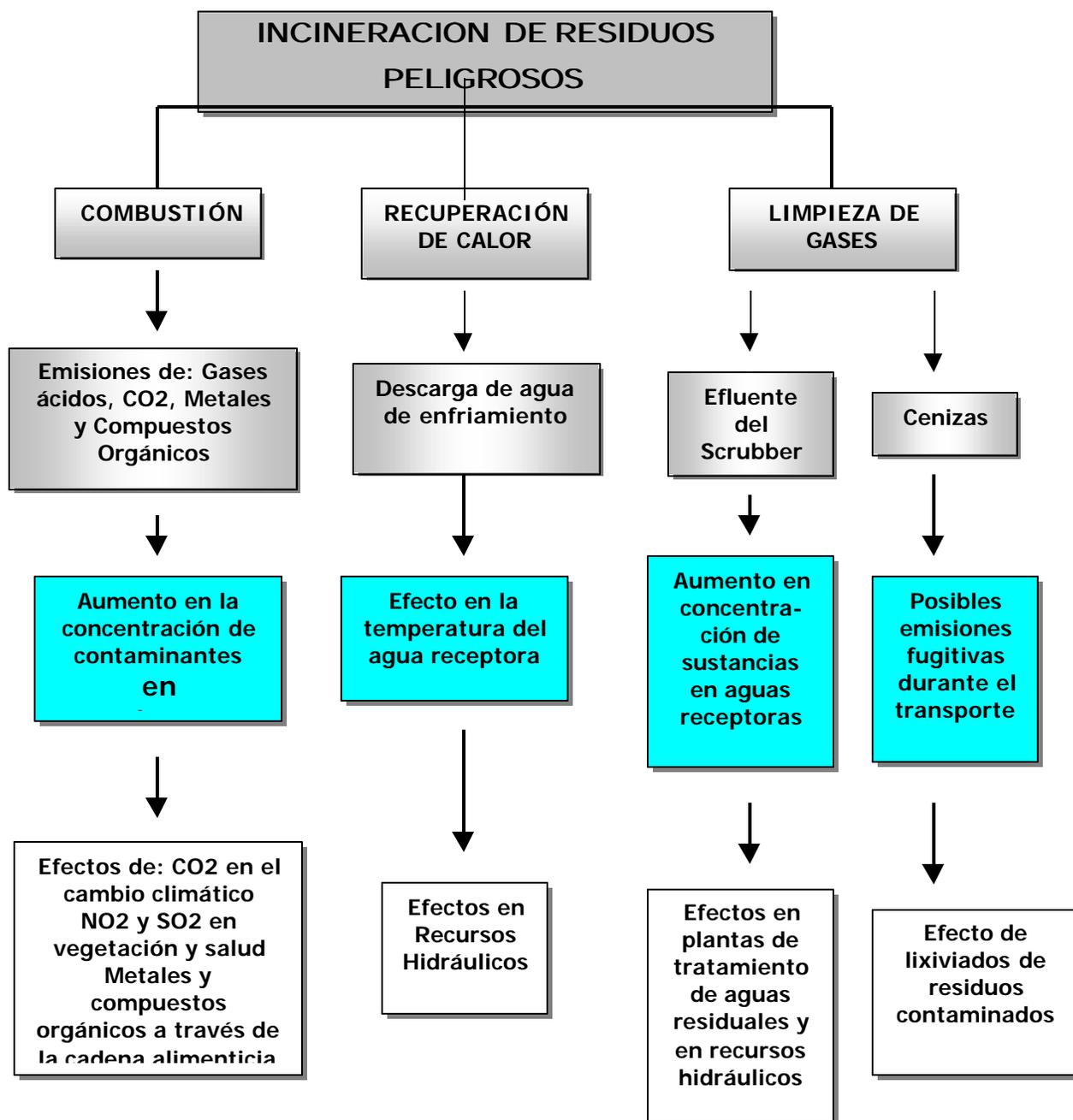
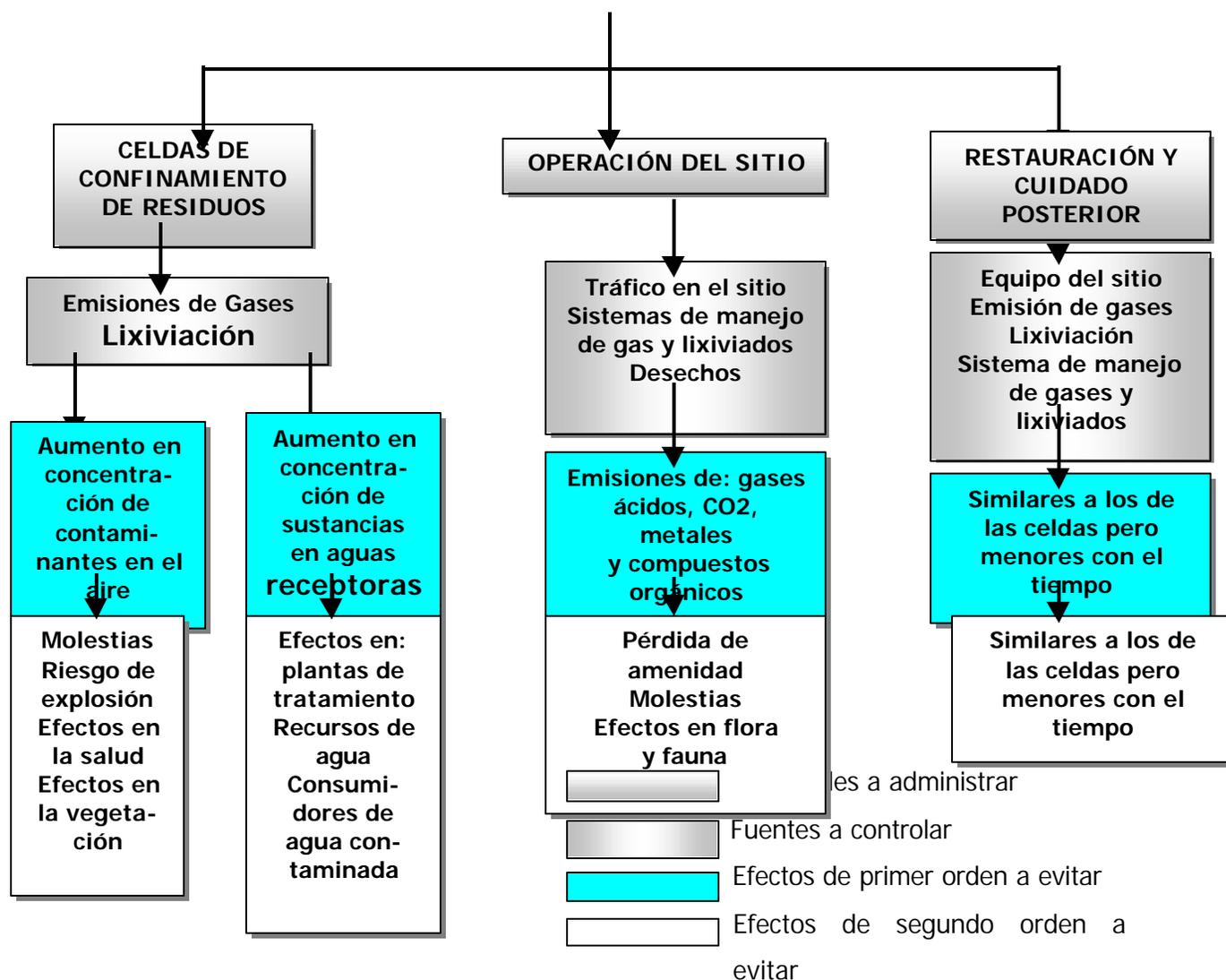


FIGURA 2.6





## II.5.2 PROCEDIMIENTOS SUGERIDOS

De acuerdo a las definiciones anteriores sobre posibles tratamientos de los residuos peligrosos, a continuación se mencionan algunos procedimientos como posibles opciones para la disposición final de las cenizas conteniendo mercurio.

- ❖ **EVITAR EL MANEJO INADECUADO DE LOS RESIDUOS SOBRE EL AMBIENTE**

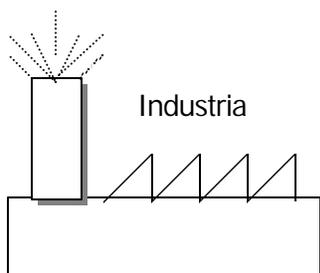
Al igual que con cualquier tecnología para el control de la contaminación, la eliminación de residuos posee riesgos intrínsecos y a diferencia de la contaminación atmosférica y de aguas residuales, los efectos de los residuos pueden ser localizados, ya que normalmente se concentran en zonas definidas, como terrenos de relleno o depósitos superficiales.

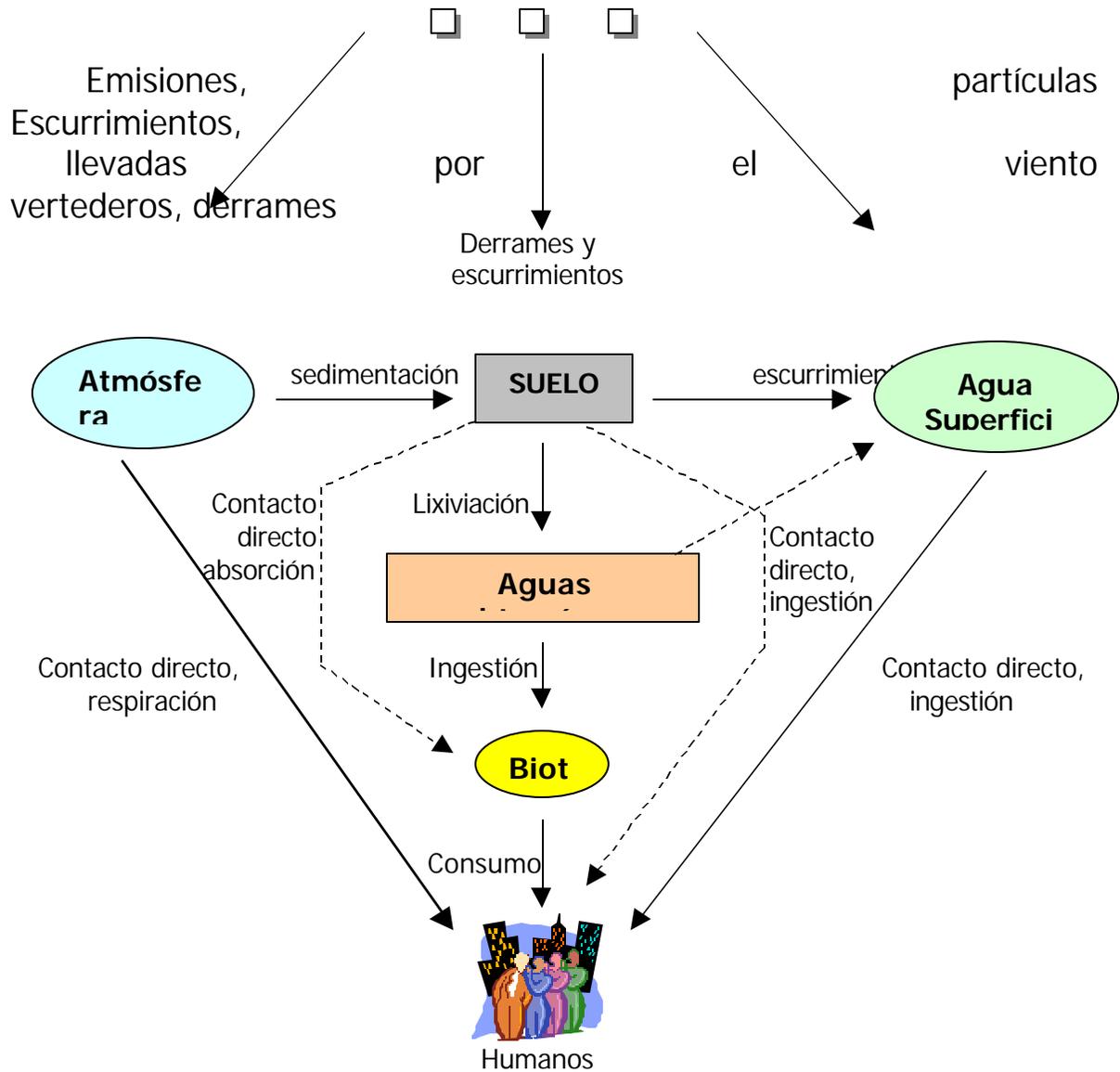
Antes de que entraran en vigor los reglamentos federales sobre manejo de desperdicios, los residuos se desechaban inadecuadamente en unidades mal construidas o se descargaban en pozos abiertos, como canteras de roca en desuso y se producían grandes eventos por contaminación de aguas subterráneas, superficiales, suelo y aire. Por lo tanto se han promulgado dichos reglamentos estrictos para controlar la descarga y cuentan con los requisitos para el revestimiento de los terrenos y la prohibición para colocar líquidos o residuos peligrosos no tratados, así como la responsabilidad legal por la eliminación inadecuada de ellos y un mayor control en los procesos de incineración.

Aunque los residuos correctamente manejados pueden afectar la salud y al ambiente debido a derrames, fugas y explosiones accidentales, los seres humanos pueden sufrir las consecuencias si entran en contacto con alguno de los medios contaminados, como es el caso de la inhalación de aire contaminado, consumir agua potable contaminada (subterránea o superficial) o estar en contacto con agua de uso recreativo, la inhalación de partículas o ingerir alimentos que fueron cultivados en terrenos contaminados. Cuando los residuos penetran al suelo, contaminan las aguas subterráneas por los productos de lixiviación que se filtran hacia las capas inferiores del suelo, además de que se generan emisiones de procesos de tratamiento, de incineradores, el amontonamiento de residuos y los depósitos superficiales. Se anexa diagrama figura 2.7.

## **FIGURA 2.7**

### **MANEJO INADECUADO DE RESIDUOS**





(Wagner, 1996)

## ❖ TRATAMIENTOS FÍSICOS Y QUÍMICOS

### a) SINTERIZADO DE CENIZAS

En la consulta de referencias bibliográficas, se analizó una tecnología específica para el tratamiento de cenizas, que tiene como finalidad poder disponer de este residuo en forma adecuada y que brinda una opción para este tratamiento final.

El objetivo principal es obtener un material que pueda ser dispuesto de forma económica o que pueda ser utilizado como materia prima en la industria de la construcción, por lo que se mencionan diferentes posibilidades de tratamiento. Se basa en que al fundir este material se destruyen los compuestos orgánicos tóxicos y también hay fijación del contenido de metales pesados, para formar así un material que no pueda ser lixiviado. El proceso consiste en aplicar un sistema regenerativo al utilizar un lecho doble de piedras (guijarros) que proporcionan un precalentamiento al aire que va a los quemadores, hasta un nivel de 1000°C. El combustible se adiciona al aire de precalentamiento para alcanzar la temperatura deseada y luego se adicionan las cenizas en el punto donde los gases calientes entran al equipo ciclón. Las partículas de las cenizas que son finas y en su mayoría son menores a 135 micrones, pueden ser calentadas a la temperatura de sinterización en una fracción de segundo, cuando residen en el ciclón. Las partículas son separadas del gas y pasan a la cámara de sinterizado. El gas retorna al segundo lecho de piedra ubicado en el regenerador, donde el contenido de calor es recuperado. De esta forma el material que hasta ahora se coloca en el relleno sanitario a un costo elevado, será convertido en un material inocuo que puede ser utilizado de forma segura o bien enviado a relleno sanitario con un costo mucho menor.

El proceso mencionado también es adecuado para el tratamiento de las cenizas finas de fondo, que conforman la mayor proporción del residuo que contiene metales y que se generan en la industria de la incineración. Para sinterizar las cenizas volátiles, debe alcanzarse una temperatura de aproximadamente 850 a 900°C, que es menor a su punto de fusión que es superior a 1000°C.

Además de los cambios físicos, la ceniza tratada también sufre cambios de tipo químico que dan como resultado la reducción en la concentración de los metales pesados que pueden ser lixiviados, como son el plomo, cadmio, cobre y zinc. Estos metales potencialmente móviles son incorporados en los óxidos o silicatos de la matriz y se ha detectado un importante aumento en la estabilidad para el lixiviado de los metales pesados después del tratamiento térmico. En el caso del mercurio, que tiene una elevada presión de vapor en la mayoría de sus compuestos, se volatiliza fácilmente y se transfiere a los gases de salida a las condiciones de tratamiento. Este puede ser recuperado por medio del enfriamiento de estos gases y ser reciclado a la entrada del sistema de

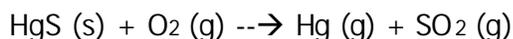
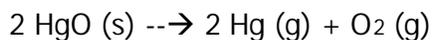
combustión. Consideraciones similares deben aplicarse a otros compuestos volátiles. Las dioxinas y otros compuestos orgánicos, también son destruidos por las elevadas temperaturas y atmósfera oxidante (Lee *et al*, 1998).

## **b) PROCESO DE DESMERCURIZACION "UNIDEMP"**

Se ha desarrollado un proceso de oxidación térmica a baja temperatura, para la remoción eficiente del mercurio que se encuentra presente en una gran variedad de materiales que incluye metales, baterías, concreto, filtros de carbón activado, hule, plástico, vidrio, asbesto, suelo y lodos (hasta con un contenido de 50% de humedad), así como en una mezcla de estos materiales. El proceso convierte a los materiales contaminados con mercurio en productos reciclables. Los bifenilos policlorados, las dioxinas y otros hidrocarburos aromáticos y alifáticos, son destruidos completamente en una cámara de post-combustión y los elementos volátiles como el arsénico y selenio también son removidos.

El proceso es flexible y versátil, habiendo sido aplicado recientemente en baterías secas y en lodos, electrodos de procesos electroquímicos, instrumentos, lámparas y tubos fluorescentes. Estos materiales contaminados se reducen a un tamaño adecuado (20 x 20 x 20 mm o menos) y se tratan bajo condiciones adecuadas en un horno rotatorio a temperatura de 1096 a 1196°C, con atmósfera oxidante. El mercurio se volatiliza y es condensado, mientras que los materiales sólidos se recuperan como productos reciclables. El gas y el agua residual, son tratados para cumplir con las reglamentaciones del acta de aire limpio.

El mercurio es liberado según la siguiente reacción:



Todos los materiales son transportados a través del horno en constante rotación y hay oxidación en la superficie de estas partículas. El gas que sale del horno es enviado a un

dispositivo de control (ciclón) en donde las partículas sólidas son separadas antes de que el gas entre a la cámara de post-combustión y se complete el proceso de combustión en los compuestos orgánicos parcialmente incinerados. El gas es enfriado para condensar el mercurio y finalmente se filtra para remover partículas de polvo y mercurio remanente se capta en carbón activado, el cual es reciclado hacia la carga de entrada junto con los lodos, para ser incinerados otra vez. El agua del condensado contiene mercurio no-disuelto que se elimina por asentamiento y hay un tratamiento para separar el mercurio disuelto y otros metales.

El proceso es económico y propicia niveles de mercurio residual del orden de  $< 1$  ppm en el producto sólido y que es aplicable a una gran variedad de materiales, convirtiendo a un residuo peligroso contaminado con mercurio a productos libres de mercurio, no generando un residuo secundario que contenga mercurio. En el caso de baterías de mercurio, se alcanzaron niveles de mercurio residual de 0.5 ppm. Si no se desea recuperar el mercurio, se utiliza un filtro con lecho de coque para capturarlo, aunque se generan costos por la disposición final del coque conteniendo mercurio.

Para el caso del tratamiento de las cenizas conteniendo mercurio, podría no ser una opción viable, debido a que este residuo ya ha sido sometido a temperaturas elevadas y continúa presente este elemento, sin embargo sería interesante considerar la posibilidad de someterlo a consideración de los inventores del proceso (Kholi y Schaub, 1998).

### **c) TRATAMIENTO QUIMICO DE CENIZAS**

El método es utilizado para procesar cenizas de residuos sólidos municipales o industriales, que tengan un contenido variable de metales pesados. Consiste en un tratamiento químico por adición de ácido clorhídrico o bióxido de carbono, con lo que se obtiene la disolución de todos los óxidos, hidróxidos, carbonatos y sulfatos de los metales pesados presentes en las cenizas. Posteriormente se remueve el residuo que contiene óxido de mercurio, carbón y silicatos por medio de filtración y se ajusta el pH de la solución resultante con hidróxido de sodio para precipitar los óxidos e hidróxidos de los metales pesados y se elimina la fase sólida por filtración. El filtrado se trata con carbón activado por calentamiento, lo que permite destruir cualquier compuesto orgánico presente y posteriormente se trata el filtrado con sulfuro de sodio a pH de 7.5-10 para precipitar todos los sulfuros de los metales pesados y para recuperar el ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) por absorción en NaOH y formar sulfuro de sodio para ser reciclado. Este método permite recuperar los metales presentes en las cenizas tratadas (Andujar *et al*, 1995).

### **❖ OTRAS OPCIONES**

Como se mencionó anteriormente otras opciones son el confinamiento controlado o bien el control de la emisión en fuentes, que se mencionan a continuación.

#### **a) CONFINAMIENTO CONTROLADO**

Una vez que se haya determinado por medio de la prueba PECT (Prueba de Extracción de Compuestos Tóxicos) que estos residuos sólidos se clasifican como peligrosos, será necesario determinar su destino final o confinamiento. Para ello es necesario tomar en cuenta la normatividad correspondiente y con base a ésta se hacen las sugerencias pertinentes.

La norma NOM-055-ECOL-1993, establece los requisitos que deben reunir los sitios destinados al confinamiento controlado de residuos peligrosos, exceptuando a los radioactivos e indicando que deben reunir condiciones de máxima seguridad para garantizar la protección de la población y el equilibrio ecológico.

Por otra parte la norma NOM-056-ECOL-1993, establece los requisitos para el diseño y construcción de las obras complementarias de un confinamiento controlado de residuos peligrosos, que también deben reunir las mismas condiciones de seguridad. Finalmente, la norma NOM-057-ECOL-1993, establece los requisitos para el diseño, construcción y operación de las celdas de un confinamiento controlado de residuos peligrosos.

## **b) CONTROL EN FUENTES**

Otra opción para evitar la emisión de compuestos contaminantes al ambiente, es la optimización de los procesos que generan este problema. A continuación se menciona un proceso para la remoción del mercurio en fuentes.

### **➤ TRATAMIENTO DE EMISIONES PROCEDENTES DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS**

El tratamiento para el control de las emisiones generadas por la incineración de residuos mixtos, debe ser más eficiente debido a las altas concentraciones de mercurio presentes en algunas corrientes residuales mixtas.

El estudio menciona la reglamentación en Estados Unidos y las diferentes tecnologías para este control, entre las que se mencionan las siguientes:

- Lavadores húmedos que ayudan a controlar las partículas y los gases ácidos, adsorción con carbón. Mientras que el mercurio elemental es termodinámicamente favorecido a elevadas temperaturas, el cloruro mercuríco ( $\text{HgCl}_2$ ) se forma a temperaturas menores cuando hay cloro disponible y es muy soluble. Los factores determinantes son: especiación y concentración del mercurio, diseño del lavador, condiciones de operación y el tratamiento de la solución de lavado que pueda afectar la solubilidad de las especies de mercurio.
- Adsorción con carbón en lecho fijo y cuya eficiencia depende de la concentración y especiación del mercurio, pretratamiento del carbón, tamaño de partícula

temperatura de operación, tiempo de residencia y capacidad de absorción. Los sistemas de inyección de carbón operan a temperaturas entre 150-200°C con eficiencias para remoción de mercurio que van de 10-100%.

- Filtro de amalgamado con oro, que consiste en la remoción del mercurio por absorción del mercurio en metales nobles como el oro, que se encuentran dispersos en un lecho fijo de alúmina y se obtienen remociones hasta de 99.99%, reduciendo este elemento a menos de 3-8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . La remoción del mercurio es independiente de la especiación y contenido de HCl en los gases de emisión (Chamber *et al*, 1994).

### ➤ **REMOCIÓN DE MERCURIO EN GASES DE EMISIÓN POR ADSORBENTES MONOLÍTICOS.**

El procedimiento trata sobre la utilización de un silicato natural llamado “sepiolita monolítica” como sustrato de azufre, que funciona como adsorbente del mercurio en las emisiones de incineradores en un reactor de lecho fijo. Este material es muy económico y muestras de sepiolita con 10% de azufre, han removido 90 ppm de mercurio en el aire a 320°K y presión normal.

La experimentación se realizó en un sistema dinámico con velocidades de flujo de 4.7-18.8 cm/segundo y el procedimiento está influenciado por la transferencia de masa. Las concentraciones de mercurio a la entrada y salida fueron detectadas por un analizador de vapor de mercurio con película de oro. Se concluyó que la muestra de sepiolita sulfurizada es capaz de retener mercurio y que la capacidad de absorción está relacionada con la geometría del área superficial y la porosidad. El mercurio adsorbido forma sulfuro mercúrico (HgS), lo que afecta al diámetro de poro, formando una capa más gruesa en el producto y disminuyendo la eficiencia del sólido. (Mendioroz *et al*, 1999).

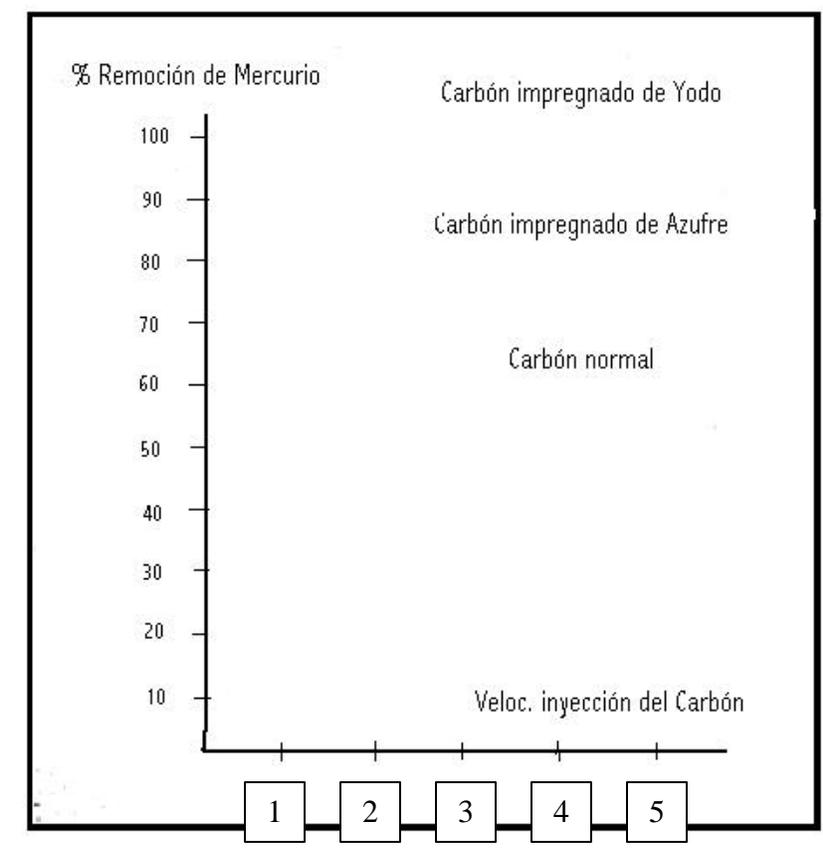
### ➤ **EMISIONES EN INCINERADORES UTILIZANDO CARBÓN**

En muchos incineradores, el mercurio es removido de las corrientes gaseosas por medio de un filtro con carbón activado, el cual se encuentra ubicado después de los dispositivos

convencionales para el control de la contaminación al aire y se ha reportado que son los más eficientes para este fin, dicha remoción varía de 10% (cuando es baja) a 80-90% (cuando es alta).

Se presenta la gráfica 2.2 sobre el porcentaje de remoción de mercurio, con diferentes muestras de carbón: carbón impregnado con yodo, con azufre y carbón normal, observando una mejor eficiencia de remoción al utilizar carbón con yodo (Fthenakis *et al*, 1995). Este método no es específico para el control de mercurio en cenizas, pero si se aplica un adsorbente durante el proceso de incineración y hay remoción satisfactoria del mercurio, en consecuencia se tendrá una menor depositación de este elemento en las cenizas de fondo de dicho sistema, es decir que la eliminación será por la captura del mercurio en los gases de emisión.

**GRÁFICA 2.2 REMOCIÓN DE MERCURIO POR CARBÓN**



(Fthenakis *et al*, 1995)

## II.6 DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN CENIZAS

Niveles de mercurio han sido determinados en distintas matrices ambientales como aire, agua, suelos, sedimentos, peces, moluscos, alimentos, productos farmacéuticos y pesticidas. La preparación de la muestra difiere con la complejidad de la matriz, pero la mayoría de las muestras requieren la descomposición de ésta y la reducción del mercurio a su forma elemental (USEPA, 1999).

Las muestras deben recolectarse evitando la contaminación y deben ser representativas; una vez almacenadas se deben transformar en una forma más adecuada para ser analizadas, lo que se conoce como digestión (O'Neill, 1993).

Durante el almacenamiento el mercurio puede desaparecer de la muestra por volatilización y también puede ser absorbido en las paredes del recipiente. Una solución acuosa almacenada pierde el 77% del mercurio original, al ser adsorbido éste en las paredes del recipiente y 17% por volatilización, pero si se agrega una solución oxidante como el dicromato de potasio y ácido nítrico, sólo se tendrá una pérdida de 1%. Esto se debe a que el dicromato de potasio oxida las especies volátiles a iones de mercurio (II) y los iones hidrógeno del ácido nítrico compiten por los sitios de absorción en las paredes del recipiente (O'Neill, 1993).

En el caso de muestras sólidas, se requiere disolverlas antes de realizar el análisis, por lo que ocurren pérdidas de mercurio, especialmente si el proceso requiere de un calentamiento, lo que puede evitarse con recipientes cerrados o por medio de condensadores eficientes (O'Neill, 1993).

Hay diferentes métodos para detectar mercurio en el rango de  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (ppb), pero la elevada volatilidad de muchas especies de mercurio, causa problemas al respecto.

## II.6.1 REVISIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

Se realizó la revisión bibliográfica correspondiente, en la cual no se encontró un método específico para determinar mercurio en cenizas, únicamente se menciona uno para muestras sólidas que podría ser aplicado a esta matriz. A continuación se presenta en la tabla 2.9 la lista de técnicas analíticas consultadas, indicando la matriz a la cual se aplican y la forma de digestión.

**TABLA 2.9 METODOS ANALÍTICOS**

MÉTODO	APLICACIÓN	DIGESTIÓN ÁCIDA
EPA-200.2	Preparación de Muestras. Procedimiento para determinación espectrométrica de elementos totales recuperables. Revisión 2.8, 1996	Placa
EPA-245.5	Mercurio en Sedimentos. Manual de Técnica con Vapor Frío. Revisión 2, 1996	Placa
EPA-3015	Digestión Ácida en Microondas para Muestras Acuosa y Extractos. Revisión 0, 1994	Microondas
EPA-3031	Digestión Ácida para Metales en Crudo. Análisis por Absorción Atómica o Espectrometría ICP.	Placa
EPA-3050B	Digestión Ácida de Sedimentos, Lodos y Suelos. Revisión 2, 1996	Placa
EPA-3051	Digestión Ácida Asistida por Microondas de Sedimentos, Lodos y Suelos. Traducción CENICA (Método EPA)	Microondas
EPA-7471A	Mercurio en Residuos Sólidos y Semisólidos. Técnica Manual de Vapor Frío. Revisión 1, 1994.	Placa

(United States Environmental Protection Agency, 2001)

Con objeto de oxidar el material orgánico, todos estos métodos están basados en la digestión ácida, ya sea en placa de calentamiento o en horno de microondas, utilizando diferentes ácidos que varían de acuerdo a la técnica seleccionada y son de grado analítico para el método de placa y de grado ultrapuro para el método de microondas, aunque en éste último se utiliza ácido fluorhídrico y ácido bórico grado reactivo.

Las tablas 2.10 y 2.11 muestran los métodos correspondientes para la digestión ácida en placa y microondas respectivamente, aplicados a diferentes matrices e incluyen: tipo de matriz, reactivos adicionados, temperatura y tiempo del tratamiento, así como la técnica empleada para la lectura final del mercurio y otros elementos.

Los métodos EPA-3015, EPA-3031, EPA-3050B, EPA-3051 y CENICA no incluyen la detección de mercurio entre los analitos mencionados, sin embargo se consideró aplicarlos en la etapa de digestión ácida de la muestra para definir si es posible su uso para detectar este elemento, siempre y cuando se tome en cuenta el hecho de que no se debe aplicar una temperatura superior a 95°C, en la cual se podría tener pérdidas de mercurio por volatilización.

**TABLA 2.10 MÉTODOS DE DIGESTIÓN ÁCIDA EN PLACA Y DETECCIÓN DE MERCURIO**

Método	Tipo de Matriz	Analitos	Reactivos	Cantidad Agregada	Temperatura Tiempo	Detección de Hg
EPA 200.2	Acuosas: subterránea, superficial, potable y residual Sedimentos, Lodos y suelos	Mercurio y otros metales	HNO <sub>3</sub> 1:1 HCl 1:4	4 ml 10 ml	95°C 30 min.	Filtrar, aforar y leer en:  Espectrom. de absorción atómica
EPA 3031	Crudos	Otros metales	KMnO <sub>4</sub> en polvo + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc. ----- HNO <sub>3</sub> conc. + HCl conc.	0.5 g 1 ml ----- 2 ml 10 ml	Ambiente ----- 95°C 2 horas	Filtrar, aforar y leer en:  Espectrom. de absorción atómica
EPA 3050B	Sedimentos Lodos Crudos	Otros metales	HNO <sub>3</sub> 1:1 HNO <sub>3</sub> conc. ----- Agua dest. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% ----- HCl conc	10 ml 5 ml ----- 2 ml 3 ml ----- 10 ml	95°C 10-15 min ----- 95°C 30 min ----- 95°C 2 horas	Filtrar, aforar y leer en:  Espectrom. por emisión de plasma
EPA 245.5  L.D. 0.2-5.0 mg/kg	Sedimentos y suelos	Mercurio total	Agua dest. + Agua Regia (3 HCl : 1 HNO <sub>3</sub> ) ----- Agua dest. + KMnO <sub>4</sub> 5% ----- NaCl-sulfato Hidroxilamina	5 ml 5 ml ----- 50 ml 15 ml ----- 6 ml	95°C (BM) 2 min ----- 95°C (BM) 30 min.	Filtrar, aforar y leer en:  Espectrom. por emisión de plasma
EPA 7471A  L.D. 0.0002 mg/L	Residuos sólidos y semi-sólidos	Mercurio total	Agua dest. + Agua Regia (3 HCl : 1 HNO <sub>3</sub> ) ----- Agua dest. + KMnO <sub>4</sub> 5% ----- NaCl-sulfato Hidroxilamina	5 ml 5 ml ----- 50 ml 15 ml ----- 6 ml	95°C (BM) 2 min ----- 95°C (BM) 30 min.	Filtrar, aforar y leer en:  Espectrom. por emisión de plasma

L.D. = Limite de detección

**TABLA 2.11 MÉTODOS DE DIGESTIÓN ÁCIDA EN MICROONDAS Y DETECCIÓN DE MERCURIO**

Método	Tipo de Muestra	Analitos	Reactivos	Cantidad Agregada	Temperatura y tiempo	Detección de Hg
EPA 3015	Acuosas y extractos	Otros metales	HNO <sub>3</sub> conc. libre de impurezas	5 ml	160°C 10 min  165-170°C 10 min.	Filtrar, aforar y leer en: Espectrom. por emisión de plasma
EPA 3051	Sedimentos lodos y suelos	Mercurio y otros metales	HNO <sub>3</sub> conc.	10 ml	No especificado	Filtrar, aforar y leer en: Espectrom. por emisión de plasma
CENICA	Sedimentos, lodos y suelos	Metales	HCl conc. ultrapuro	2 ml	20 psi/5 min	Filtrar, aforar y leer en: Espectrom. por emisión de plasma
			+		45 psi/5 min	
			HNO <sub>3</sub> conc. ultrapuro	5 ml	85 psi/5 min	
			+		135 psi/5 min	
			HF conc.	3 ml	170 psi/5 min	
-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Enfriamiento				15 min		
-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Acido bórico saturado			15 ml	100 psi/5 min		

(USEPA) (Método EPA-3051 modificado por CENICA, 2000)

## II.6.2 MÉTODO DE MUESTREO

Los procedimientos de la USEPA en el documento "SW-846 Métodos de Prueba para Evaluar Residuos Sólidos", indicados en el Capítulo 13, Sección 5, recomiendan que los residuos procedentes de un sistema de incineración (cenizas), deben recolectarse de la misma forma que se hace para la caracterización de los residuos sólidos que serán incinerados (USEPA, 2001)

Este muestreo consiste en obtener una muestra representativa a partir de varias muestras del residuo, colocándolas en recipientes con capacidad de 1 kg. La estrategia de recolección requiere un mínimo de 4 muestras obtenidas del fondo y superficie del tambor, tanque o pozas de muestreo, que serán enviadas por triplicado al laboratorio en el caso de que se pierda o rompa alguno de los recipientes (USEPA, 2001)

Posteriormente a la obtención de la muestra compuesta, con la finalidad de tener una muestra representativa de la cantidad total, se recomienda realizar el método por cuarteo que consiste en los siguientes pasos:

- Obtener la muestra compuesta como se mencionó anteriormente, es decir por cuadruplicado y en recipientes de plástico con capacidad aproximada de 1 kilogramo.
- Colocar la muestra en un área controlada (lejos de otras operaciones), para evitar posibles contaminaciones de otras fuentes
- Dividir en cuatro partes la muestra, utilizando una espátula grande
- Seleccionar uno de los cuartos obtenidos y dividirlo en cuatro partes
- Analizar por duplicado dos de los cuartos obtenidos, de acuerdo a la metodología que se menciona a continuación (Howard *et al*, 1985).

### **II.6.3 DIGESTIÓN ÁCIDA**

Como ya se mencionó, antes del análisis se requiere extraer el mercurio de la matriz y los métodos más adecuados para la destrucción del material orgánico, utilizan mezclas de ácidos como el sulfúrico, clorhídrico, nítrico, fluorhídrico y perclórico para la digestión en placa y los mismos a excepción del perclórico y sulfúrico para la digestión en microondas. La adición de reactivos oxidantes como el permanganato de potasio o peróxido de hidrógeno aceleran esta oxidación, asegurando la destrucción completa del material orgánico presente (Berman, 1980).

La tabla 2.12 presenta las técnicas para la digestión ácida en placa de calentamiento o en horno de microondas, describiéndose el material y equipo requeridos para cada caso.

**TABLA 2.12****DIGESTIÓN ÁCIDA**

DIGESTIÓN EN PLACA	DIGESTIÓN EN MICROONDAS
<b>MATERIAL Y REACTIVOS:</b>	<b>EQUIPO Y REACTIVOS:</b>
1) Placa de calentamiento, vasos de precipitado, vidrios de reloj y material de laboratorio en general. La prueba se lleva a cabo en campana de extracción para evitar las emisiones de gases tóxicos.  2) Los reactivos son: ácidos concentrados, agentes oxidantes (químicamente puros) y agua desionizada.	1) Horno de microondas que consta de una unidad equipada con un carrusel de polietileno removible, con velocidad variable y ventilador. Cuenta con sistema de seguridad en la puerta y recipientes de teflón (120 ml) con presión controlada por medio de válvulas de alivio.  2) Los reactivos son ácidos ultrapuros (a excepción del ácido bórico y fluorhídrico) y agua desionizada.
<b>PROCEDIMIENTO:</b>	<b>PROCEDIMIENTO:</b>
1) Pesar la muestra en balanza analítica  2) Adicionar los ácidos y sustancias oxidantes determinados en la técnica  3) Digerir la muestra en placa caliente durante el tiempo requerido  4) Filtrar con papel whattman  5) Aforar al volumen elegido  6) Filtrar en membrana de 0.45 micrones  7) Leer en espectrometría por emisión de plasma con generador de hidruros.	1) Pesar la muestra en balanza analítica  2) Adicionar los ácidos determinados en la técnica  3) Digerir en horno de microondas de acuerdo al programa de calentamiento seleccionado  4) Filtrar en membrana de 0.45 micrones  5) Aforar al volumen elegido  6) Leer en espectrometría por emisión de plasma con generador de hidruros.

### II.6.3 DETECCIÓN DE MERCURIO

Hay varios métodos que pueden aplicarse para este propósito y se revisaron varios, los cuales se presentan en la tabla 2.13, proponiéndose aquellos relacionados a las matrices similares: espectrometría por emisión de plasma, absorción atómica, fluorescencia atómica con vapor frío y fluorescencia de rayos "X", incluyendo los límites de detección.

Por definición el plasma es una mezcla gaseosa y se utiliza gas argón para el análisis de emisión, los iones de argón y los electrones son las principales especies conductoras, aunque también contribuyen los iones de la muestra, la cual es llevada dentro del plasma caliente por el gas argón que fluye a una velocidad de 1 L/min (Skoog, 1995).

La espectrometría de emisión por plasma, permite obtener curvas de calibración que son lineales a lo largo de varios órdenes de magnitud. En muchos casos, solamente es necesario hacer la estandarización con un solo "blanco" y un estándar de alta concentración. La estadística utilizada es la desviación estándar determinada en lecturas repetitivas y la calibración analiza varios estándares para adquirir los datos necesarios que permitan establecer una relación entre "relación de intensidad" con las concentración (Montaser *et al*, 1992).

El sistema generador de hidruros es capaz de detectar mercurio en concentración de trazas, es decir en partes por billón (ppb). Este método ha sido aplicado para el análisis de muestras digeridas que tengan bajo contenido de mercurio y permite su separación de la matriz para una transferencia subsecuente en forma gaseosa. La ventaja que presenta este método, es que pueden analizarse soluciones que tengan un alto contenido de sólidos superior al permitido por medio de la nebulización convencional (Brown *et al*, 1995).

Las velocidades de reacción de la generación de hidruros se controlan por diferentes variables, que si se ajustan permite que haya menos errores y se obliga a que la reacción sea completa, estas variables son:

- ✓ La forma química del elemento formador de hidruros (iónico u organometálico)
- ✓ El estado de oxidación del elemento formador de hidruros
- ✓ La concentración de ácido en la muestra

- ✓ La concentración del agente reductor: borohidruro de sodio

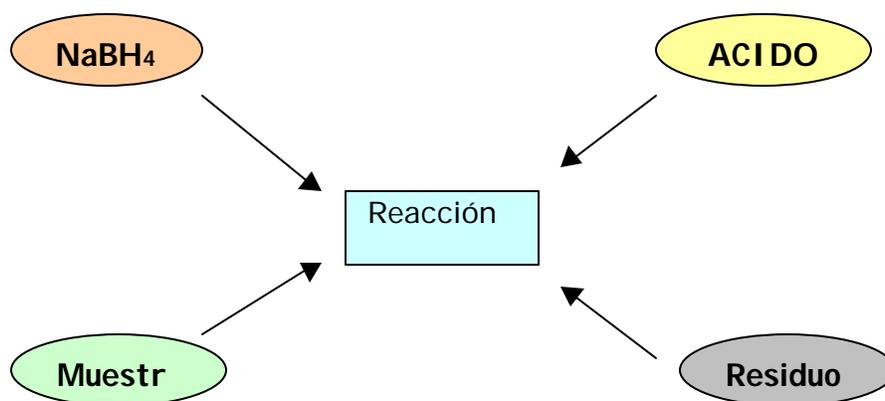
Las especies organometálicas forman hidruros menos rápido que las formas inorgánicas de los mismos elementos. Por lo tanto las muestras deben ser digeridas con agentes oxidantes fuertes, para asegurar la completa descomposición de los compuestos organometálicos. La EPA indica que las muestras de agua deben ser evaporadas cerca de la sequedad en ácido nítrico y otros estudios sugieren que son necesarios algunos agentes oxidantes aún más fuertes como el permanganato o el persulfato. La reacción de oxidación del mercurio con permanganato de potasio en medio ácido es la siguiente:



(Heslop, 1967)

Los elementos formadores de hidruros son: Hg, Sn, As, Se, Sb, Te, Bi, Pb y Ge, los cuales pueden removerse de la solución por que reaccionan con  $\text{NaBH}_4 + \text{HCl}$ . Esta reacción forma los hidruros gaseosos de estos elementos, que son analizados después como gases. Los demás elementos remanentes en la solución, son analizados de forma convencional. En la figura 2.10 se presenta el esquema sobre el principio de la generación de hidruros.

**FIGURA 2.9 PRINCIPIO DE GENERACIÓN DE HIDRUROS**

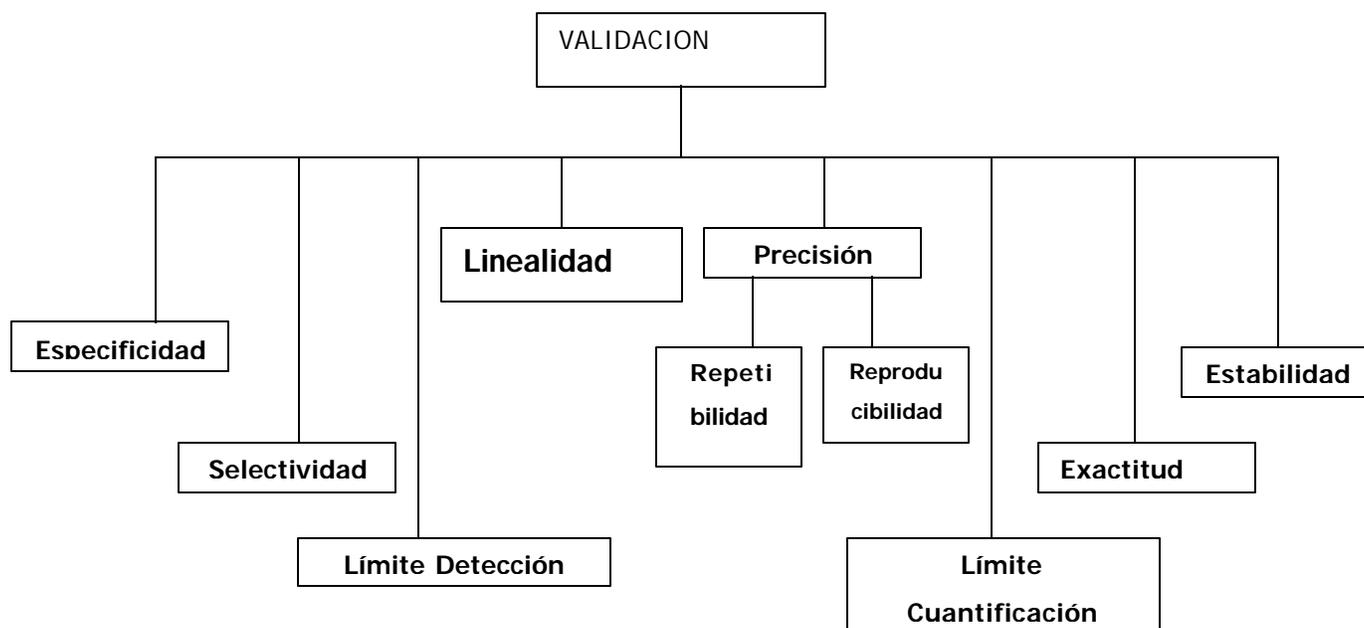


## II.7 PROCEDIMIENTO PARA LA VALIDACION DE UN MÉTODO ANALÍTICO

La validación de un método analítico examina las características de su desempeño, para establecer cualquier limitación que pueda tenerse al aplicarlo a una muestra específica. Consiste en una serie de pruebas que se utilizan para saber si el método es apropiado para un propósito definido y en este se evalúan las características del desempeño, utilizando blancos, muestras y materiales de referencia.

Dentro de la revisión bibliográfica efectuada, no fue encontrado protocolo alguno para la validación del método analítico, por lo que se procedió a utilizar el correspondiente a un taller que se llevó a cabo por la compañía Hewlett Packard para ese fin, además de la correspondiente consulta de libros sobre estadística general, que es la base para todos los parámetros de medición de dicho protocolo. Los puntos de interés a evaluar se presentan en la figura 2.11 (Hewlett Packard, 1998).

FIGURA 2.11 PROCEDIMIENTO PARA VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO



### ➤ ESPECIFICIDAD

Es la habilidad de un método analítico para obtener una respuesta debida únicamente a la sustancia de interés y no a otros componentes de la muestra en este caso mercurio. En este rubro, lo más importante es la selección del equipo más adecuado para detectar este elemento y considerando también la disponibilidad del mismo (Hewlett Packard, 1998).

### ➤ SELECTIVIDAD

Es la habilidad que tiene un método analítico para distinguir o separar la respuesta de la sustancia de interés del resto de los componentes de una muestra y se encuentra directamente relacionado con el tipo de matriz y la adecuada preparación de la muestra (Hewlett Packard, 1998).

### ➤ LINEALIDAD DEL SISTEMA

Se determina construyendo una curva de calibración de "concentración contra factor de respuesta", utilizando un mínimo de 5 diluciones que se preparan a partir de una misma solución patrón y realizando el análisis cuando menos por duplicado en cada dilución. Se genera la gráfica correspondiente en la que la línea se aproxima a una recta, aunque no todos los puntos caen exactamente en ésta, lo que se debe a errores aleatorios en el proceso de medición. Se traza la "mejor" línea recta a través de los puntos (Hewlett Packard, 1998 y Haber-Runyon, 1986).

La estadística conocida como "método de mínimos cuadrados", proporciona los medios para la elaboración objetiva de una ecuación de esta recta, así como para especificar las incertidumbres asociadas a su uso. En esta aplicación es necesario suponer que hay una relación lineal entre las áreas de los picos (y) y la concentración del analito (x), que está dada por la ecuación:  $y = mx + b$ , donde b = valor para (y) cuando (x) = 0 y m = pendiente de la recta. Se da por hecho que cualquier desviación de los puntos individuales respecto a la recta, es una consecuencia del error de medición y se asume que todos los estándares se han preparado cuidadosamente y que los errores indeterminados en el proceso de preparación son despreciables. La desviación vertical de cada punto con respecto a la recta, se conoce como "residual" y la recta que se deduce por el método de

mínimos cuadrados, es aquella que minimiza la suma de los cuadrados de los residuales (Skoog, 1995).

#### ➤ EXACTITUD

Es la concordancia entre un valor obtenido experimentalmente y el valor de referencia. Se expresa como el % de recobro obtenido del análisis de muestras a las que se les ha adicionado cantidades conocidas de la sustancia. El criterio de aceptación es de: % de Recobro = 98 – 102, CV =  $\leq 2\%$ . La exactitud se determina analizando 6 soluciones cargadas con estándar de la sustancia de interés al 100%. La linealidad se determina construyendo una curva de calibración a partir de muestras adicionadas con diferentes concentraciones de la sustancia de interés a 3 niveles diferentes y por duplicado cada uno. Se genera una gráfica de porcentaje adicionado, contra porcentaje de recuperación (Hewlett Packard, 1998 y Haber-Runyon, 1986).

#### ➤ ESTABILIDAD DE LA MUESTRA

Es la propiedad de una muestra preparada para su cuantificación, en cuanto a conservar su integridad fisicoquímica y concentración de la sustancia de interés, después de almacenarse durante un tiempo determinado, en condiciones específicas. Se determina por medio de la comparación de los resultados de los análisis iniciales de 3 muestras, con aquellos obtenidos en las mismas muestras, después de permanecer por un tiempo determinado en diferentes condiciones. El criterio de aceptación es para métodos químicos y espectrofotométricos de:  $I = 100 \pm 3\%$ . Este valor se calcula dividiendo el porcentaje de recobro entre el porcentaje inicial y se multiplica por 100. Se considera estable si el valor de la media para el factor "I", se encuentra entre 98 – 102% (Hewlett Packard, 1998 y Haber-Runyon, 1986).

#### ➤ LIMITE DE DETECCIÓN

Es la concentración mínima de la sustancia de interés, que puede ser detectada por el sistema analítico propuesto, pero no necesariamente cuantificada. El Criterio de aceptación = 2 veces la variación observada en la señal del detector, cuando la muestra

no está presente. Otra definición es que el límite de detección es 10 veces la desviación estándar del valor del blanco, que se determina por el análisis de 7 muestras al mismo tiempo (Morales, 1991).

#### ➤ LIMITE DE CUANTIFICACIÓN

Es la concentración mínima de la sustancia de interés, que puede ser cuantificada de manera confiable, con precisión y exactitud adecuada. Criterio de aceptación = precisión  $CV \leq 5\%$  y exactitud  $CV \leq 10\%$  (Hewlett Packard, 1998).

#### ➤ PRECISIÓN

Es el grado de concordancia entre una serie de determinaciones obtenidas, después de repetir el análisis de una muestra homogénea. Esta se expresa como la Desviación Estándar Relativa o el Coeficiente de Variación. Se determina de acuerdo a dos parámetros: repetibilidad y reproducibilidad que se describen a continuación:

##### □ REPETIBILIDAD

Consiste en la precisión de un método analítico, expresado como la concordancia entre determinaciones independientes realizadas bajo las mismas condiciones (analista, tiempo, aparato, reactivos, laboratorio, etc.) y se determina mediante el análisis por quintuplicado de una misma solución estándar a la concentración del 100% establecido por la linealidad. El criterio de aceptación es de:  $CV < 1.5\%$  (Hewlett Packard, 1998 y Haber-Runyon, 1986).

##### □ REPRODUCIBILIDAD

Es la precisión de un método analítico expresado como la concordancia entre determinaciones independientes, realizadas bajo diferentes condiciones (analista, tiempo, aparato, reactivos, laboratorio, etc.) y se realiza mediante el análisis por triplicado de una muestra homogénea del producto final, valorada por dos analistas en dos días diferentes, siendo un total de 12 análisis. Criterio de aceptación:  $CV \leq 2\%$  (Hewlett Packard, 1998 y Haber-Runyon, 1986).

### III. METODOLOGÍA

En esta sección se discute el desarrollo experimental utilizado para determinar mercurio en diferentes muestras de cenizas obtenidas en los sistemas de incineración y combustión. Como se mencionó anteriormente, debido a que no se reportan en la literatura métodos de análisis de mercurio en cenizas, fue necesario revisar varios métodos analíticos para muestras de sólidos y adaptar el más apropiado a la matriz de cenizas.

La metodología se llevó a cabo en cuatro etapas que son las siguientes:

◆ **Selección del método**

Consistió en la adaptación de los métodos de USEPA previamente mencionados en las tablas 2.10 y 2.11, para utilizarlos en las muestras de cenizas. Para ello se hicieron pruebas con cenizas que fueron adicionadas con mercurio y sin adición, con objeto de verificar que la técnica empleada fuera capaz de detectar a dicho elemento en este tipo de matriz.

◆ **Validación del método**

Consistió en aplicar los cálculos estadísticos correspondientes, para definir que el método seleccionado cumpla con los criterios de aceptación establecidos para los rubros de: especificidad, selectividad, linealidad del sistema, precisión, exactitud, estabilidad y límites de detección y cuantificación.

◆ **Aplicación del método en cenizas**

Consistió en la detección de mercurio en las muestras de cenizas obtenidas para el presente trabajo, habiendo definido la conveniencia de analizar muestras de sistemas de combustión de planta termoeléctrica y muestras de sistemas de incineración de residuos sólidos municipales, residuos biológico infecciosos, lodos de plantas tratadoras de aguas residuales y residuos de procesos petroquímicos.

◆ **Clasificación de cenizas en residuos peligrosos (prueba PECT)**

El procedimiento que se llevó a cabo para definir a las cenizas que contienen mercurio como "residuo peligroso", se realizó de acuerdo a la normatividad mexicana sobre residuos peligrosos: NOM-052-ECOL-1993, NOM-053-ECOL-1993 y NOM-054-ECOL-1993.

### III.1 SELECCIÓN DE MÉTODO

#### III.1.1 DIGESTIÓN ÁCIDA EN PLACA

Se consideró iniciar la experimentación con diferentes pruebas de digestión ácida en placa, para lo cual se utilizó una muestra de ceniza procedente de la industria petroquímica y para verificar que la preparación de la muestra fuera la correcta, dicha muestra fue analizada con y sin adición de mercurio, para comparar resultados.

#### ✓ MUESTRAS ADICIONADAS CON MERCURIO

La muestra seleccionada para esta técnica fue adicionada con una cantidad determinada de mercurio, utilizando una solución de cloruro mercúrico ( $\text{HgCl}_2$ ), lo que permite tener la concentración requerida en partes por billón (ppb). Se presenta la tabla 3.1 correspondiente a la preparación de las soluciones conteniendo cloruro mercúrico, para obtener las concentraciones requeridas que fueron adicionadas a las muestras de cenizas analizadas.

TABLA 3.1 SOLUCIONES CON MERCURIO ( $\text{HgCl}_2$ )

SOLUCIÓN	CONCENTRACIÓN	PREPARACIÓN
A	1,000 ppm	Pesar 1.3549 g $\text{HgCl}_2$ en 1 litro HCl 3 m
B	100 ppm	Diluir 10 ml de (A) en 100 ml de HCl 3 m
C	10 ppm	Diluir 10 ml de (B) en 100 ml de HCl 3 m
D	1 ppm	Diluir 10 ml de (C) en 100 ml de HCl 3 m
E	0.1 ppm (100 ppb)	Diluir 10 ml de (D) en 100 ml de HCl 3 m
F	0.02 ppm (20 ppb)	Diluir 20 ml de (E) en 100 ml de HCl 3 m
H	0.01 ppm (10 ppb)	Diluir 10 ml de (E) en 100 ml de HCl 3 m

#### PROCEDIMIENTO:

- Se utilizaron muestras de 3 gramos, que fueron pesadas en balanza analítica.
- Se adicionó la cantidad de mercurio en forma de solución de cloruro mercúrico ( $\text{HgCl}_2$ ) en un rango de concentración de: 0 - 8.8 ppb

- Se llevaron a un volumen de 50 ml con agua desionizada,
- Fueron desecadas a 50°C con objeto de integrar al cloruro mercuríco en la ceniza
- Al blanco únicamente se le adicionaron 50 ml de agua desionizada para tener las mismas condiciones.

A continuación se presenta la tabla 3.2 correspondiente a la adición de partes por billón de mercurio a las muestras.

**TABLA 3.2 MUESTRAS ADICIONADAS CON MERCURIO**

Código	Muestra, gramos	ppb de Hg adicionado	Método de digestión
Blanco	3	0	EPA-200.2
A	3	1.1	"
B	3	1.5	"
C	3	3.0	"
Blanco	3	0	EPA-3031
F	3	8	"
G	3	10	"
H	3	12	"
Blanco	3	0	EPA-3050B
I	3	8	"
J	3	10	"
K	3	12	"
Blanco	3	0	EPA-7471A
I	3	8	"
J	3	10	"
K	3	12	"

Se observa que la adición de mercurio a la muestras, fue diferente para la primera serie, lo que se debe a que en las pruebas iniciales se consideraba que había muy poca cantidad de mercurio y con ese criterio se calculó este parámetro. En las demás series, se adicionó una cantidad igual para uniformizar el procedimiento.

✓ MUESTRAS SIN ADICIÓN DE MERCURIO

Se realizó la digestión ácida en placa con tres métodos para diferentes analitos, los cuales consideran diferentes metales pero no incluyen al mercurio, con la finalidad de determinar

si aplicaban sobre la matriz para la extracción de este elemento. La adición de ácidos debe realizarse con sumo cuidado para que no se generan vapores y no haya pérdida de mercurio, debiendo por lo tanto controlarse la temperatura, ya que si hay ebullición del líquido se tendrá evaporación de este elemento, lo que resultará en valores erróneos en la detección final. Si las muestras quedan de color café oscuro, se continuó la digestión utilizando ácidos de forma alterna. La tabla 3.3 presenta los métodos de prueba que fueron modificados para la matriz de cenizas.

TABLA 3.3 MÉTODOS DE DIGESTIÓN EN PLACA

Método EPA	Reactivos	Cantidad Agregada	Temperatura Tiempo	Detección de Hg
200.2	HNO <sub>3</sub> 1:1	4 ml	95°C 30 min.	Filtrar, aforar y leer en: Espectrometría por emisión de plasma con generador de hidruros
	HCl 1:4	10 ml		
3031	KMNO <sub>4</sub> en polvo + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.	0.5 g  1 ml	Temperatura Ambiente	Filtrar, aforar y leer en: Espectrometría por emisión de plasma con generador de hidruros
	HNO <sub>3</sub> conc. + HCl conc.	2 ml  10 ml	95°C a no tener gases	
3050B	HNO <sub>3</sub> 1:1	10 ml	95°C 10-15 min	Filtrar, aforar y leer en: Espectrometría por emisión de plasma con generador de hidruros
	HNO <sub>3</sub> conc.	5 ml	95°C 30 min	
	Agua dest. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	2 ml 3 ml	95°C 2 horas	
	HCl conc	10 ml		

A partir de estos métodos fue seleccionado el más adecuado para la realización de las pruebas analíticas en muestras de cenizas.

### III.1.2 DIGESTIÓN ÁCIDA EN HORNO DE MICROONDAS

Se llevaron a cabo varias pruebas en laboratorio, con la finalidad de definir el método más adecuado para la matriz de cenizas y después de varias adaptaciones se obtuvo un programa final para la adición de ácidos, así como en tiempo de calentamiento y presión en el sistema. La tabla 3.4 indica el procedimiento a seguir para esta prueba:

**TABLA 3.4 DIGESTIÓN EN HORNO DE MICROONDAS**

ETAPA	PROCEDIMIENTO
Adición de ácidos	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Pesar 0.5 gramos de muestra (base seca)</li> <li>▪ Colocar en el recipiente de teflón</li> <li>▪ Adicionar 2 ml de HCl conc. ultrapuro</li> <li>▪ Adicionar 5 ml de HNO<sub>3</sub> conc. ultrapuro</li> <li>▪ Adicionar 3 ml de HF conc. grado reactivo</li> </ul>
Programa de calentamiento	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Introducir los recipientes bien tapados al horno</li> <li>▪ Programa de calentamiento: 5 min. a 20 psi 5 min. a 45 psi 5 min. a 85 psi 5 min. a 135 psi 5 min. a 175 psi</li> </ul>
Programa de enfriamiento	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Permitir que se enfríe el sistema 15 min.</li> </ul>
Neutralización	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Agregar ácido bórico (sol. saturada) 5 ml/ml de HF</li> <li>▪ Calentamiento en horno por 5 min. a 80 psi.</li> </ul>
Filtración y aforo	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Se dejan enfriar los recipientes y se filtra la muestra por membrana millipore de 0.45 milimicras y se afora.</li> </ul>

Se realizó la comparación del método de digestión ácida en placa con el método de digestión ácida en horno de microondas, con el objeto de verificar si ambos métodos reportan datos similares en la misma muestra y poder utilizarlos de forma alterna. La prueba consistió en digerir una muestra con ambas técnicas y realizar la detección de mercurio.

### III.1.3 METODO DE DETECCIÓN DE MERCURIO

Se realizaron las lecturas para detectar mercurio en las muestras preparadas por digestión ácida, utilizando espectrometría por emisión de plasma con generador de hidruros. Para ello fue necesario preparar soluciones estándar de mercurio, partiendo del estándar certificado con una concentración original de 1000 ppm, según la tabla 3.5.

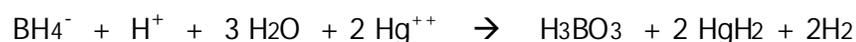
TABLA 3.5 PREPARACIÓN DE ESTÁNDARES

Concentración de la solución certificada de Hg	Dilución con HCl 3 molal	Concentración Final de Hg
1000 ppm	10 ml en 100 ml	100 ppm
100 ppm	10 ml en 100 ml	10 ppm
10 ppm	10 ml en 100 ml	1 ppm
1 ppm	10 ml en 100 ml	100 ppb
0.1 ppm	10 ml en 100 ml	10 ppb
0.2 ppm	10 ml en 100 ml	20 ppb

#### PREPARACION DE REACTIVOS PARA GENERACIÓN DE HIDRUROS

Así mismo, se preparó la solución de boro hidruro de sodio, utilizando 1.5 gramos de boro hidruro de sodio + 0.1 g de hidróxido de sodio por cada 100 ml de agua destilada. El reactivo puede utilizarse como máximo dos horas después de su preparación y antes de ser desechado, debe ser neutralizado con ácido clorhídrico 3 molal y se debe agregar poco a poco hasta que no haya efervescencia.

El borohidruro de sodio en medio ácido forma el hidruro de mercurio que se descompone a elevadas temperaturas en elemento metálico, de acuerdo a las reacciones siguientes:



(Jolly, 1991)

Se ha encontrado que el HCl es el medio más eficiente para la generación de hidruros, si se mantienen constantes las concentraciones de HCl sobre 1M, donde la evolución del hidruro es constante en concentración superior a 3M, por lo que se recomienda ésta como medio de reacción y si es superior no hay un incremento de la generación de hidruros, pero produce varios efectos negativos: disminución del tiempo de vida de la bomba, aumento de los vapores ácidos y más violencia en la evolución del subproducto: gas hidrógeno (Termo Jarrel Ash Corp., 1999).

#### ESTANDARIZACIÓN DEL EQUIPO Y LECTURA DE MUESTRAS.

Con el estándar preparado se hizo la calibración o estandarización del sistema de espectrometría por emisión de plasma con generador de hidruros, a una concentración de 10 y 20 ppb de estándar certificado, que es la concentración más adecuada para la detección de este elemento. Las lecturas se realizaron a 194.2 nanómetros (nm), ya que en esta longitud de onda se obtuvo el mejor pico para este analito de acuerdo al manual y resultados más consistentes con menos variaciones en las lecturas correspondientes a las soluciones preparadas con estándar certificado.

### III.2 VALIDACIÓN DE MÉTODO

Se analizaron las características de desempeño del método seleccionado, utilizando muestras testigo o blancos y materiales de referencia certificados, evaluando los puntos siguientes:

- Especificidad: se seleccionó el equipo adecuado para la detección de mercurio, por lo que se determinó utilizar el método de espectrometría por emisión de plasma con generador de hidruros, que permite detectar trazas de este elemento.
- Selectividad: se definió la preparación de la muestra para extraer el elemento de la matriz (digestión ácida) y se hicieron pruebas para obtener la respuesta para distinguir la sustancia de interés del resto de los componentes presentes. Fue elegida la longitud de onda de 194.2 nanómetros, ya que ahí se observó mejor respuesta de detección.

- Linealidad del sistema: Se preparó la curva de concentración contra respuesta del sistema de detección, en este caso es la "intensidad", utilizando las siguientes concentraciones: 5, 10, 15, 20 y 25 ppb de mercurio del estándar certificado y se leyeron los valores en el sistema de detección.
- Exactitud: se determinó analizando 6 soluciones cargadas con estándar de mercurio al 100% y se construyó la curva de calibración a partir de muestras adicionadas con diferentes concentraciones de mercurio: 10 y 20 ppb y por duplicado. Se generó la gráfica de porcentaje de recuperación para ambas concentraciones.
- Estabilidad de la muestra: no fue determinado debido a la volatilidad del mercurio y la baja concentración presente, como se mencionó anteriormente.
- Límite de detección: se realizaron 7 lecturas del valor del blanco a un mismo tiempo, para obtener la desviación estándar y multiplicarlo por 10.
- Límite de cuantificación: se obtuvo a partir de los valores obtenidos para coeficiente de variación de precisión y exactitud.
- Precisión: se determinó de acuerdo a los parámetros de repetibilidad y reproducibilidad que se describen a continuación:
  - Repetibilidad: se realizó un análisis por quintuplicado de una misma solución estándar de mercurio, utilizando concentraciones de 10 y 20 ppb, ya que el manual indica que se haga la estandarización a dos concentraciones diferentes y cercanas a los valores que se pretende detectar. Se generaron las tablas y gráficas correspondientes.
  - Reproducibilidad: se determinó analizando por triplicado una muestra homogénea y se valoró en dos días diferentes. También se llevó a cabo esta prueba para las dos concentraciones: 10 y 20 ppb. Se generaron las tablas y gráficas correspondientes.

### III.3 APLICACIÓN DEL MÉTODO EN CENIZAS

Fueron obtenidas diferentes muestras de cenizas, procedentes de sistemas de combustión e incineración, las cuales fueron analizadas en diferentes series mediante el método seleccionado y se presentan en la tabla 3.6. Dichas cenizas fueron obtenidas por el método de muestreo mencionado en el capítulo anterior.

**TABLA 3.6 MUESTRAS DE CENIZAS ANALIZADAS**

TIPO	PROCEDENCIA	SERIE
Fondo	Incinerador de Residuos Sólidos Municipales UAM-A	1 y 2
Volantes	Incinerador de Residuos Sólidos Municipales	1 y 2
Fondo	Incinerador de Residuos Sólidos Municipales	3
Fondo	Incinerador de la Industria Petroquímica	1 y 2
Fondo	Incinerador de Lodos de Planta Tratadora de Agua Residual	1
Fondo	Incinerador de Residuos Biológico Infecciosos	1 y 2
Volantes	Sistema de combustión de Planta Termoeléctrica	1 y 2
Fondo	Sistema de combustión de Planta Termoeléctrica	1 y 2
Materia prima	Carbón utilizado en Planta Termoeléctrica	1 y 2

**El total de las muestras analizadas fue de 78 y las series consisten en que las muestras fueron obtenidas en diferente mes con una periodicidad semanal. Los valores obtenidos se reportan en la sección de resultados.**

### III.4 CLASIFICACIÓN DE CENIZAS

Como ya se mencionó anteriormente, esta clasificación se hace con base a la prueba de extracción de compuestos tóxicos (PECT), para simular la lixiviación del mercurio, de cenizas depositadas sobre un terreno que no tuviera las características de un confinamiento controlado y permite establecer el grado de disolución que tendrá este elemento, dándole la característica de residuo peligroso según la normatividad vigente para México. La NOM-052-ECOL-1993 indica el procedimiento para determinar si el residuo es peligroso o no, valiéndose de los anexos 1, 2, 3, 4 y 5.

El procedimiento para llevar a cabo la prueba se indica en la tabla 3.7 y consta de varias etapas que consisten en la selección del fluido de extracción de acuerdo al pH de las cenizas en disolución en agua desionizada, la preparación de los fluidos (1) y (2) que son alcalino y ácido respectivamente, así como la obtención de una muestra uniforme mediante un tamizado y a cabo la extracción del material lixiviable y la digestión final de dicho extracto, para finalmente concretar la detección de mercurio con el método seleccionado para tal propósito. De acuerdo a los resultados, se clasifica como residuo peligroso si rebasa el valor de 0.2 mg/litro que indica la normatividad.

**TABLA 3.7      PROCEDIMIENTO DE LA PRUEBA "PECT"**

Selección del Fluido de Extracción	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Pesar 5 g muestra (base seca)</li> <li>▪ Agregar 96.5 ml agua desionizada y cubrir con vidrio de reloj</li> <li>▪ Agitar magnéticamente durante 5 minutos</li> <li>▪ Medir pH con potenciómetro</li> <li>▪ PH mayor de 5, adicionar 3.5 ml HCl 1N, calentar a 50°C por 10 minutos, enfriar y medir otra vez el pH y si es menor a 5, usar Fluido (1), si es mayor a 5, usar Fluido (2)</li> <li>▪ Si al inicio de la prueba el pH es menor a 5, usar Fluido (1)</li> </ul>
Preparación De Fluidos (1) y (2)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) 500 ml agua desionizada + 64.3 ml de NaOH 1 N + 57 ml ácido acético glacial y se afora a 1 litro</li> <li>2) 500 ml agua desionizada + 64.3 ml ácido acético glacial</li> </ol>
Muestra	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ En caso necesario se procede a pasar la muestra por un tamiz de 9.5 mm</li> </ul>
Extracción del material lixiviable	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Pesar muestras de 37.5 gramos y agregar 750 ml de fluido de extracción</li> <li>▪ Cerrar herméticamente los recipientes para evitar fugas</li> <li>▪ Colocar en el equipo de rotación y abrir periódicamente para evitar presión</li> <li>▪ Se dejan agitando por rotación durante 18 ± 2 horas</li> <li>▪ Se filtran por medio de un filtro especial de fibra de vidrio</li> </ul>
Digestión del extracto	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Para el análisis final de mercurio se hace la digestión ácida de acuerdo al método para residuos líquidos EPA-7470A</li> <li>▪ Se lee en espectrometría por emisión de plasma con generador de hidruros</li> </ul>

(INE, 2001)

Dicho procedimiento fue aplicado en las muestras siguientes:

- Cenizas de fondo del incinerador de residuos sólidos municipales UAM-A
- Cenizas de fondo del incinerador de residuos biológico infecciosos
- Cenizas de fondo del incinerador de petroquímica
- Cenizas de fondo de residuos sólidos municipales
- Cenizas de fondo de planta termoeléctrica
- Cenizas volantes de planta termoeléctrica

## IV. RESULTADOS

### IV.1 SELECCIÓN DE LOS MÉTODOS DE DIGESTIÓN Y ANALÍTICO

#### IV.1.1 MÉTODO DE DIGESTIÓN EN PLACA

Fueron seleccionados dos métodos de digestión en placa como los más adecuados para el tratamiento de cenizas: EPA-3031 y EPA-3050B, los cuales fueron modificados en cuanto a la cantidad de reactivos adicionados y a la etapa final de decoloración, así como al método de detección final de mercurio, de acuerdo a las tablas 2.10 y 2.11.

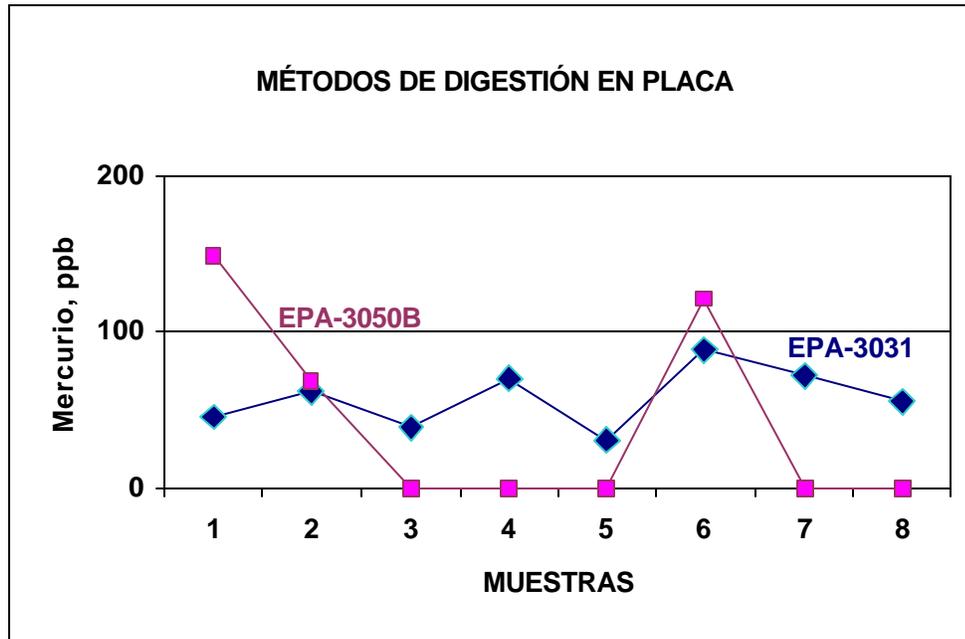
Referente a las muestras sin adición de mercurio, los resultados indican que el método EPA-3031 fue mejor, pues reporta menos variaciones en las lecturas obtenidas para una misma muestra, mientras que el método EPA-3050B arroja valores no detectables, lo que implica pérdidas por evaporación en la etapa de digestión ácida y que hay variación en la detección de mercurio. Los datos correspondientes se presentan en la gráfica 4.1.

Para las muestras adicionadas con mercurio, los métodos que reportan mejores porcentajes de recuperación y considerando que no son exclusivos para el mercurio, sino para metales en general con diferentes matrices, fueron EPA-3031 y EPA-200.2. Se observaron valores de recuperación cercanos al 100% en el primero y cercanos a 120% en el segundo. Lo anterior se ilustra en la gráfica 4.2.

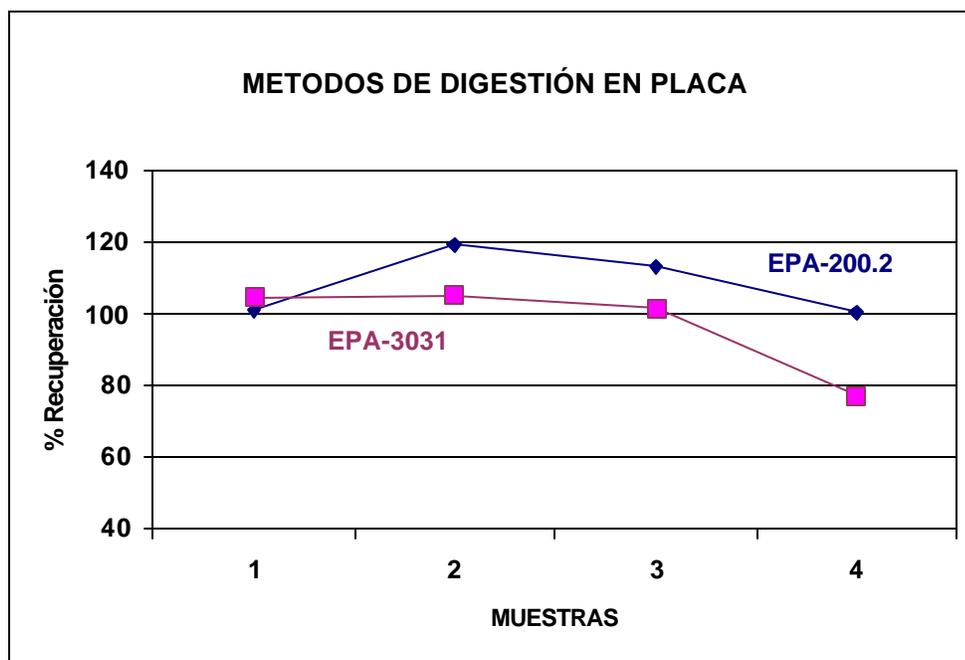
De acuerdo a lo anterior, el método EPA-3031, es el más adecuado para la digestión en placa y detección de mercurio, ya que aporta resultados más uniformes en la prueba de cenizas sin adición de mercurio y valores más cercanos al 100% de recuperación en el caso de las muestras de cenizas adicionadas con mercurio. La modificación del método consiste en adicionar mayor cantidad de ácido sulfúrico en la primer etapa de digestión ácida y posteriormente prolongar el tiempo de digestión en caso de que no se obtenga una coloración amarilla clara para la muestra digerida, antes de la filtración y aforo final.

La detección final de mercurio se hizo en espectrometría por emisión de plasma a 194.2 nanómetros y las condiciones para la generación de hidruros fueron: concentración del ácido clorhídrico en la muestra: 3 molal y de borohidruro de sodio: 1.5%.

**GRÁFICA 4.1 CENIZAS SIN ADICIÓN DE MERCURIO**



**GRÁFICA 4.2 CENIZAS ADICIONADAS CON MERCURIO**



#### IV.1.2 MÉTODO DE DIGESTIÓN EN HORNO DE MICROONDAS

Se realizó el método de digestión ácida en horno de microondas CENICA (tabla 2.11) y se obtuvieron resultados similares a los obtenidos por el método de digestión en placa y como se indicó anteriormente el método tiene la ventaja de que no hay pérdidas por evaporación debido a que los recipientes de teflón están herméticamente cerrados, aunque los ácidos ultrapuros utilizados son costosos y el procedimiento de limpieza previa y posterior a las digestiones se lleva más tiempo que la digestión ácida en sí.

#### IV.1.3 COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE DIGESTIÓN

Con estos resultados se muestra que la digestión puede realizarse por ambos métodos, dependiendo de la disponibilidad de los equipos y con respecto al tiempo de análisis, una vez que fue establecido el método de digestión en placa se determinó que no hay gran diferencia, ya que en el método de placa se hacen todas las determinaciones que se deseen si se dispone de varias placas de calentamiento y en el equipo de microondas sólo se realizan las correspondientes al número de recipientes con que cuenta cada equipo. Por lo tanto ambos métodos son comparables y pueden usarse de forma alterna, como puede verse en los resultados de la tabla 4.1.

**TABLA 4.1 COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE DIGESTIÓN**

Muestra	Digestión Ácida	Contenido de Hg
Petroquímica	Placa (KMnO <sub>4</sub> /ácidos)	60.6 ppb
Petroquímica	Microondas (CENICA)	59.6 ppb

#### IV.2 VALIDACIÓN DE MÉTODO

Una vez seleccionado el método EPA-3031 modificado, se realizaron las determinaciones para la validación del método:

Especificidad: para la detección de mercurio en cenizas, se seleccionó el sistema de espectrometría por emisión de plasma con generador de hidruros, ya que éste permite detectarlo en concentraciones de partes por billón, debido a su alta sensibilidad.

Selectividad: la digestión ácida en placa caliente o en horno de microondas permite una eficiente extracción del mercurio para su detección en este sistema analítico.

Linealidad del sistema: la tabla 4.2 presenta los resultados de concentración e intensidad para dos concentraciones: la curva (A) de 10 ppb y la curva (B) de 20 ppb. Con estos valores se realizó la gráfica 4.3.

**TABLA 4.2** **LINEALIDAD DEL SISTEMA**

Concentración ppb	Intensidad Curva (A) 10 ppm	Intensidad Curva (B) 20 ppm
5	3354	4982
10	4291	5901
15	5823	7420
20	6931	7989
25	8089	9694

Se realizaron los cálculos sobre correlación para los valores obtenidos en ambas curvas de concentración contra respuesta y se presentan en la tabla 4.3.

**TABLA 4.3.** **DATOS DE CORRELACIÓN**

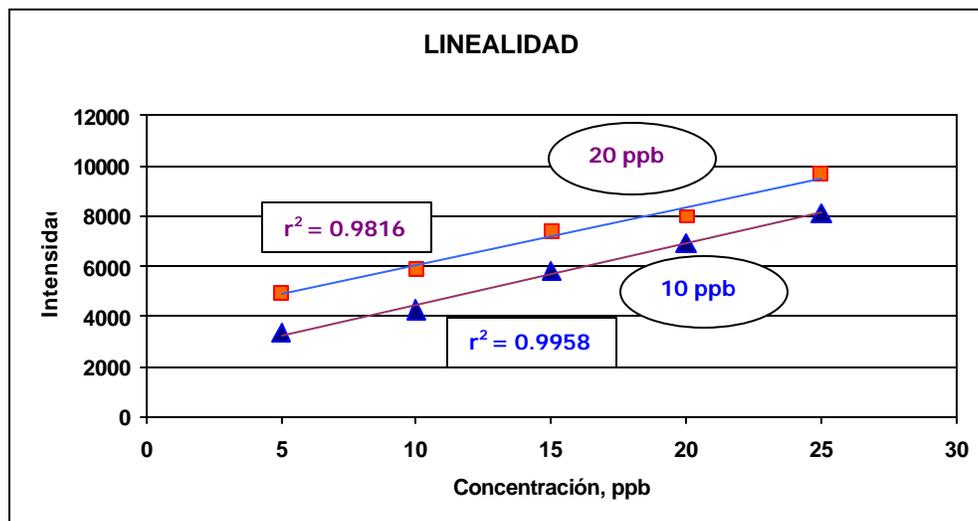
CURVA	r	r <sup>2</sup>	b	m
10 ppb	0.9979	0.9958	2064.2	242.2
20 ppb	0.9908	0.9816	3743.6	230.2

Con los datos anteriores se puede observar que la curva de concentración para 10 ppb reporta una correlación de  $r^2 = 0.9958$ , mientras que la curva de 20 ppb tiene una  $r^2 = 0.9816$  que es menor. La tendencia para una gráfica de este tipo es el obtener un valor de 0.9999, pero como se trata de concentraciones muy bajas, la literatura reporta que no es posible alcanzar ese valor. Lo anterior se ilustra en la gráfica 4.3.

Por lo tanto se acepta como curva representativa a la de 10 ppb, para la linealidad del sistema. También se incluyeron los valores correspondientes a la pendiente (m) y el valor de (b) para el cálculo de las concentraciones por medio de la intensidad, en caso de que se desee utilizar la fórmula  $[y = mx + b]$  para calcular concentraciones. En el caso de las lecturas realizadas en el presente trabajo, no fue necesario hacer este tipo de cálculos, ya

que el equipo reporta automáticamente la concentración en partes por billón, por medio del software que tiene implícito.

**GRÁFICA 4.3 LINEALIDAD DEL SISTEMA**

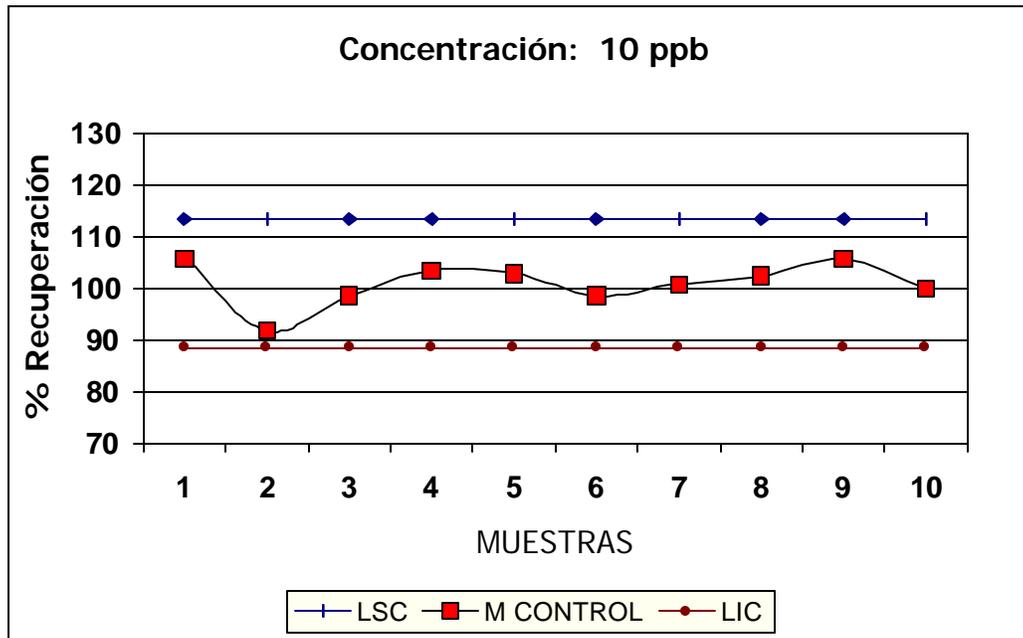
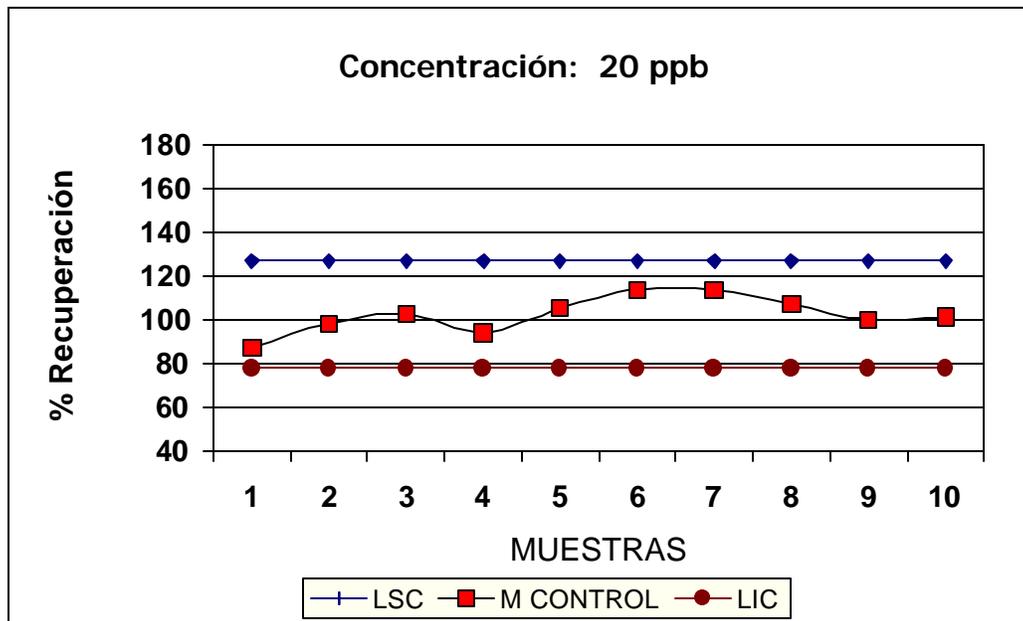


Exactitud: los resultados obtenidos reportan un porcentaje de recuperación  $\leq 2\%$  en las muestras con mercurio certificado, lo que indica que cumple con el criterio de evaluación para esta prueba. Lo anterior se observa en las gráficas 4.4 y 4.5, de acuerdo a los valores de la tabla 4.4.

**TABLA 4.4 PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN**

Concentración 10 ppb		Concentración 20 ppb	
Lectura	% Recuperación	Lectura	% Recuperación
10.58	105.80	17.47	87.35
9.18	91.75	19.66	98.30
9.85	98.54	20.57	102.85
10.34	103.40	18.80	94.00
10.29	102.90	21.06	105.30
9.86	98.57	22.78	113.90
10.07	100.70	22.72	113.60
10.23	102.30	21.39	106.95
105.7	105.70	20.00	100.00
10.00	100.00	20.25	101.25

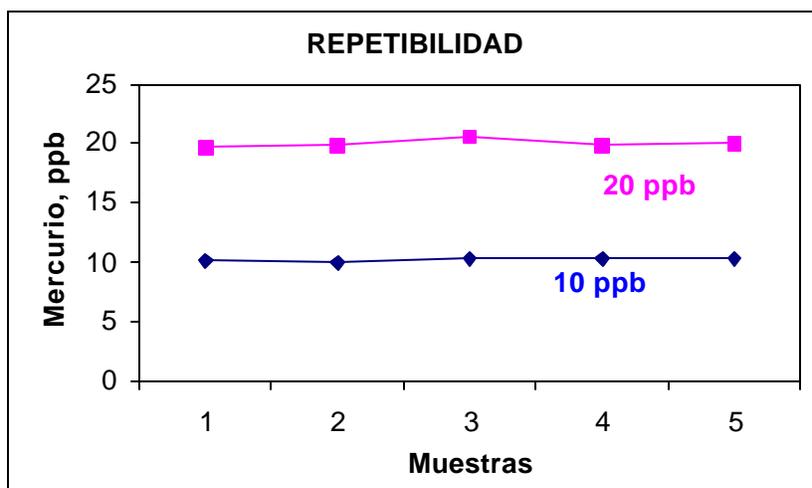
Valor Medio	100.9 % (10 ppb)	Valor Medio	102.3 % (20 ppb)
Coef. Variación	0.9%	Coef. Variación	2.3%

GRÁFICA 4.4 PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN (A)GRÁFICA 4.5 PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN (B)

LSC = Límite superior de control: +3 veces la desviación estándar

LIC = Límite inferior de control: -3 veces la desviación estándar



GRÁFICA 4.6 PRECISIÓN (A)

La prueba de reproducibilidad fue realizada también en ambas concentraciones: 10 y 20 ppb, con un total de 12 análisis como resultado de las pruebas de dos días y dos analistas, los valores obtenidos se presentan en la tabla 4.6.

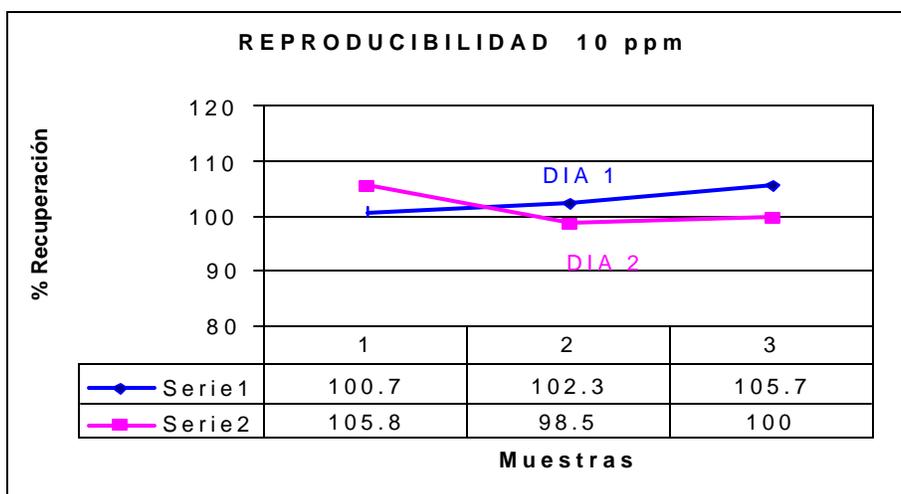
**TABLA 4.6** PRECISIÓN: REPRODUCIBILIDAD

DIA	Concentración Adicionada	Concentración Detectada	Porcentaje Recuperado	Valores Estadísticos
1	10	10.07	100.7	Media = 102.9
1	10	10.23	102.3	DIA 1: Desv. Std. = 2.08
1	10	10.57	105.7	CV = 2.02
2	10	10.58	105.8	Media = 101.4
2	10	9.85	98.5	DIA 2: Desv. Std. = 3.14
2	10	10.00	100.0	CV = 3.10
DATOS GLOBALES: Media = 102.16 Desv. Std. = 2.76 CV = 2.71 %				
1	20	19.89	99.45	Media = 100.20
1	20	20.57	102.85	DIA 1: Desv. Std. = 1.93
1	20	19.66	98.30	CV = 1.92
2	20	21.39	106.95	Media = 102.73
2	20	20.00	100.00	DIA 1: Desv. Std. = 3.02
2	20	20.25	101.25	CV = 2.94
DATOS GLOBALES: Media = 101.46 Desv. Std. = 2.83 CV = 2.79 %				

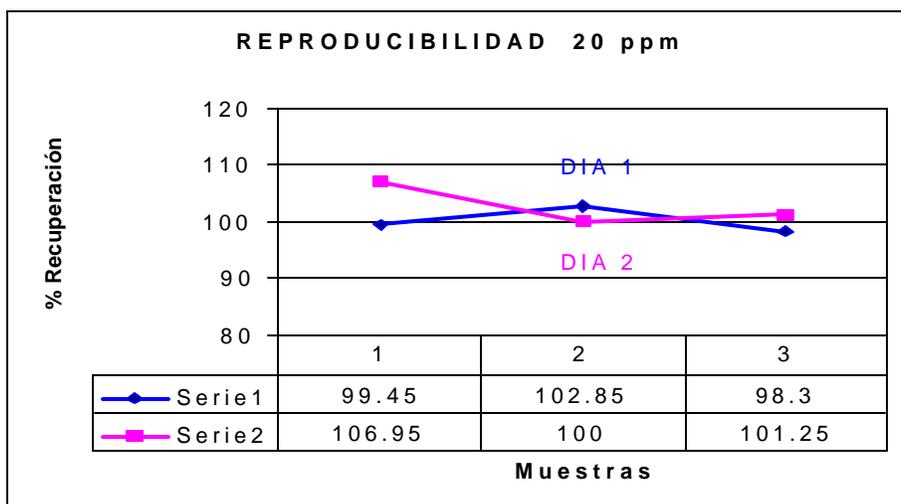
CV = coeficiente de variación

Los valores son cercanos al criterio de aceptación que es  $\leq 2$ , debido a que al trabajar con elementos trazas se presentan variaciones por la baja concentración del analito de interés. Las gráficas 4.7 y 4.8 ilustran los porcentajes de recuperación para la concentración de 10 y 20 ppb de mercurio, obtenidos para dos días de trabajo realizados por un químico, observándose valores que fluctúan de 98.5 - 105.8 % de recuperación del mercurio adicionado para la concentración de 10 ppb, mientras que para la concentración de 20 ppb se tiene un intervalo de 98.3 a 106.9% que es ligeramente mayor.

**GRÁFICA 4.7** PRECISIÓN (B)

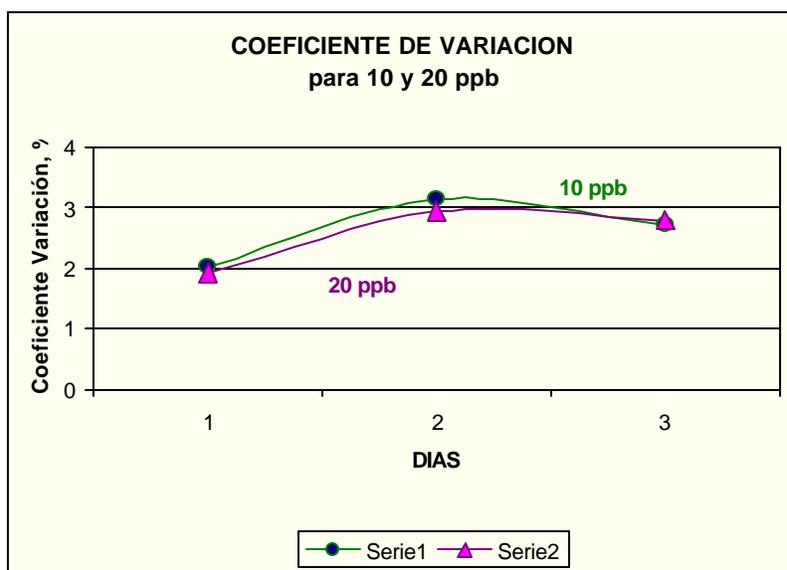


**GRÁFICA 4.8** PRECISIÓN (C)



Finalmente se generó la gráfica 4.9 sobre “Coeficientes de Variación”, que ilustra que ambas concentraciones están cerca al valor del criterio de aceptación, además de que ayuda a visualizar en cual de las dos concentraciones se obtiene un coeficiente de variación menor, lo que permite trabajar con un porcentaje de error mínimo en las determinaciones de mercurio.

**GRÁFICA 4.9** **COEFICIENTES DE VARIACIÓN**



Con los valores obtenidos en la validación del método EPA-3031 modificado, se realizó la tabla 4.7 y en ella se puede observar que se cubre con la mayoría de los parámetros evaluados, lo que indica que el método puede ser estandarizado. Para la linealidad del sistema se observa que se tuvo un valor de ( $r^2$ ) igual a 0.9958 y el recomendado es de 0.999, sin embargo como se trata de concentraciones muy bajas no es posible alcanzar ese dato. En cuanto a la exactitud, el coeficiente de variación fue de 0.9% como valor promedio de 10 lecturas y el criterio de aceptación corresponde a  $\leq 2\%$ , para la concentración de 10 ppb que fue con la que se trabajó para estandarizar el equipo, ya que para la concentración de 20 ppb, se obtuvo un coeficiente de variación de 2.3% que supera al valor establecido para ese parámetro.

**TABLA 4.9** PARÁMETROS DE VALIDACIÓN

Parámetro evaluado	Resultado	Criterio de Aceptación
Especificidad	Espectrom.emisión de plasma	A criterio del analista
Selectividad	Digestión ácida de mercurio	A criterio del analista
Linealidad del sistema ( $r^2$ )	0.9958	0.9999
Estabilidad	No aplica a este analito	No aplica
Exactitud: Coef. Variac.	0.9 % (10 ppb)	$\leq 2$ %
	2.35 % (20 ppb)	$\leq 2$ %
Repetibilidad: Coef. Variac.	1.72 % (10 ppb)	1.5 %
	1.71 % (20 ppb)	1.5 %
Reproducibilidad: Coef. Variac.	2.71%	$\leq 2$ %
	2.94%	$\leq 2$ %
Límite de detección	2 ppb	2 ppb

### IV.3 APLICACIÓN DEL MÉTODO EN CENIZAS

La tabla 4.7 presenta los intervalos para los resultados obtenidos en cuanto a la detección de mercurio en muestras de cenizas y los cálculos correspondientes realizados.

**TABLA 4.7** INTERVALOS DE MERCURIO EN CENIZAS Y CÁLCULOS ESTADÍSTICOS

Clave de la Muestra	Serie	Número de muestras	Valor Mínimo ppb	Valor Máximo ppb	Valor Promedio ppb	Desviación Estándar
UAM-F	1	4	47	96	66	18.9
UAM-F	2	8	811	2785	1621	627.8
RMS-V	1	5	19	687	301	289.8
RSM-V	2	5	176	377	285	74.4
RSM-F	3	5	214	617	323	149.0
PQ-F	1	5	14	110	80	35.6
PQ-F	2	5	129	300	203	59.4
PTAR-F	1	5	<2	130	55	53.7
RBI-F	1	4	262	525	431	102.6
RBI-F	2	4	171	428	361	115.4
C-T	1	5	160	293	201	51.8
C-T	2	4	316	333	325	6.8
T-F	1	5	60	212	125	56.0
T-F	2	4	341	1590	690	601.7
T-V	1	5	<2	168	43	64.2
T-V	2	5	192	399	277	74.5
TOTAL	16	78				

UAM-F: cenizas del incinerador de residuos sólidos municipales de la UAM-A (fondo)

RSM-V y RSM-F: cenizas de un incinerador de residuos sólidos municipales (volantes y fondo)

PQ-F: cenizas de un incinerador de la industria petroquímica (fondo)

PTAR-F: cenizas de un incinerador de lodos de una planta tratadora de agua residual (fondo)  
RBI-F: cenizas de un incinerador de residuos biológico infecciosos  
T-F Y T-V: cenizas de un sistema de combustión de una planta termoeléctrica  
C-F: carbón utilizado como materia prima del sistema de combustión de una planta termoeléctrica.

Como se puede observar, la muestra de la UAM-A presenta una apreciable diferencia entre los valores promedio de la serie 1 y 2, siendo de 66 y 1621 ppb de mercurio respectivamente, siendo más elevados los de la segunda serie. Al hacerse una investigación para determinar la causa de estos altos niveles de mercurio, se encontró que entre los residuos de la segunda serie había baterías conteniendo este elemento. Estos resultados muestran la importancia que tiene la separación de residuos peligrosos, previamente al proceso de incineración.

Las muestras de cenizas volantes procedentes del incinerador de residuos sólidos municipales, reportan valores promedio de 301 y 285 ppb de mercurio y desviación estándar de 289.8 y 74.4 para las series 1 y 2 respectivamente. Las cenizas de fondo reportan un valor promedio de 323 ppb de mercurio y desviación estándar de 149, lo que indica que los resultados para las tres series son uniformes en cuanto a valor promedio, aunque las desviaciones estándar son diferentes para las 3 series.

Las cenizas de la industria petroquímica reportaron valores promedios diferentes para las series 1 y 2, con valores promedio de 80 y 203 ppb de mercurio y desviaciones estándar de 35.6 y 59.4 respectivamente.

Las muestras procedentes de la incineración de lodos de la planta tratadora de agua residual, son las de menor contenido de mercurio, ya que reportan un valor promedio de 55 ppb y desviación estándar de 53.7.

En cuanto a los valores obtenidos para las cenizas de residuos biológico infecciosos, las dos series tienen resultados similares con valores promedios de 431 y 361 ppb de mercurio, reportando desviaciones estándar de 102.6 y 115.4. Estas muestras tienen concentraciones mayores de mercurio, por que no hay separación previa de los objetos metálicos, termómetros e instrumentos para medir presión, lo que implica que sean incinerados con el resto del material biológico infecciosos.

Finalmente, las cenizas de fondo provenientes de la planta termoeléctrica tienen valores promedio de 125 y 690 ppb de mercurio para las series 1 y 2 y desviación estándar de 56 y 601.7 respectivamente. Cabe mencionar que en la serie 2 hubo una muestra con valor extremo de 9045 ppb, el cual se eliminó para realizar los cálculos de promedio y desviación estándar. Referente a las cenizas volantes, los valores promedio fueron de 43 y 277 ppb de mercurio para las series 1 y 2, con desviación estándar de 64.2 y 74.5, indicando que los valores son más uniformes en estas últimas. Las muestras de carbón tiene valores promedio de 201 y 325 ppb de mercurio para las series 1 y 2, con desviación estándar de 51.8 y 6.8 respectivamente.

Cabe mencionar que fue necesario deshidratar durante 2 horas a 60°C algunas muestras de cenizas que se obtuvieron húmedas, para realizar todas las determinaciones en base seca. Por lo tanto se incluyen los valores de humedad obtenidos para aquellas que proceden de la industria termoeléctrica, así como la de carbón que se utiliza como materia prima. Se presenta la tabla 4.8 con lo resultados correspondientes.

**TABLA 4.8 HUMEDAD EN CENIZAS Y CARBÓN**

Muestra	Humedad, %
Cenizas Volátiles de Termoeléctrica	15.62
Cenizas de Fondo de Termoeléctrica	22.92
Carbón de Termoeléctrica	6.71

Además de los valores sobre los intervalos de mercurio para cada serie de muestras de cenizas, se realizó la tabla 4.9 que contiene todos los resultados y con éstos se generaron las gráficas siguientes:

- ✓ Gráfica 3.10 para las muestras de la UAM,
- ✓ Gráfica 3.11 para las muestras de residuos sólidos municipales
- ✓ Gráfica 3.12 para las muestras de petroquímica
- ✓ Gráfica 3.13 para las muestras de lodos de planta tratadora de aguas residuales
- ✓ Gráfica 3.14 para las muestras de residuos biológico infecciosos
- ✓ Gráfica 3.15 para las muestras de carbón
- ✓ Gráfica 3.16 para las muestras de termoeléctrica (fondo)
- ✓ Gráfica 3.17 para las muestras de termoeléctrica (volantes).

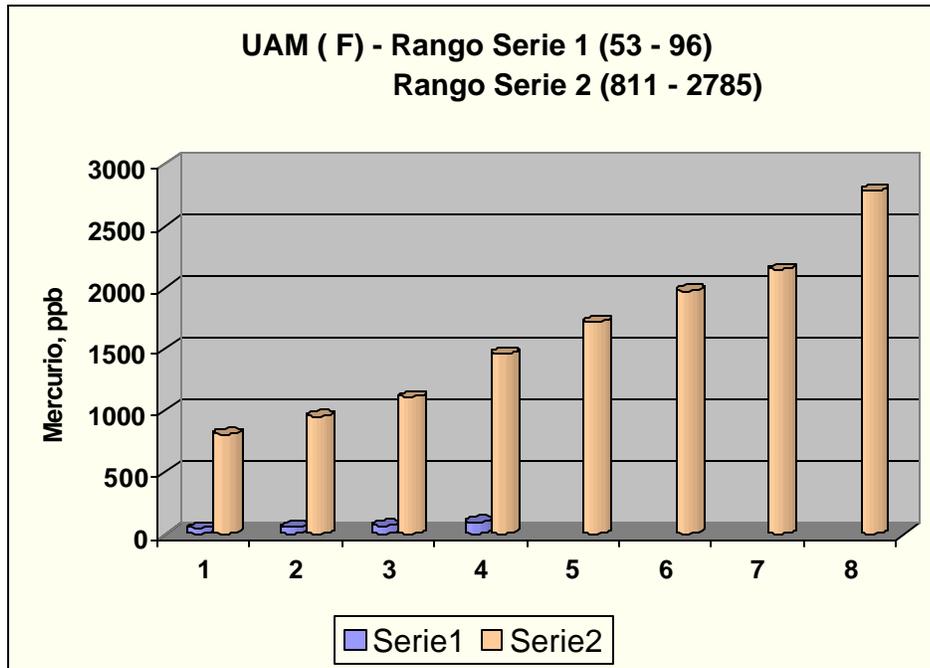
**TABLA 4.9****VALORES DE MERCURIO EN CENIZAS**

Procedencia		RESULTADOS, ppb Hg							
Centro	Serie								
UAM (F)	1	47	53	68	96				
"	2	811	953	1112	1462	1723	1975	2147	2785
RSM (V)	1	19	56	125	618	687			
"	2	176	221	324	327	377			
RSM (F)	3	214	227	266	292	617			
PQ (F)	1	14	72	94	109	110			
"	2	129	181	186	250	300			
PTAR (F)	1	<2	9	27	109	130			
RBI (F)	1	262	441	499	525				
"	2	171	375	428	473				
CARBON	1	160	164	165	225	293			
"	2	316	323	327	333				
T (F)	1	60	71	127	154	212			
"	2	341	382	445	1590				
T (V)	1	<2	<2	<2	40	168			
"	2	192	205	286	301	399			

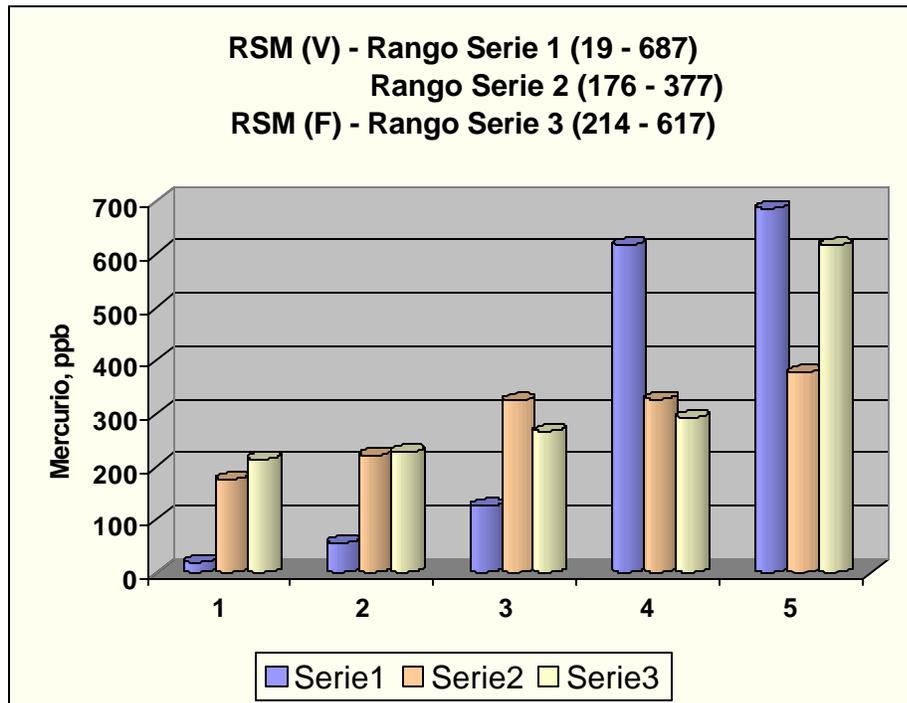
UAM-F: cenizas del incinerador de residuos sólidos municipales de la UAM-A (fondo)  
RSM-V y RSM-F: cenizas de un incinerador de residuos sólidos municipales (volantes y fondo)  
PQ-F: cenizas de un incinerador de la industria petroquímica (fondo)  
PTAR-F: cenizas de un incinerador de lodos de una planta tratadora de agua residual (fondo)  
RBI-F: cenizas de un incinerador de residuos biológico infecciosos  
T-F Y T-V: cenizas de un sistema de combustión de una planta termoeléctrica  
C-F: carbón utilizado como materia prima del sistema de combustión de una planta termoeléctrica.

Los valores se agruparon en orden ascendiente para que al realizar las gráficas de cada serie se pudiera observar la tendencia que sigue cada grupo de datos e ilustran la similitud o diferencia en las cenizas analizadas para cada centro de trabajo a diferente tiempo.

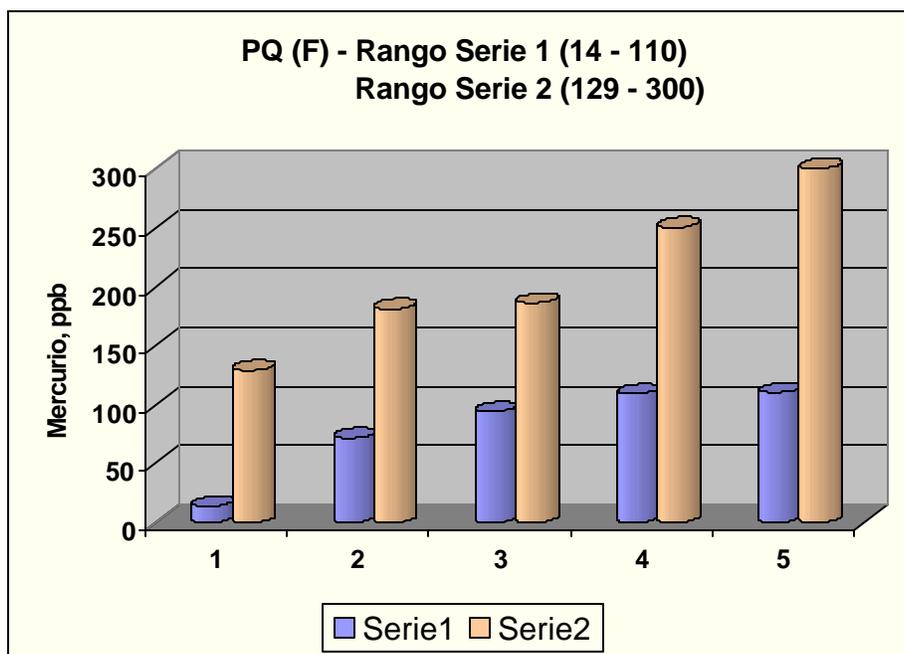
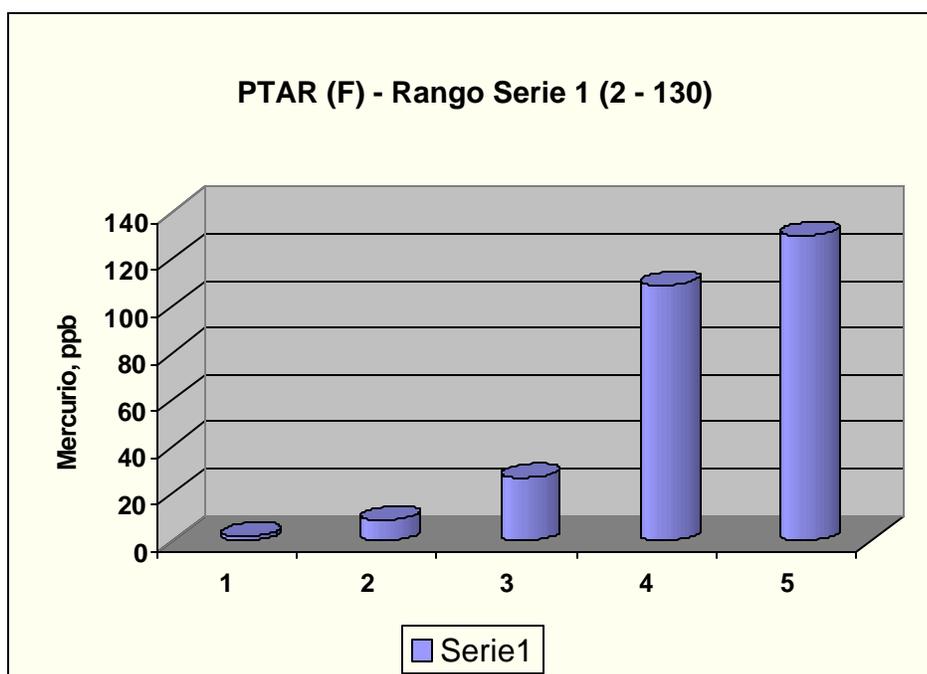
**GRÁFICA 4.10**      **MERCURIO EN MUESTRAS DE LA UAM**



**GRÁFICA 4.11**      **MERCURIO EN MUESTRAS DE RESIDUOS**  
**SÓLIDOS MUNICIPALES**

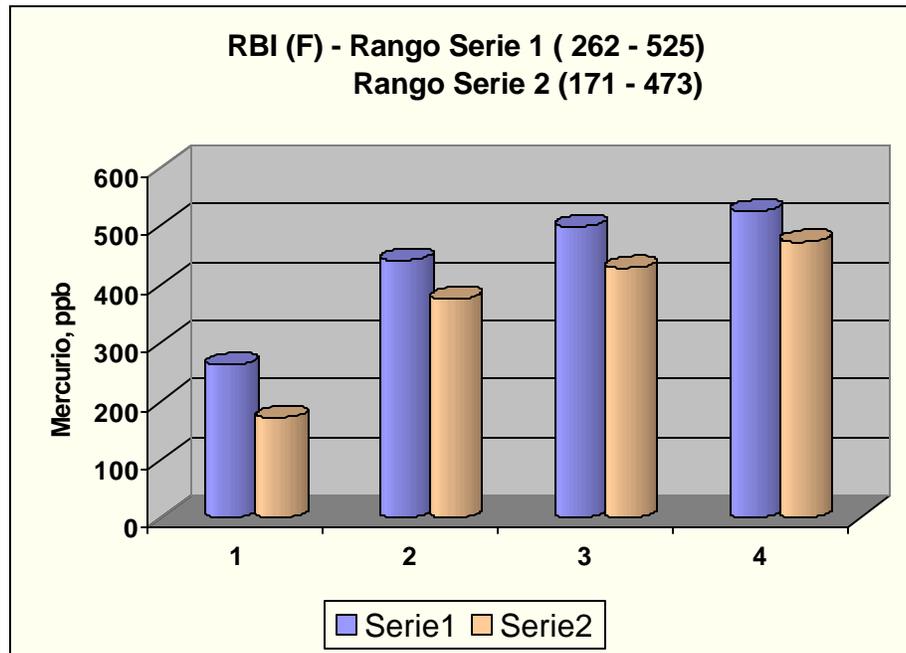


GRÁFICA 4.12

**MERCURIO EN MUESTRAS  
DE PETROQUÍMICA****GRÁFICA 4.13 MERCURIO EN MUESTRAS DE LODOS  
DE PLANTAS TRATADORAS DE AGUAS RESIDUALES**

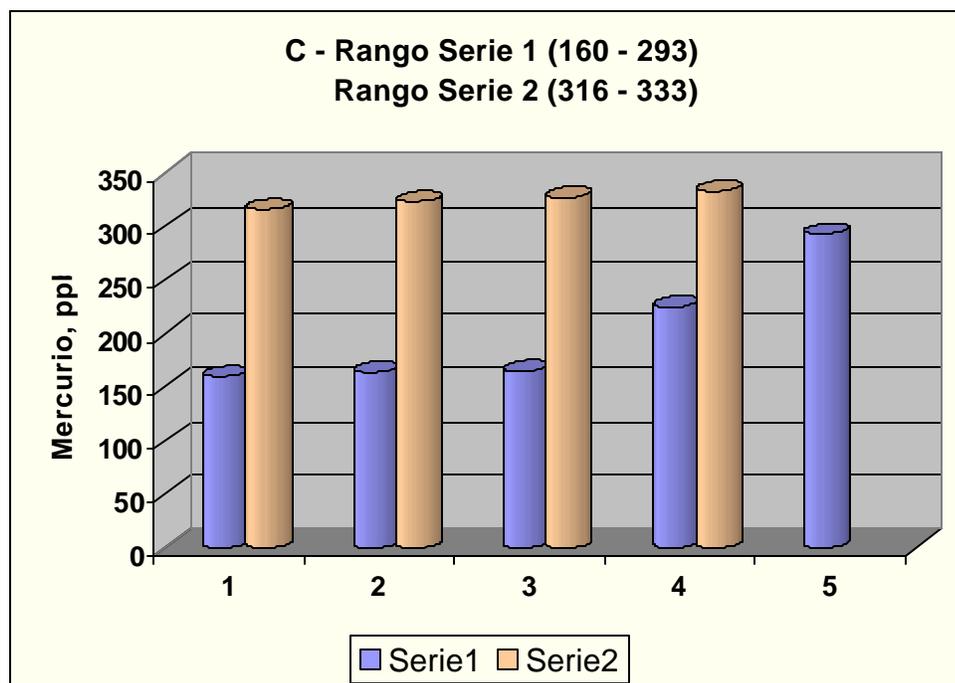
GRÁFICA 4.14

**MERCURIO EN MUESTRAS DE RESIDUOS  
BIOLÓGICO INFECCIOSOS**

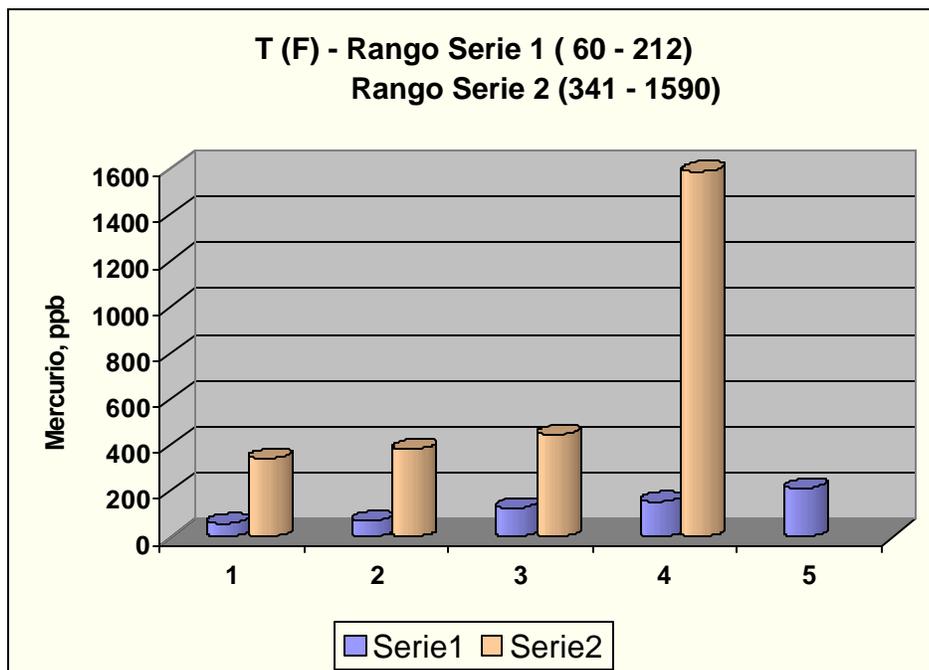


GRÁFICA 4.15

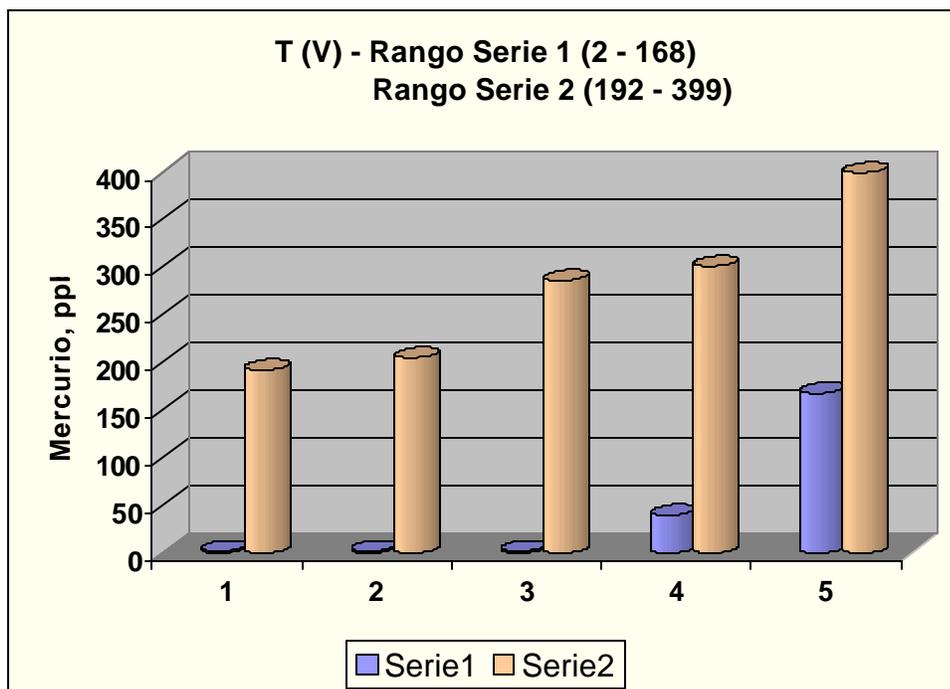
**MERCURIO EN MUESTRAS DE CARBÓN  
PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA  
TERMOELÉCTRICA**



**GRÁFICA 4.16**      **MERCURIO EN MUESTRAS DE**  
**TERMOELÉCTRICA (FONDO)**



**GRÁFICA 4.17**      **MERCURIO EN MUESTRAS DE**  
**TERMOELÉCTRICA (VOLANTES)**



### III.2.4 CLASIFICACIÓN DE CENIZAS

A continuación se presenta la tabla 4.10 conteniendo los resultados de mercurio detectado en las muestras a partir de la prueba de extracción de compuestos tóxicos (PECT).

**TABLA 4.10 VALORES DE MERCURIO EN LIXIVIADOS**

Muestra	Hg, ppb	Hg, ppm
Incinerador UMA-A (fondo)	1.3	0.0013
Incinerador Residuos Biológico Infecciosos (fondo)	108.4	0.1084
Incinerador de Petroquímica (fondo)	<2	<0.002
Incinerador Residuos sólidos municipales (fondo)	<2	<0.002
Incinerador de lodos planta tratadora de agua residual (fondo)	<2	<0.002
Combustión de planta termoeléctrica (fondo)	31	0.031
Combustión de planta termoeléctrica (volantes)	12.6	0.0126
Valor especificado en la NOM-053-ECOL-1993	200	0.2

Como se observa en la tabla, ninguno de los extractos rebasa la norma en cuanto a contenido de mercurio, el valor más alto corresponde a las cenizas de residuos biológico infecciosos y tres muestras presentaron valores menores al límite mínimo de detección para este método (<2ppb) y por lo tanto no se consideran residuos peligrosos.

Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, el mercurio se considera un elemento tóxico a la salud y al ambiente, por lo que el hecho de disponer inadecuadamente de las cenizas, propiciará que haya transporte de los mismos por el viento, contaminado así suelos y cuerpos acuáticos superficiales y finalmente llegará hasta los humanos.

Por lo tanto es conveniente que las autoridades revisen minuciosamente la normatividad con respecto a la disposición final o tratamiento de estos residuos, ya que generalmente son desechados de forma clandestina a cielo abierto, dejando a la intemperie estas cenizas, con lo que se está propiciando un foco de contaminación al ambiente.

## **IV.5 SUGERENCIAS PARA LA DISPOSICIÓN FINAL DE ESTOS RESIDUOS**

Con base a los resultados anteriores y considerando la normatividad respectiva, se observó que a pesar de que la prueba de extracción de compuestos tóxicos no permite que sean catalogados como residuos peligrosos, se considera que es importante darles un tratamiento o disponer de ellos como si lo fueran, ya que el contenido de mercurio detectado, presenta valores elevados para algunas muestras y por lo tanto el criterio a seguir será de acuerdo al contenido de mercurio para cada caso. Dentro de las propuestas interesantes, mencionamos a continuación las opciones para el tratamiento o disposición o final.

### **❖ MINIMIZACIÓN DE RESIDUOS**

Una de las principales metas es la minimización de residuos, que como ya se mencionó anteriormente, es una oportunidad para evitar sanciones y costos debido a la restauración que ocasiona una disposición inadecuada. Para ello es necesario implantar programas para evitar la generación y continuar aplicando los incentivos, tanto a aquellas empresas que invierten en la creación de la infraestructura para el manejo de residuos peligrosos, como en el ajuste en el pago de derechos. Este lineamiento aplica para todos los casos, pero como las cenizas son un subproducto de un tratamiento previo, es difícil evitar su generación como tal, a este respecto es importante evitar propiciar la separación previa de los componentes que lo contengan, como es el caso de las pilas en los residuos sólidos municipales, o los termómetros y esfigomanómetros de los residuos hospitalarios y universitarios.

### **❖ RECICLAJE**

Para el caso de las cenizas procedentes de los sistemas de combustión e incineración, debido al bajo contenido de mercurio (ppb) no es conveniente el reciclado, ya que sería necesario tratar toneladas del mismo para obtener una mínima cantidad de este elemento, lo que haría incosteable este tratamiento.

### **❖ TRATAMIENTOS**

La literatura menciona un tratamiento químico que consiste en adicionar ácido clorhídrico para disolver todos los óxidos, hidróxidos, carbonatos y sulfatos de los metales pesados presentes en las cenizas y que son precipitados posteriormente, lo que permite recuperar los metales presentes en las cenizas. Como se comentó previamente, el contenido de mercurio presente no justifica un tratamiento químico de este tipo.

Con respecto a la incineración, tampoco es conveniente ya que estos residuos proceden de este tipo de sistemas y en el proceso no se elimina totalmente el mercurio, ya que es fijado en el carbón de las cenizas.

En la sección del "Estado del Arte", se comentaron algunos tratamientos para este tipo de residuos, de los cuales se considera interesante el "sinterizado de cenizas". Este proceso permite utilizar al residuo tratado como materia prima en la industria de la construcción, lo que evitaría enviarlos al confinamiento controlado. Por otra parte el hecho de que las cenizas se sometan al proceso de fusión, impide que haya posterior lixiviación de los metales, puesto que hay fijación de los mismos y destrucción de los compuestos orgánicos. Las cenizas sufren cambios físicos y químicos por la concentración de los metales pesados que son incorporados a los óxidos o silicatos de la matriz. Este procedimiento es interesante para ser aplicado a las cenizas que contienen mayor cantidad de mercurio, que son aquellas procedentes del incinerado de residuos sólidos municipales de la UAM-A que presentaron un valor máximo de 2785 ppb de mercurio, así como las muestras de la termoeléctrica de fondo, con un valor máximo de 1590 unidades.

También se tiene la opción del proceso de desmercurización, que es un proceso basado en de oxidación térmica que convierte a los materiales contaminados con mercurio en productos reciclables y los compuestos orgánicos como bifenilos policlorados, dioxinas e hidrocarburos aromáticos y alifáticos, son destruidos completamente en la cámara de post-combustión. Este proceso ha sido aplicado en baterías, lodos, electrodos, lámparas y tubos fluorescentes, donde el mercurio se volatiliza y se condensa para ser recuperado. Tampoco es recomendable este procedimiento para las cenizas que contienen mercurio, ya que inicialmente fueron sometidas a un proceso térmico y si no fue liberado en esta etapa, es difícil que suceda con un procedimiento similar.

Otra opción es el método que utiliza un filtro con carbón activado después de los dispositivos convencionales para el control de la contaminación en un incinerador, con porcentajes de remoción de mercurio del orden de 80-90% cuando es alta. Esta aplicación del proceso, sería previa a la formación del residuo, ya que tendría como finalidad el disminuir la cantidad de mercurio adsorbido por las cenizas, es decir que es una solución para la disminución de las emisiones en la fuente. Este método, tampoco es conveniente, ya que la propiedad de adsorción del carbón de las propias cenizas, es lo que originó que el mercurio se quedara depositado en las mismas durante el proceso térmico.

### ❖ **CONFINAMIENTO**

Finalmente, en caso de que no realizar ninguna de las actividades anteriores, es conveniente llevar a cabo el "confinamiento controlado", siempre y cuando se cumpla con la normatividad establecida para este tipo de sistemas, como la selección del sitio, diseño, construcción y operación del mismo, así como la restauración y cuidado posterior al cierre.

Dentro de los tratamientos mencionados: fisicoquímico, químico, térmico y confinamiento, se sugiere la etapa final de confinamiento controlado, pues un tratamiento químico o fisicoquímico sería muy costoso con la finalidad de recuperar o inactivar el mercurio y como ya se mencionó las cantidades presentes no lo justifican. Sin embargo, considerando los resultados obtenidos, algunas cenizas podrían ser depositadas en un relleno sanitario, como es el caso de las muestras procedentes del incinerado de lodos de una planta de tratamiento de aguas residuales, ya que el contenido es muy bajo pues tiene un valor promedio de 55 ppb de mercurio, mientras que aquellas que tienen valores más altos como son las de la UAM-A (fondo), termoeléctrica (fondo) y de manera especial las de residuos biológico infecciosos, que aunque no tienen valores muy elevados se consideran residuos peligrosos por la normatividad mexicana. Con respecto a las muestras con valores medios, como las de petroquímica o residuos sólidos municipales, se tratarían o se enviarían a confinamiento controlado, considerando el volumen y monitoreo continuo para tomar una decisión al respecto.

## V. CONCLUSIONES

- Con respecto al método analítico para detectar mercurio en cenizas, mediante la revisión bibliográfica se determinó que en México no hay estudios sobre la cuantificación de mercurio en residuos sólidos y específicamente para determinar mercurio en cenizas.
- Asimismo, no se encontró un método validado para tal fin y tampoco se encontraron estudios en otros países sobre análisis de este elemento en cenizas.
- Se estableció el método analítico para detectar mercurio en cenizas provenientes de procesos de combustión e incineración, tomando como base métodos estandarizados para la determinación de mercurio en residuos sólidos, los cuales fueron adaptados y modificados para esta matriz, con lo que se demostró que los métodos de digestión en placa de calentamiento y horno de microondas son equivalentes, siempre y cuando se tomen las precauciones necesarias para evitar la evaporación del mercurio elemental al utilizar el método convencional de placa. Dicho método es una modificación al EPA-3031, la cual consisten en variar la cantidad de reactivos adicionados y la decoloración final de la muestra por medio de una subsecuente digestión, cuando sea necesario.
- Una vez establecido el método analítico, se llevó a cabo el procedimiento de validación, demostrándose que la técnica propuesta tiene las características necesarias para ser un método estandarizado.
- En cuanto a la experimentación para analizar mercurio en cenizas con el método establecido, se definió que éste cumple con los requerimientos necesarios, por lo que fue aplicado para el análisis de 80 muestras procedentes de sistemas de combustión e incineración.
- Los resultados correspondientes a las muestras de cenizas provenientes de sistemas de incineración, indican que las muestras de residuos sólidos municipales reportaron valores que van de 19 a 687 ppb de mercurio, con valor promedio de 303 ppb. Algunas muestras de residuos sólidos municipales de la UAM-A, presentaron valores de mercurio muy altos, que van de 53 a 2785 ppb de mercurio, con valor promedio de

843 ppb, debido a que los residuos sólidos conteniendo mercurio como baterías e instrumentos de laboratorio de desecho, no son separados previamente a la incineración. Las cenizas de petroquímica tienen valores de 14 a 300 ppb de mercurio, con valor promedio de 144 ppb considerando a las dos series, mientras que las cenizas procedentes de residuos biológico-infecciosos, tienen valores de 171 a 525 ppb de mercurio, con valor promedio de 396 ppb. En este caso es debido también a que no hay separación de los residuos sólidos metálicos como termómetros y medidores de presión que aportan mercurio. Finalmente, las muestras de lodos incinerados obtenidos en la planta tratadora de aguas residuales, son las de menor contenido de mercurio y van de <2.0 a 130 ppb de mercurio, con un valor promedio de 55 ppb.

- Las muestras procedentes de los sistemas de combustión de plantas termoeléctricas presentan un contenido de mercurio en el rango de 60 a 1590 ppb de mercurio para cenizas de fondo y de <2 a 399 ppb para las cenizas volantes, cuyos valores promedio son de 376 ppb y 160 ppb respectivamente, considerando a las dos series. Con respecto a la muestra de carbón que se utiliza como materia prima, los valores reportados van de 160 a 333 ppb de mercurio, con valor promedio de 256 ppb considerando a las dos series.
- Con relación a la prueba de lixiviados que permite definir si los residuos son peligrosos o no, ninguna de las muestras evaluadas reportó valores superiores a la norma (0.2 mg/litro), ya que únicamente la ceniza procedente de residuos biológico infecciosos tuvo un valor de 0.108 mg/litro, concluyendo que no se catalogan como residuos peligrosos.
- A la fecha únicamente se consideran como residuos peligrosos, las cenizas procedentes de los residuos biológico infecciosos, lo que debería aplicar a las demás cenizas evaluadas, ya que no son dispuestas de manera apropiada por que no se consideran dentro de este rubro. Al ser colocadas a la intemperie, ocasionan que el viento las transporte hacia cuerpos acuáticos superficiales y por el proceso de lixiviación, ocasionan la contaminación con mercurio de los mantos acuíferos subterráneos provocando daño a la salud y al medio ambiente, por lo que sería importante que las autoridades consideraran modificar la reglamentación y definir

como residuos peligrosos a aquellos que contengan mercurio en forma elemental o como cualquiera de sus compuestos.

- Considerando los resultados obtenidos, como mínimo las cenizas deben ser depositadas en un relleno sanitario, como es el caso de las muestras procedentes del incinerado de lodos de una planta de tratamiento de aguas residuales, ya que el contenido es muy bajo pues tiene un valor promedio de 55 ppb de mercurio. Aquellas que tienen valores más altos como son las de la UAM-A (fondo), termoeléctrica (fondo) y de manera especial las de residuos biológico infecciosos, deben ser sometidas a un tratamiento y en caso extremo a un confinamiento controlado considerando que es muy costoso. Con respecto a las muestras con valores medios, como las de petroquímica o residuos sólidos municipales, un tratamiento físico o químico también sería costoso, por lo que habría que considerar el volumen y realizar un monitoreo continuo para tomar una decisión.

## VI. REFERENCIAS

- Air & Waste Management Association. (2001)  
*"94<sup>th</sup> Annual Conference & Exhibition"*  
Orlando Florida, June 24-28.
  
- Albert, L. A. (1990)  
*"Curso Básico de Toxicología Ambiental"*.  
Organización Mundial de la Salud. Editorial Limusa. Capítulo 8 (123-144)
  
- Andujar, P. J. M., Jiménez, A., (1995)  
*"Method for Decontaminating Incinerator Ashes for Oxides Used in Building Materials"*  
World Intellectual Property Organization. ES 95-9500629 30 Mar 1995.
  
- Arriola, H., Longoria, L., Quintero, A., Guzmán, D. (2000)  
*"INAA of Trace Elements in Colorectal Cancer Patients"*  
Biol. Trace Elem. Res. 71-72 (563-568)  
Facultad de Química, UNAM. 2000.
  
- Berman, E. (1980)  
*"Toxic Metals and Their Analysis"*.  
Cook County Hospital. Chicago, Illinois.  
Heyden & Son Ltd. Chapter 18 (149-159)
  
- Bettinelli, M., Baroni, V. and Pastorelli, N. (1987)  
*"Analysis of Coal Fly Ash and Environmental Materials by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry: Comparison of Different Decomposition Procedures"*  
Journal of Analytical Atomic Spectrometry. August 1987. Vol. 2. (485-489)
  
- Brown, R., Gray, D. J. and Tye, D. (1995)  
*"Hydride Generation ICP-MS (HG-ICP-MS) for Ultra Low Level Determination of Mercury in Biota"*.  
Water, Air and Soil Pollution Vol. 80 (1237-1245)
  
- Brown, T. D, Smith, D. N., Hargis, R. A. and O'Dowd, W. J. (1999)

*"Mercury Measurement and Its Control: What We Know, Have Learned and Need to Further to Investigate".*

Federal Energy Technology Center, U. S. Department of Energy.

Pittsburgh, Penn. (628-640)

- Bucio L., García C., Souza V., Hernández E., González C., Betancourt M., Gutiérrez-Ruiz M. C. (1999)

*"Uptake, Cellular Distribution and DNA Damage Produced by Mercuric Chloride in Human Fetal Hepatic Cell Line"*

Mutat. Res. Vol. 423, No. 1 y 2 (65-79)

Laboratorio de Fisiología Celular. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.
- Chambers, A. Knecht, M., Soelberg, N. and Eaton, D., Roberts, D., and Broderick, T. (1995)

*"Mercury Emissions Control Technologies for Mixed Waste Thermal Treatment".*

United States Department of Energy. (197-204)
- Chock, M. and Stowe, L. (2000)

*"P2000: Mercury Reduction in Wastewater at the University of Michigan School of Dentistry".*

Department of Occupational Safety and Environmental Health.

University of Michigan. 98-TPA.09P. (1-2)
- Clevenger, W. L., Smith, B. W. and Wineforder, J. D. (1997)

*"Trace Determination of Mercury: A Review".*

Critical Reviews in Analytical Chemistry. Vol. 27 (1), (1-26)
- Constantinou, E., Gerath, M., Mitchell, D. Seigneur, C. and Levin, L. (1995)

*"Mercury from Power Plants: A Probabilistic Approach to the Evaluation of Potential Health Risks".*

Water, Air and Soil Pollution Vol. 80 (1129-1138)
- Davis, M. L. & Cornwell, D. A. (1991)

*"Environmental Engineering"*.

Mc Graw Hill International Editions. Second Edition. Capítulo 9 (645-722)

- Dunn, J. E., Sallie, R., Gibson, L. V., Peeler, J. W., Kinner, L. L. and Shigehara, R. T. (1997)

*"Evaluation of Candidate Multi-metals Emissions Monitoring Systems at the Doe Oak Ridge TSCA Incinerator"*.

United States Department of Energy (TSCA). (87-93)
- Espitia, A. y García, S. B. (1998)

*"Emissions of Mercury from Experiences on Incineration of Medical Wastes in México"*.

UAM-AZC y Laboratorios ONSITE.

Science Experts Workshop of Mercury. (1-7)
- Ford T., Ika R. E., Shine, J., Lind, O., Davalos, L. (2000)

*"Trace Metal Concentrations in "Chirostoma sp." From Lake Chapala, Mexico: Elevated Concentrations of Mercury and Public Health Implications"*

J. Environ. Sci. Health. Part A: Toxic/Hazard Subst. Environ. Eng. Vol. A35-3 (313-325).
- Fthenakis, V. M., Lipfert, F. W., Moskowitz, P. D. and Saroff, L. (1995)

*"An Assessment of Mercury Emissions and Health Risks from a Coal Fired Power Plant"*.

Journal of Hazardous Materials, Vol. 44, (267-283)
- Gilman, L. B., Leblanc, G. N. and Revesz. (1997)

*"Preparation of Environmental Samples for Metals Analysis Using Microwave Digestion"*

Air and Waste Management Association. 90<sup>th</sup> Annual Meeting and Exhibition.

June 1997, Toronto, Ontario, Canada. Doc. RD-22 (1-15)
- Haber A. y Runyon R. R. (1986)

*"Estadística General"*.

Addison-Wesley Iberoamericana. (88-184)
- Hernández-Pando R., Pedraza-Chaverri J., Orozco-Estevez H., Silva-Serna P., Moreno I., Rondan-Zarate A., Elinos M., Correa-Rotter R., Larriva-Sahd J. (1997)

*"Histological and Subcellular Distribution of 65 and 70 kd Heat Shock Proteins in Experimental Nephrotoxic Injury"*

Department of Pathology. Instituto Nacional de la Nutrición "Salvador Zubirán". México. Exp. Toxicol. Pathol. Vol. 47, No. 6 (501-508).

- Heslop, R. B. and Robinson, P. L. (1967)  
*"Inorganic Chemistry"*  
Elsevier Publishing Co. (230-235)
  
- Hewlett Packard (1998)  
*"Taller de Validación de Métodos Analíticos"*.
  
- Holmes, G., Ramnarine, B. S. and Theodore, L. 1993  
*"Handbook of Environmental Management and Technology"*.  
John Willey & Sons. Chapters 15, 16, 17 (251-302)
  
- Instituto Nacional de Ecología. (1996)  
Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca.  
*"Programa para la Minimización y Manejo Integral de Residuos Industriales Peligrosos en México"*  
Dirección General de Residuos, Materiales y Riesgo. (75-154)
  
- Instituto Nacional de Ecología. (1999)  
Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca.  
*"Promoción de la Minimización y Manejo Integral de los Residuos Peligrosos"*.  
Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas (4-96)
  
- Instituto Nacional de Ecología, (2000-A)  
Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca.  
*"Diagnóstico de Mercurio en México"*  
Borrador, Junio 2000. (1-30)
  
- Instituto Nacional de Ecología, (2000-B)  
Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales.

*"Lo que Usted Debe Saber Sobre el Mercurio y su Situación en América del Norte".*

Folio WEB0101054. (1-10)

- Instituto Nacional de Ecología, (2000-C)  
 Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca.  
*"Plan de Acción Regional de América del Norte Sobre Mercurio"*  
 Borrador, (1-26)
- Instituto Nacional de Ecología, (2000-D)  
 Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca.  
*"Evolución de la Política Nacional de Materiales Peligrosos, Residuos y Actividades Altamente Riesgosas. Logros y Retos Sustentables 1995-2000".*
- Instituto Nacional de Ecología (2001)  
 Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales.  
*Normas Mexicanas consultadas en la Pagina Web:*  
*NOM-052-ECOL-1993. Residuos Peligrosos.* (1-6)  
*NOM-053-ECOL-1993. Prueba de Extracción de Constituyentes Tóxicos* (1-19)  
*NOM-054-ECOL-1993. Incompatibilidad entre Residuos Peligrosos* (1-5)  
*NOM-055-ECOL-1993. Sitios de Confinamiento de Residuos Peligrosos* (1-6)  
*NOM-056-ECOL-1993. Diseño y Construcción de obras de Confinamiento Controlado de Residuos Peligrosos* (1-10)  
*NOM-057-ECOL-1993. Operación de Celdas de un Confinamiento Controlado* (1-9)  
*NOM-087-ECOL-1983. Residuos Biológico-Infeciosos.* (1-12)  
*PROY-NOM-098-ECOL-2000. Incineración de Residuos, Especificaciones de Operación y Límites de Emisión de Contaminantes.* (1-48)  
*NOM-001-ECOL-1996. Límites Permisibles de Contaminantes en Descargas de Aguas Residuales en Aguas y Bienes Nacionales.* (1-14)
- Jackson, T. A. (1998)  
*"Mercury in Aquatic Ecosystems".*  
 Chapman & Hall. London. Chapter 4 (154-203)
- Jolly, W. L. 1991

*"Modern Inorganic Chemistry"*

Mc Graw Hill, 2<sup>nd</sup>. Edition. Chapter 7 (189-200)

- Kohli, R. and Schaub, M. (1998)  
*"Recent Applications of the Flexible Universal Demercurization Process Unidemp"*.  
RK Associates, USA and CT Environment Ltd, Switzerland (371-374)
- Kot, F. S., Gree-Ruiz, C., Paez-Osuna, F., Shumilin, E., Rodriguez-Meza, D. (1999)  
*"Distribution of Mercury in Sediments from La Paz Lagoon, Peninsula de Baja California, México"*  
Environ. Contam. Toxicol. Vol. 31, No. 1 (45-51)
- Laudal, D. L., Heidt, M. K., Galbreath, K. C., Nott, B. R. and Brown, T. D. (1997)  
*"State of Art: Mercury Speciation Measurement in Coal Combustion Systems"*.  
Air, Waste Management Association, 90<sup>th</sup> Annual Meeting and Exhibition.  
June 1997, Toronto, Ontario, Canada. (1-16)
- Lee, P. H., Nasserzadeh, V., Swithenbank, J. C. McLeod, Goodfellors, J., Lawrence, D. N. Garrod, and Jones, B. (1998)  
*"The Energy Efficient Thermal Detoxification of Fly Ash"*.  
Sheffield University, UK. (465-469)
- Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente. (2000)  
Editorial Porrúa.
- Li, Z. and Hwang, J. (1997)  
*"Mercury Distribution in Fly Ash Components"*  
Air and Waste Management Association. 90<sup>th</sup> Annual Meeting and Exhibition.  
June 1997, Toronto, Ontario, Canada. (1-9)
- Lockhart, L. (1998)  
*"Thoughts of Mercury"*  
EPA Meeting, Las Vegas. (1-3)
- Mendioroz, S., Guijarro, M. I. Bermejo, P. J. and Muñoz, V. (1999)

*"Mercury Retrieval from Flue Gas by Monolithic Adsorbents Based on Sulfurized Sepiolite"*.

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. España.

Environ. Sci. Technol. Vol. 33 (1697-1702)

- Montaser, A. and Golightly, D. W. (1992)  
*"Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry"*  
Second Edition. VCH Publishers. New York. (251-297)
  
- Morales, L.  
*"Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry Analysis of Lead, Mercury, Beryllium and Arsenic as an Analytical Alternative for Methods 12, 101A, 104 and 108A"*.  
Emission Measurement Technical Information Center, Guideline Document.  
EMTIC GD-014. EPA. July 1991. (1-2).
  
- Núñez N. G., Bautista O. J., Rosiles M. R. (1999)  
*"Mercury Concentration and Distribution in Shark (*Rhizoprionodon terraenovae*) Tissues in the Gulf of Mexico"*  
Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia, UNAM.  
Veterinaria Mexicana, Vol. 29 No. 1 (15-21)
  
- O'Neill, P. (1993)  
*"Environmental Chemistry"*.  
Chapman & Hall. 2<sup>nd</sup>. Edition. Chapter 14 (209-214)
  
- Pai, P., Niemi, D., Powers, B. (2000)  
*"A North American Inventory of Anthropogenic Mercury Emissions"*  
Fuel Process Technology, 65-66, (101-115)
  
- Paudyng, A.M. and Smith, R. G. (1992)  
*"Microwave Decomposition of Dusts, Ashes and Sediments for the Determination of Elements by ICP-AES"*  
Canadian Journal of Applied Spectroscopy. Vol. 37, No. 4 (94-99)

- Peavy, H. S., Rowe, D. R. and Tchobanoglous, G. (1985)  
*"Environmental Engineering"*. Mc Graw Hill International Editions.
- Pirrone, N., Allegrini, I., Keeler, G., Nriagu, J., Rossmann, Ro., John, A. (1998)  
*"Historical Atmospheric Mercury Emissions and Depositions in North America Compared to Mercury Accumulations in Sedimentary Records"*  
Atmospheric Environment. Vol. 32, No. 5 (929-940)
- Purchase, N. G. (1989)  
*"Major and Trace Elements in the Area CO4 of Mokau Coalfield"*  
Proceedings of the Third Coal Research Conference. October, 1989.  
Wellington, New Zealand (170-181)
- Research Triangle Institute. (1999)  
*"Toxicological Profile for Mercury"*  
U. S. Department of Health and Human Services. Public Health Service.  
Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (487-507)
- Roffman, A., Macoskey, K. and Shervill, R. P. (1995)  
*"Assessing the Effect of Mercury Emissions from Contaminated Soil at Natural Gas Gate Station"*.  
Journal of Applied Meteorology. Vol. 34 (594-602)
- Rubin, S. E. (1998)  
*"Toxic Releases from Power Plants"*  
Environmental Science & Technology. Vol. 33, No. 18 (3062-3067)
- Scifres, J., Cheema, V., Wasko, M. and Mc Daniel, W. (1997)  
*"Determination of Ultratrace-level Total Mercury in Sediment and Tissue by Microwave Digestion and Atomic Fluorescence Detection"*.  
Air and Waste Management Association. 90<sup>th</sup> Annual Meeting and Exhibition.  
June 1997, Toronto, Ontario, Canada. (1-4)
- Shell, K. J. and Anderson-Carnahan, L. (1995)

*"A Multimedia Approach to Permitting Mercury Releases from Coal-Fired Power Plants"*

Water, Air and Soil Pollution, Vol. 80 (1161-1170)

- Sittig, M. (1976)

*"Toxic Metals. Pollution Control and Worker Protection"*  
 Noyes Data Corporation. (204-276)
  
- Skoog, D. A., West, D. M. And Holler, F. J. (1995)

Química Analítica. Traducción: Ramírez, M. C. y Hidalgo, M. C.  
 Mc Graw Hill/Intermaericana de México, S. A. De C. V. (11-95 y 305-379)
  
- Sloss, L. L. (1998)

*"Mercury Emissions and Control from Coal-Fired Power Stations in Countries Outside United States of America"*  
 IEA Coal Research. London, U.K.  
 Science Experts Workshop on Mercury. (1-24)
  
- SMOC Working Group. (2000)

*"Major Stationary Sources"*.  
 Annex 1. Draft March, 2000
  
- Sweet, C. and Schroeder, B. (1998)

*"Plan for a Tri-National Mercury Deposition Network"*.  
 Illinois Water Survey and Environment Canada.  
 Science Experts Workshop of Mercury (1-4)
  
- Termo Jarrel Ash Corporation. (1999)

*"ThermoSPEC/PMT. Software for TJA Sequential ICAP Spectrometers"*  
*"T-PHD Plasma Hydride Device for Axial ICAP Spectrometers"*  
 Operator´s Manual. Parts Numbers 140962-00 y 13631402. (4-21 y 4-26)
  
- United States Environmental Protection Agency (1997)

*"Mercurio Elemental"*.  
 Iris Substance File. CASRN 7439-97-6.  
 Integrated Risk Information System. Internet, (1-22)

- *United States Environmental Protection Agency (USEPA)*

Métodos consultados:

Method 29. Determination of Metal Emissions from Stationary Sources. (1-32)

Method 101. *Determination of Particulate and Gaseous Mercury Emissions from Chlor-Alkali Plants (Air Streams)*. (1695-1729)

Method 101A. Determination of Particulate and Gaseous Mercury Emissions from Sewage Sludge Incinerators. (1730-1754)

Method 200.2. *Sample Preparation Procedure for Spectrochemical Determination of Total Recoverable Elements* (1-12)

Method 245.5. *Mercury in Sediment (Manual Cold Vapor Technique)* (1-4)

Method 1631. *Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry*. (1-26)

Method 3015. *Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts* (1-12)

Method 3031. *Acid Digestion of Oils for Metals. Analysis by Atomic Absorption or ICP Spectrometry* (1-10)

Method 3050B. Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils (1-12)

Method 3051. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludge and Soil. Traducción por el CENICA (1-20)

Method 7470A. Mercury in Liquid Waste (Manual Cold-Vapor Technique) (1-6)

Method 7471A. Mercury in Solid or Semisolid Waste (Manual Cold Vapor Tech. (1-7)

SW-846. *Test Methods for Evaluating Solid Wastes. Physical/Chemical Methods*. (13.1)
  
- Van De Wall, C. G. J., Van Den Akker, A. H. and Stocks, P. G. M. (1997)

*"The Determination of Heavy Metals in Silt Using Microwave Digestion"*

Air and Waste Management Association. 90<sup>th</sup> Annual Meeting and Exhibition. June 1997, Toronto, Ontario, Canada. (1-17)
  
- Wagner, T. (1996)

*"Contaminación, causas y efectos"*.

Editorial Gernika. Capítulo 5 (177-254)