

MERCURIO Y METALES TÓXICOS EN CENIZAS PROVENIENTES DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN E INCINERACIÓN

Violeta MUGICA¹, Ma. Antonieta AMADOR², Miguel TORRES¹ y José de Jesús FIGUEROA¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa, México, D.F.
vma@correo.azc.uam.mx

²Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152 Col. Atepehuacan 07730, México, D.F.
aamador@imp.mx

(Recibido septiembre 2002, aceptado mayo 2003)

Palabras clave: mercurio, metales huella, cenizas, combustión, incineración

RESUMEN

En México, la mayoría de las cenizas de los procesos de combustión e incineración, no se disponen adecuadamente y son abandonadas en patios industriales, barrancas y espacios abiertos en donde son arrastradas por el viento a lugares en los que pueden ocasionar daños a la población y afectar los cuerpos de agua y el suelo. En este estudio, se evaluaron distintos métodos de oxidación para la digestión de cenizas seguidos del análisis por espectrometría de emisión de plasma (ICP). Se determinaron las concentraciones de Hg, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y V en las cenizas de la combustión de carbón y combustóleo, así como en cenizas de la incineración de residuos municipales, biológico-infeccioso y de lodos de plantas de tratamiento. Los resultados mostraron concentraciones importantes en las cenizas de los distintos elementos huella. Lo anterior muestra que debería ser obligatoria la disposición adecuada de estos desechos. Por otra parte las concentraciones de elementos metálicos en los lixiviados de las cenizas indican que estos desechos no son tóxicos peligrosos y pueden disponerse en rellenos sanitarios.

Key words: mercury, trace metals, ashes, combustion and incineration

ABSTRACT

In Mexico, most of the ashes from combustion and incineration process have not an appropriate disposal, since they are left on industrial yards and cliffs, thrown away in open spaces and then carried by the wind to places where they can harm population, affect aquatic sources or soils. To take prevention and control actions it is necessary the knowledge about the concentration of trace elements in waste ashes. In this study several oxidation methods for ashes digestion followed by inductively coupled plasma emission spectrometry were evaluated. Hg, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and V were determined in ashes from coal and fuel oil combustion, as well as in ashes from the incineration of municipal, water treatment's sludge's, and medical wastes. Results showed important concentrations of different trace element in the ashes. This suggests that adequate disposition of these wastes should be mandatory. On the other hand, trace element's concentrations in the ashes' leachates indicated that these wastes are not hazardous wastes by toxicity and they could be disposed in sanitary landfill.

INTRODUCCIÓN

Los procesos de combustión e incineración generan gran cantidad de cenizas que pueden contener metales tóxicos tales como mercurio, plomo, cadmio, cromo, níquel, manganeso, etc. La presencia de estos metales en las cenizas depende en gran medida de las condiciones de la combustión y la eficiencia de los dispositivos para el control de la contaminación atmosférica. Asimismo, en el caso de la combustión de combustibles fósiles el contenido de metales de las cenizas dependerá también de factores geológicos y geográficos relacionados con la composición de los depósitos de carbón o petróleo, en tanto que en los procesos de incineración de residuos el contenido de metales en las cenizas dependerá del tipo de residuos incinerados (Bettinelli *et al.* 1987, Kohli 1997). Recientemente, los países industrializados han enfocado su atención a la emisión y presencia de metales huella y en particular del mercurio en el aire, agua, suelo y residuos debido al daño potencial que estos elementos pueden ocasionar a la salud de los seres vivos (Brown *et al.* 1995). México, Estados Unidos de América y Canadá han elaborado un “Plan de acción regional de América del Norte sobre mercurio” con la finalidad de establecer diagnósticos sobre la situación del mercurio en los tres países, 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 ambiente hasta llegar a valores atribuibles a niveles y flujos generados por la naturaleza (INE 2001). En los EUA se ha estimado que el 87 % de las emisiones de mercurio provienen de procesos de combustión (OECD 1994) ya que es un metal muy volátil; sin embargo, 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 a las cenizas volantes o de fondo, principalmente en la fracción carbonácea (Shell *et al.* 1995, Zhenglong y Jiann-Yang 1997). La mayoría de las investigaciones realizadas en otros países relacionadas a procesos de incineración y combustión se refieren al posible riesgo a la salud de comunidades cercanas a las plantas (Constantinov *et al.* 1995, Fthenakis *et al.* 1995, USEPA 1997) y al control de las emisiones de mercurio (Brown *et al.* 1995, Lee *et al.* 1998). Se ha reportado que la concentración promedio de mercurio en carbón es de 2 a 7 g Hg/tonelada en Europa y de 0.7 a 1.9 g Hg/tonelada en EUA (Kohli 1998). El contenido de mercurio en muestras de cenizas volantes provenientes de la industria termoeléctrica que utiliza carbón en el proceso de combustión, varía en un rango de 9 a 145 mg/kg, en tanto que en las cenizas de fondo se han encontrado concentraciones de hasta 800 mg/L (Zhenglong y Jiann-Yang 1997).

Estudios realizados en incineradores de residuos hospitalarios reportan la emisión de mercurio, cadmio y plomo con concentraciones máximas de 66, 756 y 1080 mg/m³ en condiciones estándar, respectivamente (Torkelson 1997). Ibañez *et al.* (2000) encontraron metales en los lixiviados de cenizas de incineración de residuos con concentraciones de Cd, Cr y Pb hasta 0.15, 9.75 y 3.93 mg/L, respectivamente. Recientemente, se ha hallado que las cenizas de la quema del carbón emiten lentamente a la atmósfera el mercurio que contienen debido a su gran capacidad de volatilización, estimándose que pueden liberarse en promedio 0.03 pg/mercurio/g de cenizas/día (Heebink y Hassett 2002).

En México se han realizado algunos estudios sobre mercurio, la mayoría relacionados con la presencia de este metal en agua, sedimentos y especies acuáticas que lo acumulan en sus tejidos o estudios en actividades mineras (Pirrone *et al.* 1998); sin embargo, muy poco se ha reportado sobre la emisión y dispersión del mercurio en la atmósfera (Espitia y García 1999, Pai *et al.* 2000) y menos aún en cenizas, de hecho, a diferencia de otros países no existe ninguna norma de emisión para el control de este contaminante.

Con la finalidad de establecer sistemas de control en la quema de combustibles fósiles, Lee *et al.* (1998) realizaron un estudio sobre la presencia de metales en cenizas de fondo en sistemas de combustión encontrando concentraciones de mercurio, cromo, cadmio, cobre y plomo hasta de 100, 2000, 350, 2000 y 19,000 mg/kg, respectivamente. En ésta al igual que otras investigaciones se ha reportado que por la composición de las cenizas, éstas deben tratarse como residuos peligrosos tanto por su contenido de metales como por los compuestos orgánicos no quemados. Sin embargo en México, las cenizas provenientes de dichos procesos no se consideran residuos peligrosos de acuerdo con la norma NOM-052-ECOL-1993, ni por las características del lixiviado (PECT) que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad. Por otra parte, a diferencia de otros países industrializados, el destino de las cenizas provenientes de procesos de combustión e incineración es incierto, ya que generalmente no son dispuestas en rellenos sanitarios y se depositan con frecuencia en barrancas o simplemente se acumulan en los patios traseros de las empresas. Esta disposición irregular propicia que las cenizas sean transportadas por el viento depositándose en cuerpos de agua y suelo o quedando suspendidas en la atmósfera exponiendo a la población; por otra parte, el desconocimiento de los niveles de concentración en que están los metales tóxicos en cenizas volantes y de fondo, impide que se tomen medidas preventivas o de control sobre estos residuos.

El objetivo principal de este trabajo consistió en determinar la concentración de mercurio y otros compuestos metálicos tóxicos en cenizas provenientes de diver-

tos procesos de combustión. Para ello, fue necesario generar y validar un método analítico que permitiera llevar a cabo dicha determinación.

METODOLOGÍA

Muestreo y tratamiento de muestras

Se obtuvieron lotes de alrededor de 30 kilogramos de cenizas de cada uno de los procesos de combustión o incineración utilizando los métodos tradicionales de cuarteo para residuos. Dichos lotes correspondieron a mezclas de 3 a 4 kilogramos de distintas semanas entre diciembre de 2000 y abril de 2001. En la **tabla I** se presenta la descripción y la identificación de cada uno de los tipos de ceniza de los cuales se tomaron las muestras para análisis. Como es posible observar, además de las muestras de cenizas también se colectaron muestras del carbón utilizado en la carboeléctrica el cual es un carbón bituminoso de volatilidad media. Los lotes se colocaron en costales, en el laboratorio se pasaron por una malla 100 (#100) y se les determinó el porcentaje de humedad. Las muestras utilizadas para el análisis no se secaron para evitar la volatilización del mercurio por lo que posteriormente se ajustó en los cálculos el contenido de metales en base seca ya que el contenido de humedad de cada lote tuvo variaciones mínimas. Aunque la digestión de las muestras se realizó en menos de una semana, las muestras sólidas se almacenaron en un refrigerador a 4°C en frascos de plástico color ámbar.

TABLA I. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS

Muestra	Identificación
C	Muestras de carbón de la carboeléctrica de diferentes lotes
CEf	Cenizas de fondo de la carboeléctrica de diferentes semanas
CEv	Cenizas volantes de la carboeléctrica de diferentes semanas
PQ	Cenizas de fondo de una petroquímica que utiliza combustóleo en diferentes días
RBI1 y RBI2	Cenizas de fondo de incineración de residuos biológico-infecciosos de diferentes días
RSM1f y RSM2f	Cenizas de fondo de la incineración de residuos sólidos municipales de diferentes semanas
RSM1v y RSM2v	Cenizas volantes de la incineración de residuos sólidos municipales de diferentes semanas
RSU1 y RSU2	Cenizas de fondo de incineración de residuos sólidos del campus universitario de diferentes semanas
TAR1 y TAR2	Cenizas de fondo de la incineración de lodos de plantas de tratamiento de diferentes semanas

Digestión y cuantificación de metales huella

La preparación de las muestras para determinar metales potencialmente tóxicos difiere con la complejidad de la matriz, pero la mayoría de las muestras requieren la descomposición de ésta por medio de digestión ácida para solubilizar los metales de manera que puedan ser analizados en un equipo de plasma acoplado inducido por espectroscopia de emisión (ICP). El ICP se ha aplicado ampliamente tanto en el análisis de muestras ambientales como en evaluaciones de exposición industrial por metales en trabajadores ya que permite la determinación de casi todos los elementos en concentraciones muy pequeñas (Plaudyn y Smith 1992, Clevenger 1997). En particular, la determinación de mercurio representa problemas específicos ya que durante su almacenamiento puede desaparecer de la muestra por volatilización y también puede ser adsorbido en las paredes del recipiente. Una solución acuosa almacenada, pierde 77 % del mercurio original por adsorción en las paredes del recipiente y 17 % por volatilización, pero si se agrega una solución oxidante, la pérdida será sólo de 1%. En el caso de muestras sólidas, se requiere su digestión antes de realizar el análisis, por lo que pueden ocurrir pérdidas de mercurio, especialmente cuando el proceso requiere de calentamiento (O'Neill 1993).

Para la digestión de las muestras se realizó una revisión de diversos métodos utilizados por el Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA 2000) y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA 1998) para la digestión y el análisis de metales en sólidos, sedimentos, lodos, suelo, agua, etc. y se probaron distintas mezclas oxidantes en las cenizas volantes y de fondo de los residuos municipales y en las cenizas volantes y de fondo de la carboeléctrica. Después de la digestión se filtraron las muestras para su posterior determinación por ICP equipado con generador de hidruros para la detección de mercurio. Los análisis se realizaron por triplicado para todos los metales. Cada método de digestión se evaluó utilizando digestión en placa caliente a temperatura menor a 50 °C y distintas rutinas de digestión por microondas. Se hizo énfasis especial en el método en placa ya que muchos laboratorios no cuentan con hornos de microondas. En la **tabla II** se presentan los sistemas de digestión en que utilizaron reactivos de alta pureza

El análisis de los metales huella se llevó a cabo en un ICP Thermojarrel con antorcha axial, usando estándares certificados (High Purity Standards). Para la determinación de mercurio se empleó un generador de hidruros acoplado al ICP utilizando borohidruro de sodio (Baker, grado reactivo analítico). En todos los casos y en particular para el mercurio que presenta las menores concentraciones, se verificó la linealidad de las curvas de calibración a través de la determinación de la intensidad detectada por el equipo para cinco concentraciones de

TABLA II. SISTEMAS DE DIGESTIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE MERCURIO Y OTROS METALES EN CENIZAS

Método	Sistema oxidante
USEPA 200.2 (USEPA 1998) Hg y metales en agua, lodos y sedimentos	HNO ₃ y HCl (Ambos reactivos grado suprapur Merck).
USEPA 3031 Metales en lodos crudos	KMn (Merck, grado reactivo analítico y H ₂ SO ₄ grado reactivo analítico seguido por HNO ₃ y HCl (ambos reactivos grado suprapur Merck).
USEPA 3050B Metales en sedimentos y lodos crudos	HNO ₃ , HCl (grado suprapur Merck) y H ₂ O ₂
USEPA 245.5	Agua regia, KMnO ₄ y sulfato de hidroxilamina (todos grado analítico Merck).
USEPA 7471A Mercurio en residuos sólidos y semisólidos	HCl concentrado, HNO ₃ y HF (los tres grado suprapur Merck).
USEPA 3051 Mercurio y otros metales en sedimentos, lodos y suelos	HNO ₃ concentrado (grado suprapur Merck).
Método CENICA (2000) Mercurio y otros metales en cenizas	HCl, HNO ₃ y HF (los tres grado suprapur Merck).

cada metal. Asimismo, se determinó el límite de detección para cada elemento.

Para validar el método y realizar las estimaciones de precisión y exactitud se prepararon muestras homogéneas de cenizas de fondo de la carboeléctrica utilizando 100 gramos que se trituraron en una malla 100 (#100) y se agitaron para posteriormente realizar en dos grupos de muestras y en dos días diferentes, la digestión y el análisis por quintuplicado. Asimismo, con el fin de determinar los porcentajes de recuperación, así como la posible interferencia de la matriz en el análisis, se utilizó el método de las adiciones añadiendo concentraciones conocidas de estándares de mercurio y de cadmio (High-Purity Standards) a las diferentes muestras.

Análisis de la presencia de mercurio y otros metales en lixiviados

Se realizó la prueba de extracción de compuestos tóxicos (PECT) empleando el procedimiento indicado por la norma mexicana para determinar si un residuo es peligroso por su toxicidad (NOM-053-ECOL-1993) y si puede ser dispuesto en un relleno sanitario. Todos los reactivos usados en esta prueba, el hidróxido de sodio y los ácidos clorhídrico, nítrico y acético glacial tienen grado analítico reactivo (Merck). En esta prueba las muestras de cenizas se agitan durante 20 horas con diversos reactivos químicos para su posterior análisis de metales tóxicos. Los resultados se compararon con los niveles máximos permitidos de la NOM-052-ECOL-1993.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Contenido de humedad

El contenido de humedad en la mayoría de las muestras de cenizas fue menor al 0.2 % con excepción de las cenizas volantes de la carboeléctrica que presentaron una humedad del 15.62 % en promedio, las cenizas de fondo de la carboeléctrica con 22.92 % en promedio. Las muestras de carbón tuvieron 6.71 % de humedad en promedio.

Método de digestión seleccionado

El método de digestión seleccionado proporcionó una solución completamente translúcida, tuvo la menor desviación estándar y la mejor repetibilidad en todos los casos. Para el mercurio se determinó que la muestra era estable hasta seis días por lo que después de la digestión las muestras deben ser refrigeradas y los análisis realizarse lo más pronto posible; para los demás metales no se encontró variación en las concentraciones después de 20 días. El método utilizado para todas las muestras, modificación del método USEPA 3051 (USEPA 1998), consistió en pesar 3 g de muestra (base seca), agregar 0.5 g de permanganato de potasio en polvo y 1 mL de ácido sulfúrico concentrado. Posteriormente se agregaron 2 mL de ácido nítrico y 10 mL de ácido clorhídrico concentrado y se mantuvo en placa caliente con adición de agua des-ionizada a menos de 50 °C hasta tener una solución translúcida. Las muestras se filtraron con millipore 0.45 mm y se aforaron.

Las pruebas utilizando horno de microondas con el método usado en CENICA (2000) mostraron resultados muy similares a las realizadas en placa obteniendo diferencias menores al 5 % en los distintos metales. El sistema de oxidación seleccionado consistió en añadir a 0.5 gramos de muestra, 2 mL de ácido clorhídrico, 5 mL de ácido nítrico y 3 mL de ácido fluorhídrico. El programa de calentamiento en el horno consistió en una rampa de 5 minutos a 20 psi, 5 minutos a 45 psi, 5 minutos a 85 psi, 5 minutos a 135 psi y 5 minutos a 175 psi. Una vez enfriado se neutralizó con 15 mL de solución de ácido bórico saturada y se calentó 5 minutos a 80 psi. No se usó sensor de temperatura. Antes de su análisis en ICP se filtraron.

Validación del método

En la **tabla III** se presentan algunos de los resultados obtenidos durante la validación del método para los diferentes metales: el coeficiente de correlación en lo que se refiere a la linealidad de las curvas estándares, los límites de detección y los coeficientes de variación. El coeficiente de correlación más bajo se estableció en la determinación del mercurio ya que las concentraciones son sumamente pequeñas, asimismo para el análisis de mercurio se obtuvo el mayor coeficiente de variación aunque en un valor aceptable. El porcentaje de recuperación de las cinco muestras de cenizas con mercurio adicionado fue del 91 % con una desviación estándar de 4.8 %, para el caso del cadmio la recuperación fue del 99 % con una desviación estándar del 2.6 %. Las curvas de calibración obtenidas utilizando el método de las adiciones no mostraron interferencia significativa por efecto de matriz en ninguno de los metales. Aunque solamente en el método CENICA se usó ácido fluorhídrico que ataca la sílice y permite la recuperación de todos los metales, los resultados obtenidos con el método modificado USEPA 3051 no mostraron diferencias mayores 10 % en la concentración de los distintos metales considerado como un valor aceptable (USEPA 1995), lo anterior sugiere que proba-

blemente los metales se encuentran adsorbidos en la ceniza pero no atrapados dentro de la estructura de la sílice.

Contenido de metales en las cenizas

En la **figura 1** se presentan las concentraciones máximas, mínimas y las medianas así como los percentiles de las concentraciones de mercurio encontradas en las muestras de diversos lotes de carbón, de las cenizas de la petroquímica y de las cenizas de fondo y volantes de la carboeléctrica. El contenido de mercurio en el carbón en el primer lote fue en promedio de 333 mg/kg y en el segundo de 293 con una desviación estándar de ± 29 que corresponde a 9 %. Puede observarse que con frecuencia la concentración de mercurio en las cenizas excede al del contenido original en el carbón lo que sugiere que este metal se va acumulando en las cenizas y/o en las paredes de la cámara. La concentración de mercurio en las cenizas volantes es inferior al de las cenizas de fondo, lo que indica que hay mayor adsorción del metal en las últimas. En general, las concentraciones entre los lotes de cenizas tanto de la carboeléctrica como de la petroquímica muestran grandes variaciones en el contenido de mercurio. Lo anterior puede deberse a la frecuencia de limpieza de las cámaras de combustión, ya que en ocasiones las cenizas permanecen más tiempo propiciando la mayor acumulación del mercurio.

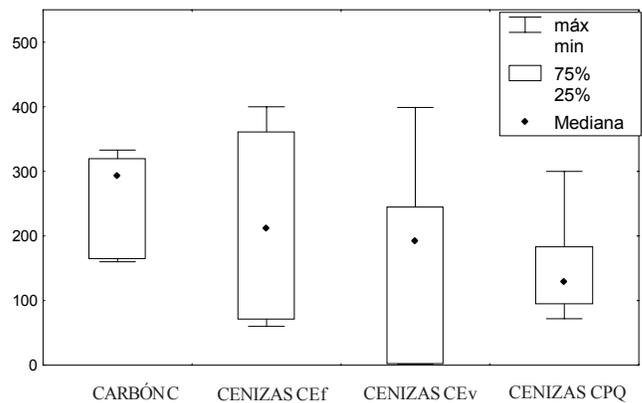


Fig. 1. Concentraciones de mercurio ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

TABLA III. PARÁMETROS DETERMINADOS EN EL ANÁLISIS DE CENIZAS

Metal		Coefficiente de correlación	Límite de detección ICP	Coefficiente de variación %
Mercurio	Hg	0.9958	2 $\mu\text{g}/\text{L}$	1.7
Cadmio	Cd	0.9996	0.05 mg/L	1.3
Cobre	Cu	0.9991	0.06 mg/L	0.8
Cromo	Cr	0.9992	0.05 mg/L	1.1
Níquel	Ni	0.9994	0.06 mg/L	1.3
Plomo	Pb	0.9997	0.08 mg/L	1.1
Vanadio	V	0.9990	0.06 mg/L	1.2
Cinc	Zn	0.9992	0.07 mg/L	1.3

En la **figura 2** se muestran las concentraciones promedio de los metales huella presentes en las muestras de carbón, en las cenizas de la petroquímica y en las cenizas de fondo y volantes de la carboeléctrica. En casi todos los casos el contenido de metales en el carbón fue ligeramente mayor al encontrado en las cenizas de fondo, con las excepciones de cromo, cobre y níquel cuyas concentraciones en el carbón fueron 16 ± 6 , 10 ± 3 y 17 ± 6 mg/kg, respectivamente, mientras que en las cenizas de

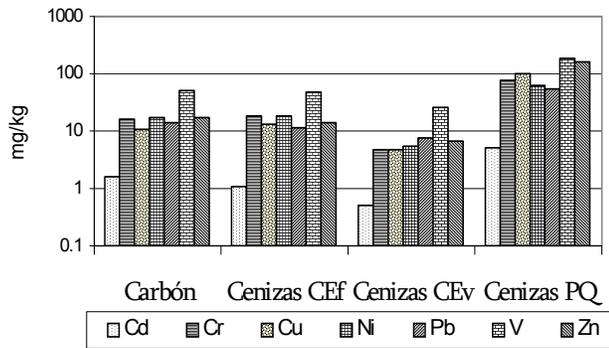


Fig. 2. Concentraciones promedio de metales (mg/kg)

fondo fueron de 18 ± 8 , 13 ± 5 y 18 ± 4 mg/kg, respectivamente. Lo anterior indica que una gran parte de los metales se volatiliza pero otra queda adsorbida en las partículas de ceniza. El contenido de metales en las cenizas volantes fue entre dos y tres veces menor que en las cenizas de fondo, siendo el plomo y el vanadio los metales más abundantes en las cenizas volantes con 8.8 ± 4.3 y 26.3 ± 11.5 mg/kg, respectivamente. Las concentraciones más altas de metales se encontraron en todos los casos en las cenizas de petroquímica desde 5 mg/kg (con desviación estándar de ± 1.8) para el cadmio, de 125 mg/kg (con desviación estándar de ± 18.5) para el plomo, 166 mg/kg para el cinc (con desviación estándar de ± 23) y de 180 mg/kg para el vanadio (con desviación estándar de ± 35).

En las **tablas IV y V** se presentan las concentraciones mínimas, máximas y promedios de los distintos metales encontradas en las cenizas de los distintos procesos de incineración. En los cuatro tipos de muestra se hallaron concentraciones de mercurio promedio entre 30 y 400 mg/kg con excepción de una serie de muestras del campus universitario en las que se obtuvieron concentraciones hasta de 1621 mg/kg. Al investigar la razón de estos valores tan altos, en compara-

ción con la otra serie de muestras del mismo sitio en las que la máxima concentración observada fue de 96 mg/kg, se notó que en los restos del incinerador había varias baterías eléctricas que habían sido incineradas con el resto de la basura. Lo anterior pone de manifiesto la gran importancia que tiene la separación de los residuos antes de su incineración. De la misma manera, las concentraciones de mercurio en las cenizas de fondo y volantes procedentes de la incineración de residuos municipales, de alrededor de 300 mg/kg, pueden significar que los residuos no fueron bien separados antes de la incineración. En cuanto a las cenizas de residuos biológico-infecciosos, la explicación de los niveles de mercurio encontrados entre 170 y 525 mg/kg puede deberse a una inadecuada separación de residuos (termómetros rotos, manómetros inservibles, lámparas fluorescentes, etc). Los niveles de mercurio más bajos fueron en las cenizas de lodos de plantas de tratamiento en que hubo como máximo 90 mg/kg, debido quizá a que antes y durante el tratamiento de las aguas, el mercurio se volatiliza al ambiente y solamente una pequeña parte queda en los residuos.

En cuanto al cadmio, los valores más altos estuvieron en las cenizas de residuos sólidos universitarios, seguido por los residuos sólidos municipales, teniendo los valores de concentración más bajos los lodos de la planta de tratamiento. Las cenizas de lodos de las plantas de tratamiento por su parte presentaron los valores más altos de cromo aunque las concentraciones de cobre, níquel, plomo, vanadio y cinc fueron menores a las de las cenizas de otros procesos. Estos resultados muestran que las aguas municipales tratadas estaban mezcladas con aguas residuales industriales. Los residuos sólidos tanto de las cenizas de basura municipal como los universita-

TABLA IV. CONCENTRACIONES (mg/kg) DE Hg, Cd, Cr y Cu EN LAS CENIZAS DE LOS PROCESOS DE INCINERACIÓN

Residuos	N	Hg				Cd				Cr				Cu			
		min	max	prom	d.e.	min	max	prom	d.e.	min	max	prom	d.e.	min	max	prom	d.e.
RBI1f	6	0.26	0.53	0.43	0.10	< 0.15	13.58	8.99	5.53	< 0.5	15.24	13.15	6.23	7.58	26.15	16.61	6.69
RBI2f	6	0.17	0.43	0.36	0.12	< 0.15	15.87	9.15	5.92	2	26.45	18.23	9.51	8.25	23.68	12.69	5.64
RSM1f	5	0.21	0.62	0.32	0.15	1.35	27.84	15.38	8.37	4.35	18.69	15.36	8.9	38.97	265.4	125.6	68.14
RSM2f	5	0.22	0.77	0.41	0.21	2.27	36.28	21.66	6.54	4.58	26.38	21.66	8.48	46.57	256.3	112.5	59.34
RSM1v	5	0.18	0.38	0.29	0.07	n.d.	15.62	8.12	6.43	2.18	11.24	8.12	3.66	6.58	84.29	69.76	32.87
RSM2v	5	0.02	0.69	0.30	0.29	n.d.	15.08	8.89	4.28	3.25	13.65	8.89	4.21	14.35	76.35	61.38	26.64
RSU1f	6	0.05	0.10	0.07	0.02	3.56	43.29	36.76	12.68	5.36	8.39	6.48	1.92	69.58	202.4	147.6	55.84
RSU2f	8	0.81	2.79	1.62	0.63	8.29	74.21	58.31	5.34	26.15	49.32	38.35	9.7	195.2	526.3	343.1	129.3
TAR1f	5	n.d.	0.13	0.06	0.05	n.d.	6.52	3.3	2.51	9.68	65.28	48.52	8.35	14.68	89.28	68.56	26.71
TAR2f	5	n.d.	0.10	0.03	0.02	n.d.	6.95	4.2	3.15	12.36	59.32	34.26	7.87	16.55	64.98	54.96	18.9

n.d. por debajo del límite de detección para Cd de 0.002 mg/kg.

min= mínimo, máx=máximo, prom=promedio y d.e.=desviación estándar

TABLA V. CONCENTRACIONES (mg/kg) DE Ni, Pb, V y Zn EN LAS CENIZAS DE LOS PROCESOS DE INCINERACIÓN

Residuos	N	Ni				Pb				V				Zn			
		min	máx	prom	d.e.	min	máx	prom	d.e.	min	máx	prom	d.e.	min	máx	prom	d.e.
RBI1f	6	<0.7	15.84	12.13	6.89	5.26	38.25	24.66	10.23	<n.d.	13.58	9.36	5.46	19.54	52.88	31.2	12.77
RBI2f	6	1.58	11.36	8.54	5.71	7.59	28.59	20.16	8.25	<n.d.	19.54	12.87	6.49	18.37	63.84	27.31	22.99
RSM1f	5	25.21	128.36	80.14	38.09	69.87	398.5	234.61	127.82	97.35	385.12	194.7	116.97	143.68	469.85	253.54	140.7
RSM2f	5	32.65	115.54	74.44	31.26	88.57	452.2	312.18	139.15	124.4	485.67	224.5	153.69	115.32	462.85	243.81	135.4
RSM1v	5	12.56	42.68	24.91	10.8	52.31	163.3	118.42	41.5	48.97	136.85	88.91	35.17	62.84	156.54	117.71	34.65
RSM2v	5	10.89	38.98	24.48	10.44	35.29	198.6	124.62	58.46	46.25	139.65	84.51	36.02	56.83	149.87	116.09	35.11
RSU1f	6	54.23	136.89	85.25	31.08	26.35	96.34	67.08	30.78	19.52	142.56	72.29	44.34	62.58	143.92	98.46	46.7
RSU2f	8	68.25	268.4	147.47	84.73	78.58	352.2	215.66	118.14	23.68	135.26	79.76	41.44	294.71	692.41	471.05	146.6
TAR1f	5	18.57	59.58	39.48	16.13	10.35	74.29	46.67	23.99	34.26	83.59	61.71	32.19	25.64	146.98	89.67	43.52
TAR2f	5	22.35	68.47	34.21	18.29	8.52	65.34	39.28	21.79	22.45	68.57	47.63	20.01	39.48	164.28	94.75	48.36

min = mínimo, máx = máximo, prom = promedio, d.e. = desviación estándar

rios presentaron concentraciones altas de cobre, níquel, plomo, vanadio y cinc, lo que permite otra vez considerar que los residuos no fueron separados adecuadamente.

Todos estos resultados muestran que en general las cenizas procedentes de procesos de combustión e incineración contienen en menor o mayor grado metales tóxicos, lo cual tiene una implicación importante en la contaminación de los distintos medios cuando son dispuestas en forma inadecuada. El aire es contaminado cuando el viento levanta las cenizas hacinadas en patios y barrancas, así como también por la volatilización de pequeñas cantidades de mercurio. El agua puede contaminarse debido al arrastre de las cenizas a los cuerpos de agua y finalmente el suelo bajo el que se encuentran los depósitos irregulares de cenizas, así como los suelos de zonas aledañas que se contaminan por la dispersión de partículas.

Contenido de metales en los lixiviados

En ninguna de las muestras analizadas se sobrepasaron los valores establecidos en la NOM-052-ECOL que hacen de un residuo peligroso por su toxicidad, ya que las concentraciones de Hg, Cd, Cr, Ni y Pb fueron menores a 0.2, 1, 5, 5 y 5 mg/L, respectivamente. Estos resultados sugieren que las cenizas pueden ser dispuestas en un relleno sanitario sin que exista riesgo de contaminación al suelo o a los mantos freáticos. Sin embargo, cabe mencionar que se ha demostrado que con frecuencia el contenido de algunos metales en los lixiviados excede el marcado por las normas (Chichester y Landsberger 1996), por lo que se requeriría un estudio más amplio en lo que se refiere a lixiviados, preferentemente en confinamientos que ya estén funcionando.

CONCLUSIONES

Se encontraron metales potencialmente tóxicos como Hg, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, V y Zn en diversas cenizas provenientes de procesos de combustión y de incineración. Las concentraciones de metales contenidas en las muestras de carbón pusieron de manifiesto que el uso de dicho combustible en las termoeléctricas es la fuente principal de la presencia de estos metales en las cenizas; asimismo se notó que las concentraciones de los metales en las cenizas en ocasiones es mayor que en el carbón original, lo que indica que se van acumulando. Con excepción de mercurio, cromo, cobre y níquel, el contenido de metales en las cenizas de fondo fue dos a tres veces mayor que en las cenizas volantes. Las concentraciones de mercurio en las cenizas de fondo de la termoeléctrica y de la petroquímica variaron entre 60 y 400 mg/kg. En cuanto a los demás metales las concentraciones menores fueron para cadmio de 0.5 a 0.8 mg/kg y las mayores para vanadio y cinc que en el caso de la petroquímica rebasaron los 170 mg/kg. En general, las concentraciones de metales en las cenizas de la petroquímica fueron entre dos y cuatro veces más altas que en las cenizas de fondo de la carboeléctrica.

En las cenizas de procesos de incineración, se encontraron concentraciones de mercurio entre 30 y 400 mg/kg. Con excepción del cromo (que tuvo el valor mayor), en las cenizas de lodos de planta de tratamiento de agua se hallaron los niveles más bajos de Hg, Cd, Cu, Ni, Pb, V y Zn, lo que indica que siguen tirándose al drenaje aguas residuales de tipo industrial. En las cenizas de los procesos de incineración de residuos municipales y biológico-infecciosos, es evidente que la mejor separación de los residuos abatiría en gran medida la presencia de los metales tóxicos en estos residuos, así como de su volatilización y contaminación del aire durante el proceso de incineración.

Los resultados muestran que las cenizas de estos procesos no deben ser dejadas en espacios abiertos sino depositarse adecuadamente para evitar tanto su volatilización como su dispersión por el viento y de este modo disminuir los riesgos a la salud de los seres vivos. El hecho de que ninguno de los metales determinados excedió los valores establecidos por la norma 052-ECOL-1993 para la disposición de residuos en rellenos sanitarios, hace posible suponer que las cenizas pueden ser depositadas en estos lugares. Lo anterior sería un avance comparado con la situación actual en la que no hay cuidado en la disposición de las cenizas. Sin embargo, se necesitan estudios en los que se amplíe el número de sitios de muestreo para asegurar que la disposición en rellenos sanitarios no representa un riesgo de contaminación de los mantos freáticos y del suelo. Otro estudio que proporcionaría mayor información sobre la forma en que los metales se encuentran en las cenizas y su toxicidad potencial sería la determinación de los estados de oxidación de las especies metálicas.

REFERENCIAS

- Betinelli M., Baroni V. y Pastorelli N. (1987). Analysis of coal fly ash and environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Comparison of different decomposition procedures. *J. Analy. Atomic Spectro.* 2, 485-489.
- Brown R., Gray D. J. y Tye D. (1995). Hydride generation ICP-MS (HG-ICP-MS) for ultra low level determination of mercury in biota. *Water Air Soil Pollut.* 80, 1237-1245.
- CENICA (2000). Comunicación personal Q. Adrián Flores.
- Chichester D. y Landsberger S. (1996). Determination of the leaching dynamics of metal from municipal solid waste incinerator fly ash using a column test. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 46, 643-649.
- Clevenger W., Smith B. y Winefordner J. (1997). Trace determination of mercury: a review. *Critical Rev. Anal. Chem.* 27, 1-26.
- Constantinou E., Gerath M., Mitchell D., Seigneur C. y Levin L. (1995). Mercury from power plants: a probabilistic approach to the evaluation of potential health risks. *Water Air Soil Pollut.* 80, 1129-1138.
- Espitia A. y García S. (1998). Emissions of mercury from experiences on incineration of medical-wastes in Mexico. *Sci. Experts Workshop of Mercury*, pp 1-7.
- Fthenakis V., Lipfert F., Moskowitz P. y Saroff L. (1995). An assesment of mercury emissions and health risk from a coal fired power plant. *J. Hazard Mater.* 44, 267-283.
- Ibáñez A., Andrés A., Viguri J., Ortiz I. e Irabien J. (2000). Characterization and management of incinerator wastes. *J. Hazard. Mater.* 79, 215-227.
- Heebink L. y Hasset Y. (2002). Release of mercury vapor from coal combustion ash. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 52, 927-930.
- INE (Instituto Nacional de Ecología) 2001. Regulations consulted on Web Page, What you should know about Mercury and its situation in North America, Regional Action Plan about Mercury in North America, Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, México.
- Kohli R. y Schaub M. (1998). Recent applications of flexible universal demercurization process unidemp RK. Associates, USA y CT Environmental Ltd. Switzerland. pp 371-373.
- Lee P. H., Nasserzadeh V., Swithenbank J. C. McLeod, Goodfello J., Lawrence D. N. Garrod y Jones B. (1998). The energy efficient thermal detoxification of fly ash. Sheefield University, Reino Unido, pp. 465-469.
- OECD (Organization for Economic Co-operation and Development) 1994. Risk reduction monograph, No 4. Mercury.
- O'Neill P. (1993). *Environmental Chemistry*. Chapman and Hall, Nueva York, 2a. ed., 209-214.
- Pai P., Niemi D. y Powers B. (2000). A north american inventory of antropogenic mercury emissions. *Fuel Process Technology* 101-105.
- Pirrone N., Allegrini I., Keeler G. Nriagu J., Rossmann R. y John A. (1998). Historical atmospheric mercury emissions and depositions in north America compared to mercury accumulations in sedimentary records. *Atmos. Environ.* 32, 929-940.
- Shell K. y Anderson-Carnahan L. (1995). A multimedia approach to permitting mercury releases from coal-fired power plants. *Water Air Soil Pollut.* 80, 1161-1170.
- Torkelson P. (1997) Mercury. Emissions from small uncontrolled incinerators at hospitals implementing mercury management programs. En: *Proceedings of the 90th Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association*. Toronto, Canada.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1995). QA/QC Guidance for and análisis of sediments, water, and tissues for dredged material evaluations. *Chemical evaluations*. Washington, EUA, pp. 17-54.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency) 1997. Elemental mercury. Integrate risk information system. *Iris substance CASRN 7439-97-6*, pp 1-22.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency) 1998. SW-846 Test Methods for evaluating solid wastes. *Washington. Methods 200.2, 3031, 3050B, 254.5, 7441 a 3051*.
- Zhenglong L y Hwang J. Y. (1977). Mercury distribution in fly ash components. En: *Proceedings of the 90th Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association*. Toronto, Canadá.