

**ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DEL COBRE COMO ADSORBENTE METÁLICO
PARA EL RECICLAJE DE MERCURIO EN RESIDUOS DE LÁMPARAS
FLUORESCENTES**

**FREDDY DAVID CEDIEL GÓMEZ
DIEGO OSWALDO PÉREZ ACEVEDO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014**

**ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DEL COBRE COMO ADSORBENTE METÁLICO
PARA EL RECICLAJE DE MERCURIO EN RESIDUOS DE LÁMPARAS
FLUORESCENTES**

**FREDDY DAVID CEDIEL GÓMEZ
DIEGO OSWALDO PÉREZ ACEVEDO**

Directores:

ELENA E. STASHENKO, Química, Ph.D.

JAIRO R. MARTÍNEZ MORALES, Químico, Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014**

LISTA DE ACRÓNIMOS

AAS	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometría de absorción atómica)
AES	<i>Atomic Emission Spectrometry</i> (Espectrometría de emisión atómica)
AFS	<i>Atomic Fluorescence Spectrometry</i> (Espectrometría de emisión atómica)
CE	<i>Capillary Electrophoresis</i> (Electroforesis capilar)
CIBIMOL	Centro de Investigación en Biomoléculas
CM	<i>Chinese Medicinal</i>
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
EE.UU	Estados Unidos
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agencia para la protección ambiental de los Estados Unidos)
ICP	<i>Inductively-Coupled Plasma</i> (Plasma acoplado inductivamente)
GC	<i>Gas Chromatography</i> (Cromatografía de gases)
HG-AA	<i>Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros)
LFC	Lámpara Fluorescente Compacta
MAVDT	Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial
MS	<i>Mass Spectrometry</i> (Espectrometría de masas)
NEMA	<i>Association of Electrical Equipment and Medical Imaging Manufacturers</i> (Asociación de fabricantes de aparatos eléctricos y de imagen médica)
NEWMOA	Northeast waste management officials' association
RAEE	Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos
OMS	Organización Mundial de la Salud
UWR	<i>Universal Waste Rule</i> (Reglamento universal de residuos).
ZAAS-HFM	<i>Zeeman Atomic Absorption Spectrometry-High Frequency Modulator</i> (Espectrometría de absorción atómica diferencial de Zeeman, usando modulación de alta frecuencia)

TABLA DE CONTENIDO

	Pag
INTRODUCCIÓN.....	18
1. OBJETIVOS.....	22
1.1 Objetivo general.....	22
1.2 Objetivos específicos.....	22
2. MARCO TEÓRICO.....	23
2.1 Generalidades del mercurio.....	23
2.2 Química del mercurio.....	24
2.3 Extracción.....	24
2.4 Ciclo del mercurio.....	25
2.5 Aplicaciones.....	27
2.5.1 El mercurio de los instrumentos médicos.....	27
2.5.2 Termostatos.....	28
2.5.3 Pilas y baterías.....	28
2.5.4 Industrias cloro-álcali.....	29
2.5.5 Amalgamas dentales de mercurio.....	29
2.5.6 Fuentes luminosas eléctricas con mercurio.....	30
2.5.6.1 Funcionamiento de las lámparas fluorescentes.....	30
2.5.6.2 Elementos de un tubo fluorescente.....	31
2.6 Efectos tóxicos del mercurio.....	33
2.6.1 Toxicocinética.....	34
2.6.1.1 Absorción.....	34
2.6.1.2 Vía digestiva (absorción por ingestión).....	35
2.6.1.3 Vía cutánea (absorción por contacto).....	35

2.6.2 Mecanismo de acción.....	35
2.6.2.1 Modelo tóxico cinético de eliminación.....	35
2.7 Amalgamas.....	36
2.7.1 Preparación de las amalgamas.....	36
2.7.2 Propiedades generales.....	37
3. ANTECEDENTES.....	38
3.1 Contaminación por mercurio.....	38
3.2 Experiencias internacionales en el reciclaje de lámparas.....	38
4. ESTADO DEL ARTE.....	39
4.1 Técnicas analíticas para análisis de mercurio	39
4.2 Detección e identificación de mercurio.....	40
4.3 Métodos volumétricos.....	41
4.4 Determinación de mercurio en cantidades de trazas.....	41
4.5 Métodos instrumentales modernos para la detección de mercurio y su especiación.....	41
4.6 Otras tecnologías para el análisis de mercurio.....	43
4.7 Espectrómetro de absorción atómica RA-915 ⁺ con aditamento RP-91C para análisis de muestras sólidas.....	44
4.7.1 Atomizador.....	44
4.7.2 Analizador.....	44
4.7.3 Experiencias relacionadas frente al uso del espectrómetro de absorción atómica RA-915 ⁺ con corrección de fondo basada en el efecto Zeeman y con aditamento de pirólisis RP-91C.....	45

4.8 Tecnologías de reciclaje de mercurio.....	45
5. DESCRIPCIÓN DE LA PARTE EXPERIMENTAL.....	50
5.1 Captura y recuperación de mercurio en cobre.....	50
5.2 Monitoreo de la concentración a la salida de la columna.....	55
5.3 Metodología para la cuantificación de mercurio en la fase gaseosa.....	56
5.4 Metodología para la cuantificación de mercurio en la fase sólida.....	60
5.5 Metodologías alternativas.....	60
6. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	62
6.1 Ensayos de adsorción y desorción de mercurio en cobre.....	62
6.1.1 Determinación de la concentración de mercurio en función del tiempo.....	62
6.1.2 Comparación del grado de adsorción del cobre con un material poco afín con el mercurio.....	64
6.1.3 Desorción del mercurio en el cobre.....	65
6.2 Cuantificación del mercurio en los modelos de lámparas fluorescentes compactas...	66
6.2.1 Fase vapor.....	67
6.2.1.1 Parámetros de medición del analizador de mercurio RA-915+, fase vapor.....	67
6.2.1.2 Equilibrio de la concentración de mercurio en una LFC en el tiempo.....	67
6.2.1.3 Concentración de mercurio en la fase de vapor de diferentes LFC.....	68
6.3 Fase sólida.....	69
6.3.1 Parámetros analíticos de medición del analizador de mercurio RA-915+/RP-91C, fase sólida.....	69
6.3.2 Curva de calibración, patrón de mercurio (Dorm 2).....	70
6.3.3 Concentración de mercurio en las LFC.....	71

6.3.4 Cantidades de mercurio determinadas en 6 CFL más, por las metodologías alternativas.....	73
7. CONCLUSIONES.....	77
8. RECOMENDACIONES.....	79
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
10. ANEXOS.....	86

LISTA DE TABLAS

	Pag
Tabla 1. Algunas propiedades del mercurio elemental.....	23
Tabla 2. Diferentes sustancias fluorescentes usadas.....	32
Tabla 3. Máximo contenido de mercurio en lámparas fluorescentes.....	33
Tabla 4. Distribución del contenido corporal de mercurio.....	36
Tabla 5. Ensayos de color para la detección de mercurio.....	40
Tabla 6. Concentración de mercurio a la salida de la columna en función del tiempo.....	62
Tabla 7. Diferencia de la concentración medida de mercurio en varias situaciones.....	64
Tabla 8. Cantidad de mercurio adsorbido por gramo de cobre.....	64
Tabla 9. Porcentaje de recuperación del mercurio por desorción térmica del cobre.....	65
Tabla 10. Descripción de los parámetros de medición del analizador de mercurio RA-915+.....	67
Tabla 11. Concentración de mercurio en cada lámpara (fase vapor).....	68
Tabla 12. Descripción de los parámetros de medición del analizador de mercurio RA-915+/RP-91C para la fase sólida.....	69
Tabla 13. Concentración de mercurio en la fase sólida de todas la lámparas analizadas.....	72
Tabla 14. Concentración total de mercurio en bombillas.....	72
Tabla 15. Distribución del mercurio entre las fases vapor y sólida.....	73

LISTA DE FIGURAS

	Pag
Figura 1. Representación esquemática del ciclo del mercurio.....	26
Figura 2. Reacción del mercurio como electrodo en las baterías de óxido de mercurio.....	28
Figura 3. Proceso de cátodo de mercurio.....	29
Figura 4. Fenómeno de fluorescencia.....	30
Figura 5. Esquema de una lámpara fluorescente.....	31
Figura 6. Absorción por inhalación del vapor de mercurio y del mercurio orgánico.....	34
Figura 7. Solubilidad de metales en mercurio.....	37
Figura 8. Métodos híbridos para los análisis de especiación.....	43
Figura 9. Principio físico de operación del analizador RA-915 ⁺	45
Figura 10. El DRUM-TOP-CRUSHER. Prototipo de pretratamiento de lámparas con contenido de mercurio.....	48
Figura 11. Diagrama general del montaje para la captura de mercurio.....	53
Figura 12. Primeras evidencias de la adsorción o amalgama superficial del mercurio en el relleno de cobre.....	53
Figura 13. Diagrama general de la desorción térmica del mercurio en el cobre.....	54
Figura 14. Recipiente usado para el experimento en fase gaseosa.....	57
Figura 15. Concentración de vapor de mercurio a la salida de la columna en función del tiempo.....	63
Figura 16. Evolución de la concentración del vapor de mercurio en función del tiempo, al interior del frasco.....	68
Figura 17. Curva de calibración patrón DORM2.....	71
Figura 18. Segunda curva de calibración patrón DORM2.....	71

LISTA DE ANEXOS

	Pag
Anexo 1. Cobre en hilos.....	86
Anexo 2. Cobre oxidado.....	86
Anexo 3. Lavado del cobre con ácido nítrico diluido	86
Anexo 4. Vista general de la columna empacada con cobre.....	86
Anexo 5. Montaje para determinar el flujo de aire a la salida de la columna.....	87
Anexo 6. Primer esquema general del proceso de evaporación-condensación de mercurio.....	87
Anexo 7. Primer esquema general del proceso de la amalgamación del cobre.....	87
Anexo 8. Montaje inicial para el proceso de evaporación y condensación.....	87
Anexo 9. Montaje inicial para el proceso de amalgamación de mercurio en el sistema.....	88
Anexo 10. Montaje de amalgamación en cobre.....	88
Anexo 11. Montaje para la desorción térmica de mercurio en cobre.....	89
Anexo12. Primeras señales de desorción y condensación de mercurio en las paredes del sistema.....	89
Anexo 13. Toma de muestras a la salida de la columna empacada.....	89
Anexo 14. Viruta de acero	90
Anexo 15. Experimento sin adsorbente en la columna.....	90
Anexo 16. Adición de mercurio en el sistema sin adsorbente.....	90
Anexo 17. Inyección de muestra al equipo <i>mercury analyzer</i> RA-915+ en modo de aire ..	90
Anexo 18. Septum en la tapa del recipiente	91
Anexo 19. Adición de teflón alrededor de la tapa del frasco.....	91
Anexo 20. Ingreso de nitrógeno al recipiente.....	91
Anexo 21. Cera líquida para el sellado del recipiente.....	91

Anexo 22. Captura de la alícuota de la fase vapor dentro del recipiente.....	92
Anexo 23. Introducción de la jeringa "gas tight" al recipiente.....	92
Anexo 24. Rotura de la bombilla dentro del recipiente.....	92
Anexo 25. Detección de mercurio, después de la rotura del bombillo.....	92
Anexo 26. Introducción de la muestra gaseosa con mercurio por el aditamento de aire	93
Anexo 27. Señal que arroja el equipo en modo aire.....	93
Anexo 28. Residuo del bombillo después de la cuantificación en aire.....	93
Anexo 29. Trituración del vidrio y polvo fluorescente en un mortero.....	93
Anexo 30. Vidrio de un tamaño homogéneo.....	93
Anexo 31. Medición del peso del polvo de vidrio sobre el porta muestras.....	93
Anexo 32. Balanza analítica con el porta muestra	94
Anexo 33. Porta muestra a la entrada del pirolizador del equipo.....	94
Anexo 34. Señal del equipo para la cuantificación de mercurio en la matriz sólida con ayuda del pirolizador del <i>analyzer mercury</i> con aditamento de pirólisis.....	94

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DEL COBRE COMO ADSORBENTE METÁLICO PARA EL RECICLAJE DE MERCURIO EN RESIDUOS DE LÁMPARAS FLUORESCENTES *

AUTOR: Freddy David Cediell**; Diego Oswaldo Pérez Acevedo**

PALABRAS CLAVES: Mercurio, lámparas fluorescentes compactas (LFC), efecto zeeman y adsorbente metálico

El problema ambiental más importante que presentan las lámparas fluorescentes compactas (LFC) es su contenido de mercurio, ya que afecta el medio ambiente y la salud humana, provocando el síndrome de Hunter-Russell y la enfermedad de Minamata entre otros efectos tóxicos. Debido a que el mercurio es un blanco de estrictas medidas de control, el reglamento técnico de iluminación y alumbrado público (RETILAP), bajo el Ministerio de Minas y Energía en su resolución 180540 de 2010 establece que las LFC deben contener una cantidad máxima de mercurio de 5 mg. Por esta razón la presente investigación tuvo como objetivo cuantificar la cantidad de mercurio en fase sólida y vapor, presente en diferentes lámparas fluorescentes usadas. Empleando el espectrómetro de absorción atómica RA-915+ con corrección de fondo basada en el efecto Zeeman. Y se diseñó un montaje experimental que permitió estudiar la eficiencia de adsorción y desorción del cobre como adsorbente metálico, con el objetivo de aportar a las investigaciones en alternativas para el reciclaje y tratamiento seguro de este tipo de lámparas. Los resultados obtenidos mostraron que en promedio las LFC contienen 0,4 mg de mercurio distribuido de la siguiente manera: 97% en la fase sólida y 3% en la fase vapor. Por tanto la gestión de estos residuos debe ir enfocada al tratamiento de la fase sólida, la que contiene la mayor cantidad de mercurio.

El cobre presentó una capacidad de adsorción de $6,3 \pm 0,3$ mg Hg/g Cu que corresponde, en promedio a 15 LFC, y un porcentaje de recuperación del $68\% \pm 1$.

*trabajo de grado

** Facultad de ciencias. Escuela de Química. Directora, E. Stashenko; Codirector: Jairo René Martínez

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE EFFICIENCY OF COPPER AS METALIC ADSORBENT FOR THE RECYCLING OF MERCURY IN FLUORESCENT LAMPS REMAINS *

AUTHORS: Freddy David Cedié^{**}; Diego Oswaldo Pérez Acevedo^{**}

KEY WORDS: Mercury, Compact fluorescent lamps, zeeman effect, metallic adsorbent

The most important environmental problem that compact fluorescent lamps (CFL) show is their content of mercury which affects the environment and human health leading to Hunter-Russel syndrome and Minamata syndrome among other toxic effects. Mercury is highly controlled by the law, In Colombia, the "reglamento técnico de iluminación y alumbrado público (RETILAP)" from the Ministry of Mines and Energy in resolution 180540 of 2010 stands that CFL must have a maximum quantity of 5mg. For this reason, this research aimed to quantify the amount of mercury in solid and gas phase, which was in different fluorescent lamps. Using the spectrometer of atomic absorption RA-915+ with background correction based on Zeeman effect. An experimental apparatus was designed to study the efficiency of adsorption and desorption of copper as a metallic adsorbent with the aim of contributing to alternative investigations for recycling and secure treatment of this kind of lamps. The results showed that in average, CFL contain 0.4 mg of mercury distributed as follows: 97% in solid phase and 3% in gas phase. Therefore, the treatment of these remains should be focused on working over the solid phase, which contains the bigger quantity of mercury.

Copper showed an adsorption capacity of $6,3 \pm 0,3$ mg Hg/g Cu which corresponds, in average to 15 lamps and a recovery percentage of $68\% \pm 1$.

*degree thesis

** Facultad de ciencias. Escuela de Química. Directora, E. Stashenko; Codirector: Jairo René Martínez

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se han producido notorios avances tecnológicos en materia de iluminación. A pesar de ello todavía se utilizan variantes mejoradas de la lámpara incandescente inventada por Edison en 1879. A partir de los comienzos del siglo XX, esta empezó a ser reemplazada por la tecnología fluorescente, basada en la ionización de gases, mucho más eficiente energéticamente, la cual contribuye a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Éstas pueden ahorrar hasta un 80% de energía eléctrica y tienen una vida doce veces mayor; sin embargo, su manufactura implica mayor consumo energético que la tecnología incandescente **(Subsecretaría de Energía Eléctrica de Argentina, 2006)**.

Basada en el uso de mercurio como fuente de luz, esta tecnología y su uso masivo han creado un foco importante de contaminación por mercurio, una vez las bombillas terminan su vida útil. La falta de tecnologías de reciclaje, conocimiento técnico, conciencia ambiental, protocolos y sistemas integrales para su recolección y tratamiento adecuado, hacen que estos residuos terminen por liberar al medio ambiente el mercurio contenido, desde rellenos sanitarios y demás lugares inadecuados **(Subsecretaría de Energía Eléctrica de Argentina, 2006)**.

Debido a sus propiedades fisicoquímicas características, el mercurio posee una gran capacidad de difundirse y bioacumularse en toda una cadena trófica. Sumado esto a su elevada actividad neuro-toxica, actividad teratogénica, afectación a diferentes órganos (hígado y riñones principalmente) **(EPA- 452/R-97-007, 1997; Gaona, 2004)** y los diversos focos de contaminación antropogénicos provenientes de procesos industriales o como parte esencial del funcionamiento de muchos otros dispositivos, se concluye que el mercurio debe seguir un estricto control. Se deben aunar esfuerzos en tratar de reducir su uso y explotación, así como en desarrollar tecnologías para su recuperación (reciclaje) en todos los procesos industriales y aparatos anteriormente dichos, dentro de los cuales se encuentran las lámparas fluorescentes.

El presente trabajo planteó como objetivo general el estudio, a escala de laboratorio, de un sistema de recuperación (reciclaje) de mercurio en residuos de lámparas fluorescentes. El mercurio se extrajo y concentró en un adsorbente metálico, aprovechando la facilidad que tiene el mercurio para alearse con varios de ellos, tales como el cobre, el oro, la plata o el zinc, entre otros **(Hiscox, 1982)**. Una vez aleado superficialmente o adsorbido sobre el metal, el mercurio puede ser fácilmente desorbido térmicamente.

Se busca una alternativa metodológica, que pueda llegar a ser económica, con una eficiencia de recuperación elevada que permita que trabajos posteriores en ingeniería puedan extrapolarla a una escala industrial, pues el fin último debe ser el aportar a sistemas de reciclaje con buena eficiencia energética que permitan cerrar el ciclo de vida, de manera sostenible, de este tipo de tecnologías de iluminación.

Como un aporte adicional, se presenta la cuantificación de mercurio en varios modelos de lámparas fluorescentes compactas (LFC), con un equipo basado en espectroscopía de absorción atómica diferencial de Zeeman (analizador RA-915+). Este equipo permite cuantificar mercurio directamente en matrices sólidas, líquidas y gaseosas, sin ningún tipo de pre-tratamiento de la muestra (**Mercury, 2001**). En lo que respecta a un análisis de mercurio en lámparas fluorescentes, se desconocen metodologías validadas. Para dicho objetivo se propone una metodología que, sin ser rigurosos en el ejercicio de la validación, puede ser un elemento de partida para su futura validación.

Respecto al nivel de mercurio en el medio ambiente, este ha aumentado considerablemente desde el inicio de la era industrial. El mercurio se encuentra actualmente en diversos medios y alimentos (especialmente el pescado) en todas partes del mundo a niveles que afectan adversamente a los seres humanos y la vida silvestre. La actividad del hombre ha generalizado los casos de exposición, y las prácticas del pasado han dejado un legado de mercurio en vertederos, los desechos de la minería y los emplazamientos, suelos y sedimentos industriales contaminados. Hasta las regiones donde se registran emisiones mínimas de mercurio, como el Ártico, se han visto adversamente afectadas debido al transporte transcontinental y mundial del mercurio (**EPA-452/R.97-007,1997**).

Pese a que hay un mayor conocimiento de los riesgos que entraña el mercurio, éste se sigue usando en diversos productos y procesos en todo el mundo. El mercurio elemental se utiliza en la minería del oro y la plata, en pequeña escala; en la producción de cloro alcalino; en los manómetros de medición y control; los termómetros, interruptores eléctricos; **lámparas fluorescentes** y amalgamas dentales. Los compuestos del mercurio se utilizan en baterías, biocidas, en la industria del papel, productos farmacéuticos, pinturas y desinfectantes de semillas y como reactivos de laboratorio y catalizadores industriales (**EPA-452/R.97-007,1997**).

Para el año 2009, la Unión Europea comenzó la sustitución gradual de bombillas, retirando del mercado a las antiguas bombillas incandescentes, sustituyéndolas por Fluorescentes y así expandiendo el uso de esta tecnología. Sin embargo, años después en su **DECISIÓN 24/3 IV SOBRE GESTIÓN DE LOS PRODUCTOS QUÍMICOS (PNUMA, 2007)** el **Consejo de Administración del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente** estableció un grupo de trabajo de composición abierta, integrado por gobiernos, organizaciones de integración económica regional y

representantes de interesados directos, encargados de examinar y evaluar opciones dirigidas a mejorar las medidas de carácter voluntario e instrumentos jurídicos internacionales nuevos o existentes para hacer frente a los retos planteados para el mercurio. Este grupo acordó **una paulatina disminución de la explotación minera de mercurio en todo el mundo**, cerrando las minas más importantes de explotación, teniendo como tiempo estimado para su máxima reducción, el año 2017 (**PNUMA, 2007**). En este conjunto de decisiones, se ordena también realizar esfuerzos tecnológicos por parte de los fabricantes de aparatos que contengan mercurio, para disminuir o eliminar las cantidades de mercurio requeridas para su funcionamiento, entre ellas, la tecnología de iluminación fluorescente (tubos fluorescentes y LFC), así como el desarrollo de tecnologías para su reciclaje.

En función de estas decisiones y en lo que respecta a la tecnología de lámparas fluorescentes, el mercurio contenido en ellas para su funcionamiento, se ha reducido paulatinamente durante los últimos años. Según la **Association of Electrical Equipment and Medical Imaging Manufacturers (NEMA)**, en promedio, el reporte de mercurio contenido en lámparas para el año de 1994 era de 30 mg/lámpara y para el año 1999 se había reducido a un promedio de 11.6 mg/lámpara (**PNUMA, 2002**). Sin embargo, se encuentra que éstas contienen suficiente cantidad de mercurio para seguir siendo tóxicas (Véase **Sección 5.6**).

En lo que respecta a la problemática en torno a los residuos de lámparas fluorescentes, el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial (MAVDT), y según la **Resolución 1511 de 2007 (Ministerio de Ambiente, Viviendo y Desarrollo Territorial, 2010)**, en Colombia, se consumieron en el mercado local 108.2 millones de unidades de bombillas, comprendiendo principalmente las siguientes tecnologías: incandescentes, 76.2 millones (70.4%); fluorescente tubular, 18.7 millones (17.3%); mercurio, haluro y sodio, 6.8 millones (6.3%); y, fluorescente compacta, 6.5 millones (6.0%). De este consumo nacional, se desechan anualmente en promedio 8.800 toneladas y se estima que para el año 2015 esta cifra ascenderá a 17.000 toneladas (**Ministerio de Ambiente, Viviendo y Desarrollo Territorial, 2010**).

Por último, el 19 de julio del año 2013 entró en vigencia la **ley 1672, por la cual se establecen los lineamientos para la adopción de una política pública de gestión integral de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE), y se dictan otras disposiciones**". Esta ley es de gran importancia, ya que es la que define, crea deberes y roles específicos, con especial rigor a importadores y comercializadores, y a todos los actores sociales implicados, incluyendo al gobierno, directa o indirectamente, en la contaminación asociada a los RAEE, categoría amplia de residuos que incluye todo tipo de aparato eléctrico y electrónico, entre estos, todos los tipos de bombillas. Se involucra a toda la población civil y personas jurídicas, buscando culturizar, eliminando hábitos

inadecuados de disposición final y facilitando la separación y entrega de los aparatos a gestores autorizados, con el fin de consolidar una gestión nacional efectiva. El gobierno tiene como obligaciones y objetivos, entre muchos otros, el estimular, y apoyar estrategias que surjan desde cualquier sector, tendientes a incrementar la conciencia ambiental de la población, así como la articulación de la investigación en ciencia y tecnología entorno a los sistemas de gestión y tratamiento de RAEE.

Ante este panorama jurídico, el presente trabajo busca, aparte de ser un aporte en materia tecnológica, ser un medio que aporte a la concientización por medio de la divulgación de los peligros a la salud y al medio ambiente que representan el mercurio y los residuos de lámparas que contienen mercurio.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar de manera aproximada la eficiencia del cobre como adsorbente metálico para su posible aplicación en el reciclaje de mercurio en bombillas fluorescentes.

1.2 Objetivos específicos:

- Identificar posibles metodologías específicas para la cuantificación directa del mercurio contenido en bombillas fluorescentes, sin tratamiento previo de la muestra, en la fase de vapor y en la fase sólida (polvo fluorescente más vidrio), con el analizador RA-915+.
- Diseñar un montaje experimental que permita estudiar la eficiencia de adsorción de vapor de mercurio a su paso por una columna empacada con cobre metálico.
- Determinar el porcentaje de recuperación del mercurio al utilizar el cobre como adsorbente.
- Cuantificar la concentración de mercurio en el gas de escape al final de la columna empacada con cobre pulverizado.
- Determinar la máxima cantidad de mercurio que es capaz de adsorberse en una columna con dimensiones y cantidad de cobre conocidas.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Generalidades del mercurio

El mercurio es uno de los elementos que tiene innumerables estudios sobre el impacto negativo a ecosistemas y seres humanos, ya que el mercurio puede aparecer en el ambiente bien sea por fenómenos naturales como erupciones volcánicas o por actividades humanas como las minerías de oro artesanales y de pequeña escala.

El mercurio (Hg) es un elemento presente en la naturaleza en el mineral llamado cinabrio. Está presente en muy pequeñas cantidades en los suelos no contaminados, a una concentración promedio alrededor de 10 y 20.000 ppm. En su forma pura, el mercurio es un metal blanco plateado, líquido a temperatura y presión estándar (**EPA-454/R-97-012, 1997**).

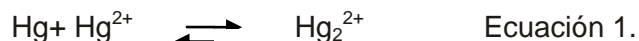
Tabla 1. Algunas propiedades del mercurio elemental

Propiedad	Valor
Número atómico	80
Peso atómico	200,59 g/mol
Punto de fusión	-38,87 °C
Punto de ebullición	356,58 °C
Densidad	13,546 g/cm ³
Presión de vapor a 25°C	2 x 10 ⁻³ mm Hg
Solubilidad en agua a 25 °C	20–30 µg/L
Número de registro CAS	7439-97-6

Tomada de: *Water treatment solutions Lenntech mercury* Disponible en internet [<http://www.lenntech.com/periodic/elements/hg.htm>] fecha de consulta 3 de Julio 2013

2.2 Química del mercurio

El mercurio existe en el ambiente en varias especies químicas: mercurio elemental, Hg^0 (conocido en el argot popular como azogue), mercurio monovalente: (Hg_2^{2+}) ión mercurioso o mercurio (I), mercurio divalente: (Hg^{2+}) ion mercúrico o mercurio (II). Estas tres especies coexisten en equilibrio (**Fergusson, 1990**). según se muestra a continuación:

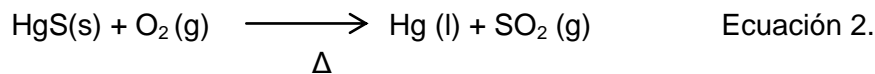


Las formas orgánicas son compuestos organometálicos en los cuales el mercurio está unido covalentemente a uno o dos átomos de carbono para formar compuestos del tipo RHgX y RHgR' , respectivamente. R y R' son grupos orgánicos. El enlace carbono-mercurio (Hg-C) de los compuestos órgano-mercuriales no es un enlace fuerte (cerca de 60 kJ/mol), pero en cambio es más estable frente al enlace mercurio-oxígeno (Hg-O).

Esto ayuda a explicar por qué los compuestos organometálicos de mercurio son estables al oxígeno y al agua y por tanto persistentes en el ambiente (**Fergusson, 1990**).

2.3 Extracción

El mercurio es extraído de una mena como sulfuro de mercurio (II), HgS o comúnmente llamado como el mineral cinabrio. Los depósitos de España e Italia representan unas tres cuartas partes del abasto mundial. Muchas menas de mercurio contienen una fracción de 1% de sulfuro, lo que explica el alto precio del metal. El mercurio se extrae fácilmente de la mena de sulfuro calentándola en aire. Se desprende vapor de mercurio, que después se condensa para obtener el metal líquido.



Pero no solo existe la extracción de mercurio en betas sino la denominada producción secundaria, que viene dada por el reciclaje, la recuperación y la reutilización del mercurio en procesos industriales. En 1997, la producción secundaria de mercurio en el mundo suponía aproximadamente un 40% de la producción primaria (**Gaona, 2004**).

2.4 Ciclo de mercurio

Las concentraciones de Hg metálico en cada una de las diferentes formas químicas, pueden fluctuar debido a:

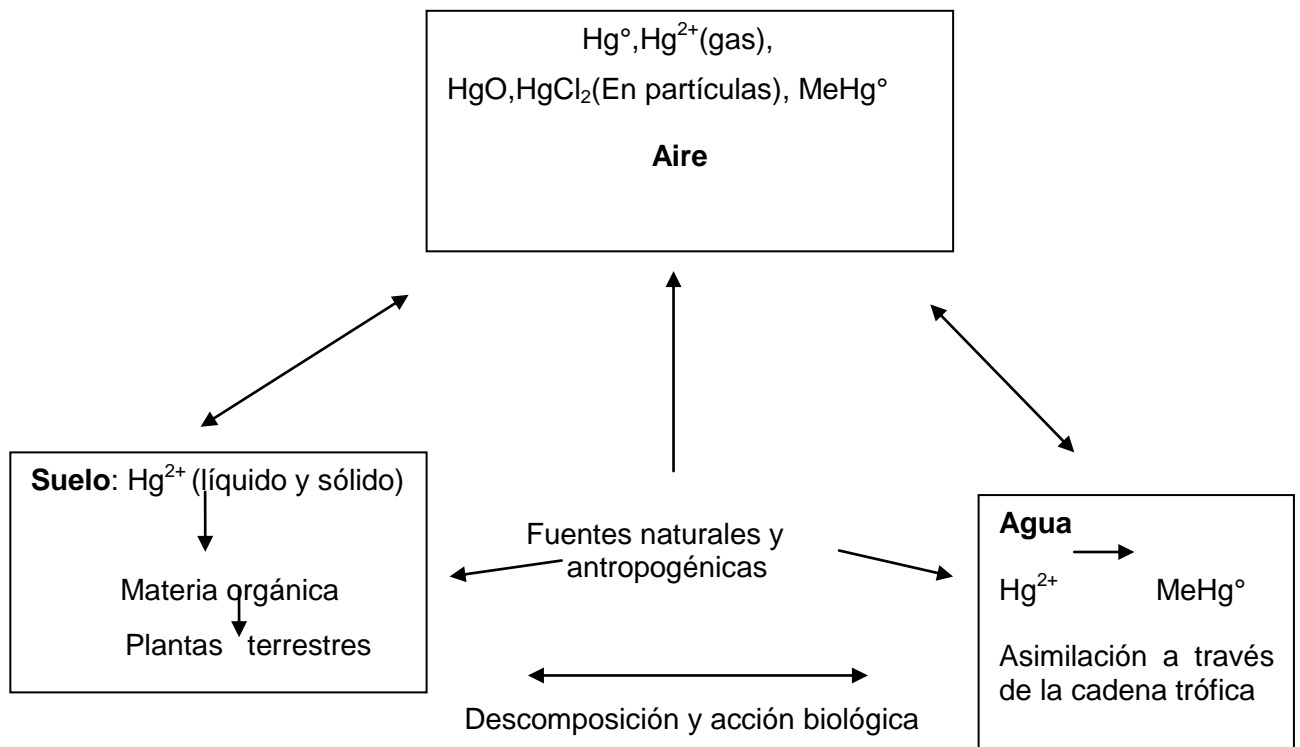
- La velocidad de las corrientes aéreas
- La cercanía de zonas mineras ricas en Hg.

Las zonas industriales son las razones primarias de la circulación del mercurio que se libera al aire, lo que provoca desechos gaseosos tóxicos perjudiciales para el ambiente. En el medio aéreo, el Hg existe en diversas formas químicas; gaseosa, o en forma adherida a partículas que vienen de erupciones volcánicas, o emanaciones naturales o antropogénicas. A su vez parte del metal que se encuentra en el aire, pasa al suelo y los depósitos acuíferos, por precipitación y solubilización, lo que aumenta los niveles de concentración de Hg en estos ambientes **(Ministerio de Salud de Perú, 2001)**.

El mercurio se encuentra en el aire como Hg^0 . El ozono (O_3) de la atmósfera oxida el Hg^0 a Hg^{2+} , el cual puede hidrolizarse y formar complejos. En los sedimentos, el Hg^{2+} puede metilarse y formar metilmercurio (MeHg), el cual puede ser asimilado más fácilmente por los organismos. El Hg, ya sea gaseoso, o en forma de partículas, puede ser depositado entre 100 y 180 km de distancia de la fuente de donde se produjo su emisión, ya sea en el aire, en sedimentos, o bien, puede llegar a depósitos naturales de agua, en donde es captado por peces y, de esta manera, se incorpora a la cadena trófica **(Ministerio de Salud de Perú, 2001)**.

En el agua, el Hg se encuentra principalmente en forma inorgánica, la cual puede pasar a compuestos orgánicos por acción de los microorganismos presentes en los sedimentos. De éstos, puede pasar al plancton, algas, y sucesivamente, a los organismos de niveles tróficos superiores como los peces, las aves rapaces e, incluso, el hombre. Una parte del metal que se encuentra disuelto puede evaporarse y entrar al aire y, otra, pasar a los suelos. El Hg, en su forma orgánica, puede ser incorporado a las plantas por absorción a través de las raíces. Del suelo, una parte del Hg puede evaporarse al ambiente, biomagnificarse a través de la cadena trófica o ser arrastrado a los océanos, a través de los mantos freáticos, con lo que se cierra el ciclo del Hg en la naturaleza **(Ministerio de Salud de Perú, 2001)**.

Figura 1. Representación esquemática del ciclo del mercurio



Tomado de: Perú, Ministerio de Salud. Evaluación de riesgo ambiental del mercurio en la actividad aurífera. Lima. **2001**. 8 p.

El sulfuro de mercurio no es atacado por agentes presentes en la atmósfera (CO_2 , O_2 y H_2O). No entra en el ciclo del agua, siendo esto una incorporación insignificante del mercurio a las cadenas tróficas por esta vía (**PNUMA, 2002**).

Todas las formas de mercurio pueden llegar a acumularse, pero el metil mercurio se absorbe y acumula más que otras formas (**ATSDR, 1999**). El mercurio inorgánico también puede ser absorbido pero por lo general en menores cantidades y con menor eficiencia que el metil mercurio (**ATSDR, 1999**). En comparación con otros compuestos de mercurio, la eliminación del metil mercurio en peces es muy lenta. Durante los últimos 25 años, se han duplicado e incluso cuadruplicado los niveles de mercurio en focas anilladas y belugas de algunas áreas del Ártico canadiense y Groenlandia. En aguas más cálidas los mamíferos marinos depredadores también pueden estar en riesgo. Las aves piscívoras se exponen al mercurio por el pescado que consumen. En las regiones donde los peces tienen altas concentraciones de mercurio, estas aves pueden correr el riesgo de sufrir efectos en la reproducción y el comportamiento. El uso de aves marinas como bioindicadoras de la calidad del medio marino está ampliamente reconocido. (**PNUMA, 2010**).

2.5 Aplicaciones.

Una de las mayores aplicaciones del mercurio, particularmente en Suramérica y que ha originado un impacto importante en el medio ambiente y en la salud de muchas poblaciones, es su utilización en los procesos de extracción del oro a cielo abierto de manera artesanal, donde se contaminan aguas y se liberan vapores a la atmósfera. El mercurio es ampliamente utilizado en la industria eléctrica como sustancia indispensable en el funcionamiento de aparatos como termómetros, termostatos, barómetros, interruptores eléctricos, rectificadores de arco, en celdas de las baterías de mercurio, lámparas fluorescentes de cátodo caliente, lámparas eléctricas de descarga (excepto lámparas ultravioletas), lámparas de mercurio o de vapor de sodio, relés, hidrómetros, tubos de rayos catódicos de televisión, en laboratorios como compuestos orgánicos de mercurio, en equipos médicos; la amalgama de sodio y la amalgama de zinc se usan como agentes reductores en el laboratorio **(Olivero et al., 2002)**; la amalgama más común de todas, es la amalgama dental, una aleación de Ag(66.7-74.5%), Sn(25.3-27%), Cu(0.0-6.0%) y Zn(0.0-1.9%) y se usa para tapar caries **(Olivero et al., 2002; Gaona, 2004)**. El material es apropiado para este fin ya que se expande ligeramente al formarse la amalgama, no se fractura fácilmente y tiene un coeficiente de expansión térmica bajo, por lo que el contacto con sustancias calientes no produce gran expansión. En general, el uso del mercurio es un poco más amplio, como por ejemplo: su utilidad como cátodo en la electrólisis de la solución del cloruro de sodio para producir soda cáustica y cloro gaseoso. Cantidades del orden de 10 toneladas del líquido metálico son usadas en cada planta de procesamiento **(Olivero et al., 2002)**. Otros compuestos del mercurio se usan en pinturas para evitar la proliferación de hongos, y para el control de infecciones fúngicas en semillas y en plantas bulbosas. Cada día se va reduciendo la utilización de mercurio debido a la concienciación de los países desarrollados y sobre todo por las leyes más estrictas impuestas. Así, en Dinamarca el uso del mercurio disminuyó desde 30 toneladas en 1977-78 hasta 10 en 1990, mientras que en Francia se pasó de 300 toneladas en 1970 a 6.12 toneladas en 1990-92. Reducciones similares se dieron en países como Suiza, Noruega u Holanda **(Gaona, 2004)**.

2.5.1 El mercurio de los instrumentos médicos.

Los termómetros, que sirven para medir la fiebre, contienen mercurio **(OMS, 2013)**. Durante mucho tiempo los hospitales y centros de atención de salud han usado estos instrumentos que contienen mercurio, que puede vaporizarse y exponer a los trabajadores de la salud y a los pacientes en el momento en que algún instrumento se rompa. Los hospitales informan que frecuentemente reemplazan gran cantidad de termómetros al año por cada cama hospitalaria. Una encuesta que se realizó en un hospital de 250 camas, mostró que en un solo año se rompieron 4700 termómetros de mercurio para medir la fiebre **(Uram, 2010)**.

2.5.2 Termostatos

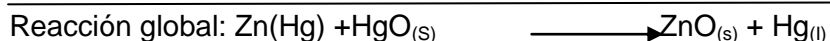
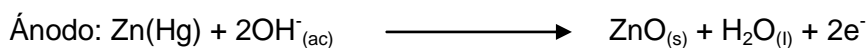
La mayoría de los termostatos contienen mercurio, y se utilizan en el hogar para controlar los instrumentos de calefacción o enfriamiento.

Los termostatos de mercurio tienen espirales bimetálicas que se contraen y expanden con la temperatura ambiente. Cuando la espiral se contrae o se expande, se activa un interruptor de mercurio y abre o cierra un circuito que hace que un horno, bomba de calor o acondicionador de aire se encienda o se apague. La cantidad promedio de mercurio de un termostato residencial análogo es de aproximadamente 2.8 g. Los termostatos industriales pueden contener mucho más mercurio (**NEWMOA, 2010**).

2.5.3 Pilas y baterías

La función principal del mercurio en las pilas y baterías es prevenir la acumulación de gas de hidrógeno que hace que la batería se expanda y surjan fugas. También se ha usado el mercurio como electrodo en las baterías de óxido de mercurio. La industria de mercurio en los Estados Unidos en la década de 1980, consumía más de 900 toneladas métricas de este metal en la fabricación de baterías (**NEMA 2002**).

Figura2. Reacción del mercurio como electrodo en las baterías de óxido de mercurio



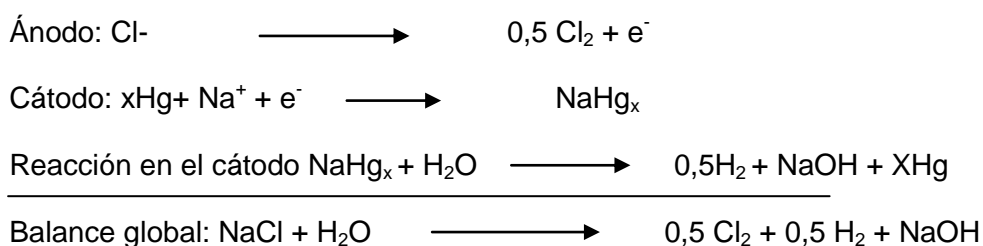
Tomada de: CHANG R. Química. Ed 4. México: MCGRAW-HILL, **1992**. p.p. 794.

Las pilas con el mayor contenido de mercurio son las pilas de óxido de mercurio, que tienen un 40 por ciento de mercurio por peso. Estas pilas son apreciadas por tener una densidad alta de energía y una curva de voltaje plana y se han utilizado en aplicaciones tales como audífonos para sordera, relojes, calculadoras, cámaras electrónicas, instrumentos de precisión e instrumentos médicos. Sin embargo, se ha podido encontrar evidencia de que las pequeñas pilas de óxido de mercurio se siguen produciendo en alguna parte del mundo. Por otro lado, las pilas de óxido de mercurio de gran tamaño aún se producen para aplicaciones militares y médicas y en equipos industriales, donde una corriente estable y una larga vida útil son consideradas esenciales. Según un informe de la Comisión Europea, en 2007 se vendieron en los países de la Unión Europea pilas de óxido de mercurio que contenían entre 2 y 17 toneladas métricas de mercurio (**NEMA, 2002**).

2.5.4 Industrias cloro-álcali

El uso del mercurio en esta industria cumple como función de cátodo para la elaboración de NaOH y Cl₂. Pese a que ya se está reemplazando por otras tecnologías, existen todavía en todo el mundo un gran número de este tipo de industrias. El costo energético es muy elevado así como son graves los riesgos para el medio ambiente. Los productos obtenidos a partir de este método son de elevada pureza y concentración (**Gaona 2004**).

Figura 3. Proceso de cátodo de mercurio



Tomada de: Gaona X., El mercurio como contaminante global, desarrollo de metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación al medio ambiente. Tesis doctoral Universidad Autónoma de Barcelona; Departamento de Química, **2004** 23-24 p.

2.5.5 Amalgamas dentales de mercurio

La amalgama es una aleación de metales (plata, estaño y cobre) que contiene mercurio elemental. Por peso, aproximadamente el 50 % de la amalgama dental es mercurio elemental. Los dentistas la usan para rellenar las cavidades de los dientes deteriorados. En la actualidad muchos dentistas compran la amalgama dental en cápsulas que vienen en distintos tamaños. El contenido de mercurio de cada cápsula puede variar entre 100 y 1000 mg de mercurio (**NEWMOA, 2010**).

Se ha calculado que la cantidad de mercurio que una persona con amalgamas absorbe, está entre 3 y 17 µg de vapor de mercurio en su sangre cada día. Es una exposición pequeña, pero es mucho más grande que la exposición humana promedio causada por el contenido de mercurio del aire libre que respiramos (**OMS, 2005**).

Los estudios que se han realizado sobre los posibles daños de la exposición al mercurio causada por la amalgama dental han llegado a conclusiones que difieren bastante entre sí. Algunos estudios han encontrado evidencias que sugieren que el mercurio de la amalgama dental puede conducir a diversos problemas de salud, entre ellos nefrotoxicidad, cambios neuroconductuales, autoinmunidad, estrés oxidativo, autismo y

alteraciones de la piel y la mucosa. Se han citado también evidencias que sugieren una relación entre la exposición a dosis bajas de mercurio con el desarrollo de la enfermedad de Alzheimer y de la esclerosis múltiple (Mutter, 2005).

2.5.6 Fuentes luminosas eléctricas con mercurio

2.5.6.1 Funcionamiento de las lámparas fluorescentes

Las lámparas fluorescentes funcionan por una descarga eléctrica, que se produce al darle paso una corriente, excitando a los átomos de mercurio que liberan radiación UV. Se requieren materiales fluorescentes (Véase **Tabla 2**), que absorban esta radiación UV y emitan luz “blanca”. Las lámparas fluorescentes proveen la más importante aplicación de “fluorescencia”. Su composición es mostrada esquemáticamente en la **Figura 5**. Esta consiste en un tubo de vidrio recubierto en su superficie interior con un material fluorescente y llenado con una mezcla de vapor de mercurio y argón. A través de la lámpara pasa una corriente eléctrica, los átomos de mercurio son bombardeados por electrones excitados a niveles energéticos superiores. Ellos pueden retornar a los estados fundamentales, acompañados por la emisión de luz UV de dos longitudes de onda características, 2540 y 1850 Å. Esta luz irradia la cubierta fluorescente en el interior de la superficie de vidrio recubierto, la cual subsecuentemente emite luz blanca (Marrufo, 2004).

Figura 4. Fenómeno de fluorescencia.

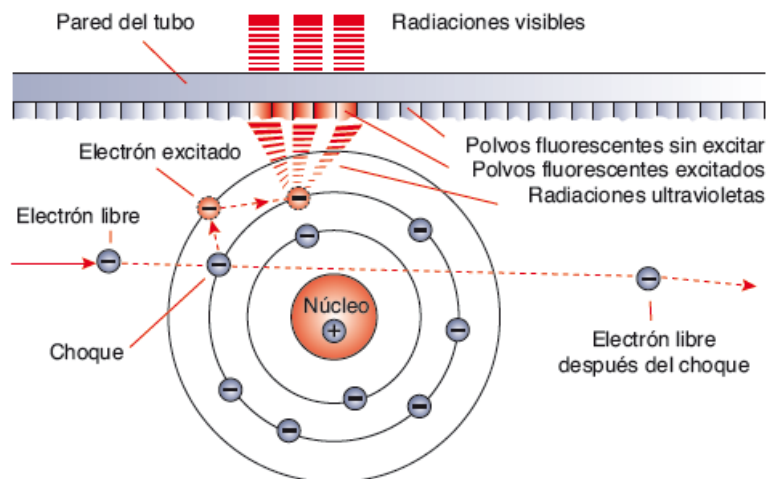


Figura tomada de Marrufo E., Instalaciones eléctricas interiores. Grado medio. España: Mc Graw Hill. 2004. 187-190 p.

Figura 5. Esquema de una lámpara fluorescente

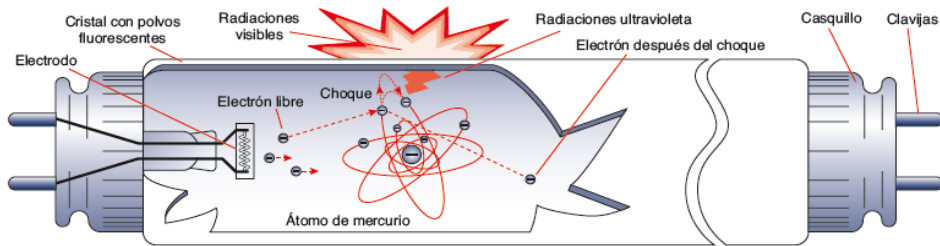


Figura tomada: Marrufo E., Instalaciones eléctricas interiores. Grado medio. España: Mc Graw Hill. 2004. 187-190 p.

2.5.6.2 Elementos de un tubo fluorescente

Los principales componentes son: tubo de descarga es el que está en contacto con el exterior, dos casquillos de conexión, clavijas a las que se conectan los electrodos en forma de filamentos, el gas inerte o de relleno y los polvos fluorescentes (Marrufo, 2004).

- **Tubo de descarga**

Es un tubo cilíndrico sellado que aísla los electrodos y el gas inerte (argón) del medio ambiente. Suele estar construido de cristal o cuarzo y su cara interna está recubierta de una capa de polvos fluorescentes (Véase **Figura 5**). Puede estar de varias formas: recto, circular, en U, etc (Marrufo, 2004).

- **Casquillos de conexión**

Los tubos fluorescentes contienen dos casquillos de conexión, uno en cada extremo, unidos a las clavijas que van unidas eléctricamente con los electrodos. Las clavijas están separadas del cuerpo del casquillo por medio de una pieza aislante, que puede ser baquelita, plástico, etc. (Marrufo, 2004).

- **Electrodos**

Constituidos de tungsteno y recubiertos con bario o cesio, son los responsables de la emisión de la gran cantidad de electrones, se encuentran enrollados en doble o triple espiral (Marrufo, 2004).

- **Gas inerte**

Los gases inertes utilizados por lo general son: el argón y el neón, que son fácilmente ionizables e inertes; se añade una pequeña cantidad de mercurio elemental, Hg, que cuando la lámpara no se usa permanece en estado líquido. Como el argón es muy ionizable, la primera descarga tiene lugar a través de él, de modo que genera una temperatura que alcanza a volatilizar al Hg que se encuentra a una presión aproximadamente de 1.07 Pa. Posteriormente se mantiene la descarga como si dentro del tubo fluorescente solo hubiese mercurio (Marrufo, 2004).

- **Polvos fluorescentes**

Es la cubierta del tubo fluorescente, que convierte la luz UV en visible producida en la descarga. Es, por lo tanto, el elemento más importante en lo que se refiere a fuentes de luz, ya que aproximadamente el 90% de la luz emitida por los tubos se debe a su acción.

Las sustancias fluorescentes que se emplean determinan el rendimiento y el color de la luz emitida **(Marrufo, 2004)**.

Tabla 2. Diferentes sustancias fluorescentes usadas.

Sustancia	Utilidad
Halofosfatos de calcio	Alta eficacia luminosa
Silicato de calcio	Buen rendimiento de color
Aluminatos de magnesio con aditivos	Aumentan la eficacia luminosa y el rendimiento en el color
Borato de cadmio	Produce el color rosa claro
Silicato de cadmio	Produce el color amarillo-rosa
Silicato de cinc y berilio	Produce el color amarillo-verde
Tungstato de magnesio	Produce el color azul

Tomado del: Marrufo E., Instalaciones eléctricas interiores. Grado medio. España: Mc Graw Hill. **2004**. 187-190 p.

- **Equipo complementario para lámpara fluorescente**

El funcionamiento de una lámpara fluorescente también depende de otros artefactos, pues de lo contrario no se encendería a no ser que le aplicáramos una tensión muy elevada. Pero ello pondría en peligro la vida del tubo y su duración sería mucho más corta. **(Marrufo, 2004)**.

Lámparas fluorescentes con cebador, pueden ser convencionales o electrónicas. Este provoca el calentamiento de los electrodos, y su encendido. Una vez encendido el tubo fluorescente, el cebador no tiene ninguna misión. El cebador consta de una ampolla de dos láminas, una de ellas bimetálica, situada en el interior de una ampolla de vidrio llena de gas neón a baja presión. El cebador incorpora exteriormente un condensador antiparásito conectado en paralelo con este, y el conjunto está encerrado en un cilindro protector de material aislante, del que salen los dos bornes para su conexión al porta cebador **(Marrufo, 2004)**.

La cantidad máxima de mercurio, que pueden contener las lámparas fluorescentes, se muestra en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Máximo contenidos de mercurio en lámparas fluorescentes:

Tipo de lámpara	Máximo contenido de mercurio, mg
Fluorescente compacta	5
Fluorescente tubular con halofosfato	10
Fluorescente tubular con trifosfato para vida normal	5
Fluorescente tubular con trifosfato para vida alargada	8

Tomado del Ministerio de Minas y Energía, resolución N.º 180540, anexo general, reglamento técnico de iluminación y alumbrado público RETILAP, **2010**. p.p.42

- **Otras lámparas que contienen mercurio**

En el mercado se encuentran otros tipos de lámparas que contienen mercurio, considerándolas lámparas de descarga de alta intensidad (DAI). Este nombre se usa habitualmente para varios tipos de lámparas, incluyendo las lámparas de haluros metálicos, de sodio a alta presión y de vapor de mercurio (**Marrufo, 2004**).

2.6 Efectos tóxicos del mercurio

El mercurio es un metal pesado y su presencia en el cuerpo resulta tóxico a partir de ciertos niveles de concentraciones, que dependen fundamentalmente de:

- De la vía de exposición
- Del tiempo de contacto con el compuesto tóxico que permite su absorción
- Del tiempo que permanezca éste dentro del organismo
- Del tiempo que tarde la aplicación de un tratamiento adecuado
- Del estado físico y características de cada paciente (edad, peso, estado, nutricional, enfermedades asociadas, etc.) (**Monteagudo, 2001**).

La fuente de exposición más significativa es la dieta, particularmente la dieta a base de pescados y mariscos. En el caso del vapor elemental, la fuente más importante para la población en general son las amalgamas dentales. Pero a veces la exposición en el

ambiente de trabajo puede ser muchas veces mayor. En lo que respecta a compuestos inorgánicos de mercurio, los alimentos constituyen la fuente más importante para la mayoría de la gente. Sin embargo, para ciertos segmentos de la población, el uso de crema y jabones a base de mercurio para aclarar la piel, y el uso de mercurio con propósitos culturales/rituales o en medicina tradicional (**Monteagudo, 2001**).

2.6.1 Toxicocinética

2.6.1.1 Absorción:

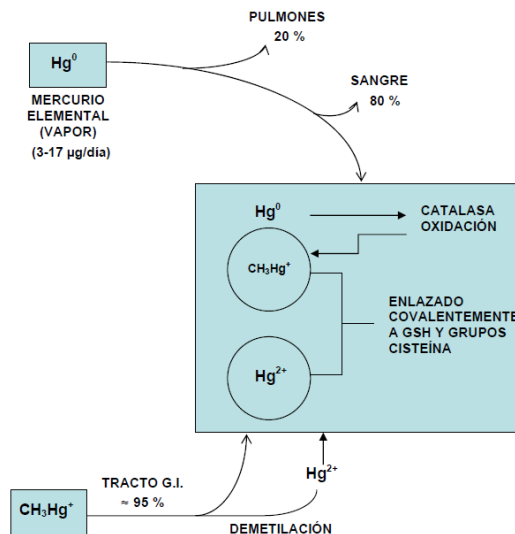
Las vías de ingreso del mercurio al organismo humano son:

Vía respiratoria (absorción por inhalación):

No es frecuente la absorción de los metales en estado de gas o vapor excepto para el caso del mercurio. Los gases altamente solubles en agua se disuelven en la mucosa de la membrana o en el fluido del tracto respiratorio superior, mientras que los gases y vapores menos solubles en agua, penetran más profundamente en el árbol bronquial alcanzando el alvéolo.

Se tiene que del 75 al 85% del mercurio elemental entra por vía inhalación, a través del pulmón obteniéndose aproximadamente un 80% de retención y un 100% de absorción. Tan solo un 7% del mercurio retenido se pierde de nuevo con el aire espirado, con una vida media de 18 horas (**Monteagudo, 2001**).

Figura 6. Absorción por inhalación del vapor de mercurio y del mercurio orgánico



Tomado de: QUIG D. Cysteine metabolism and metal toxicity. *Altern. Med. Rev.*, **1998**; 3(4): 262-270 p.

2.6.1.2 Vía digestiva (absorción por ingestión)

La forma del mercurio elemental se absorbe muy poco en el organismo (tracto gastrointestinal), alrededor de valores inferiores al 0,01%. Para el Hg^{2+} la vía gastrointestinal si es muy importante, de forma que la intoxicación accidental o intencional por HgCl_2 (sublimado corrosivo) no ha sido rara a través de la historia. Tras una ingestión elevada se presenta una acción cáustica e irritante por la formación del albuminato soluble que genera una alteración en la permeabilidad del tracto gastrointestinal que favorece la absorción y, por tanto, la toxicidad (**Monteagudo, 2001**).

2.6.1.3 Vía cutánea (absorción por contacto)

Es muy probable que el Hg^0 pueda atravesar la piel, pero no se dispone en la actualidad de cifras cuantitativas. Es dudoso, sin embargo, que esta vía de absorción juegue un papel importante en comparación con otras, es más, parece probable que penetre más mercurio en el organismo por inhalación que por vía cutánea (**Monteagudo, 2001**).

2.6.2 Mecanismo de acción.

El mercurio se liga por enlaces covalentes al sulfuro de los grupos sulfhidrilos; reemplaza el ión hidrógeno ubicado en estos grupos, lo que da como resultado disfunción de los complejos enzimáticos, mecanismos de transporte, membranas y proteínas estructurales. El mercurio reacciona con grupos fosforilados, carboxilados y aminados (**Ministerio de la Protección Social, 2008**).

2.6.2.1 Modelo toxico cinético de eliminación

La orina y las heces son las rutas preferentes de eliminación para los compuestos inorgánicos. La cinética para el vapor de mercurio presenta dos fases: la primera es dosis dependiente y la segunda, más lenta, parece ser común a distintas dosis. La vida media de excreción urinaria es de 1,3 días, para la primera fase, y de 36,5 días, para la segunda.

En el caso de los otros compuestos inorgánicos, la vida media para casi todos es de 40 días (**Ministerio de la Protección Social, 2008**).

Tabla 4. Distribución del contenido corporal de mercurio

Órgano/Tejido	Mercurio total %	Metilmercurio, %
Músculo	44	54
Hígado	22	19
Riñón	9	-
Sangre	9	15
Pelo	8	-
Cerebro	4	7
Intestino	-	3

Tomado de: ESPAÑOL. C.S. Toxicología del mercurio. Actuaciones preventivas en sanidad laboral y ambiental. JORNADA INTERNACIONAL SOBRE EL IMPACTO AMBIENTAL DEL MERCURIO UTILIZADO POR LA MINERÍA AURÍFERA ARTESANAL EN IBEROAMÉRICA. Lima, Perú. 26, 27 y 28 de septiembre de **2001**. p.p 2.

2.7 Amalgamas

Definición. Se da el nombre de amalgamas a las aleaciones de los metales con mercurio: esta palabra, debida a los alquimistas, significa blandura o plasticidad, porque el mercurio en exceso disuelve un gran número de metales (**Hiscox, 1982**).

2.7.1 Preparación de las amalgamas

El mercurio forma amalgamas con casi todos los metales uniéndose directamente y con facilidad, ya sea en frío o en caliente, con potasio, sodio, bario, estroncio, calcio, magnesio, zinc, cadmio, estaño, antimonio, plomo, bismuto, plata y oro; también se une directamente, pero más difícilmente, con aluminio, cobre y paladio (Véase **Figura 7**). La mezcla se efectúa casi siempre a temperatura ambiente; sin embargo, algunos metales, como el aluminio y el antimonio, se combinan con el mercurio solamente cuando se calientan en presencia de este último. El mercurio no ejerce acción directa alguna sobre los metales de punto de fusión elevado, como el manganeso, hierro, níquel, cobalto, uranio, platino y sus análogos (**Hiscox, 1982**).

2.7.2 Propiedades generales

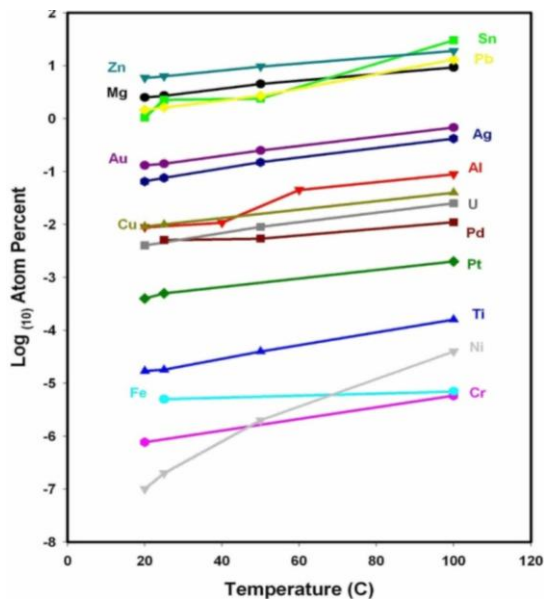
Las amalgamas son líquidas cuando el mercurio se encuentra en exceso; son sólidas, aunque fácilmente fusibles, cuando predomina el metal amalgamado (**Hiscox, 1982**).

Las amalgamas presentan brillo y estructura metálicas. Forman combinaciones metálicas cristalizadas, de proporciones constantes, disueltas en un exceso de mercurio, el cual puede separarse por compresión a través de una piel de gamuza, o por filtración en un embudo de cristal de pico muy fino, terminado en un orificio casi capilar (**Hiscox, 1982**).

Cuando el calor de fusión de un metal sea menor o mayor que el de su combinación con el mercurio, la amalgama de este metal produce una elevación o un descenso de temperatura. Por ejemplo, el potasio el sodio y el cadmio, al alearse con el mercurio, desprenden calor, mientras que el zinc, antimonio, estaño, bismuto, plomo y plata se combinan con el mercurio absorbiendo calor (**Hiscox, 1982**).

El calor descompone todas las amalgamas, vaporizando al mercurio y dejando como residuo al metal o aleación que estaba unido al mercurio (**Hiscox, 1982**).

Figura 7. Solubilidad de metales en mercurio



Tomado de: IUPAC, **1986**, Metals in Mercury: International Union of Pure and Applied Chemistry. Solubility Data Series, C. Hirayama, Z. Galus and C. Guminski, Eds., Pergamon Press, H. Clever, Editor, New York, NY, Vol. 25.

con el fin de encontrar alternativas económicas para un estudio básico de la adsorción de mercurio con materiales metálicos, utilizándose como relleno en una columna empacada,

se eligió el cobre por su economía y abundancia en otros residuos, como son los cables eléctricos de diámetros pequeños, los cuales pueden ser cortados fácilmente. Metales como la plata y el oro, más afines con el mercurio, pueden ser mejores, pero su limitación es el precio.

El zinc, pudiese representar una excelente opción, según la **Figura 7**, sin embargo, algunos estudios muestran una baja capacidad de adsorción (**Natalie, 2008**) y el óxido de zinc, de fácil formación, representa, similar al cobre, un inconveniente (**Jin-song ZHOU, 2013**).

3 ANTECEDENTES

3.1 Contaminación por mercurio

El uso del mercurio, ha ocasionado tragedias como la ocurrida en la Bahía de Minamata, Japón, en 1953 (**Kondo, 2000**), en la cual los pescadores y las familias que vivían a orillas de la bahía, sufrieron los estragos de una enfermedad neurológica, conocida luego como mercurialismo. A consecuencia de esta enfermedad murieron 44 personas y muchos sobrevivientes quedaron paralizados de por vida. Los estudios epidemiológicos realizados indicaron que el punto común entre los afectados era la dieta, la cual consistía básicamente en pescado y moluscos de la bahía. Posteriormente, los análisis químicos realizados determinaron que se trataba de un compuesto orgánico del mercurio (metilmercurio). La responsabilidad de este incidente recayó sobre una fábrica de productos químicos, que producía acetaldehído utilizando mercurio como catalizador (**Chang, 1996**).

Otra tragedia por envenenamiento con mercurio ocurrió en Irak, en 1960, cuando se intoxicaron personas al consumir pan que había sido preparado con semillas expuestas a un fungicida que contenía mercurio (**Aposhian, 1995**).

En los EE.UU. la intoxicación humana fue el resultado de la ingestión de carne de cerdos alimentados con granos tratados con un fungicida órgano-mercurial (**Chang, 1996**).

En Colombia tampoco ha escapado de los problemas de contaminación por mercurio. En 1975, se descubrió en Cartagena que la planta Álcalis de Colombia estaba contaminando la bahía con este metal (**Chang, 1996**).

3.2 Experiencias internacionales en el reciclaje de lámparas

La compañía Osram Sylvania, a principios de la década de los 80 desarrolló un proceso de lámparas fluorescentes que aumentó a través de los años. En Alemania, las compañías de disposición de residuos y varias fábricas de lámparas fundaron el *Lamp*

Recycling Working Group y, a partir de ahí, se recuperan materiales secundarios de la corriente de residuos y se los utiliza en la producción de nuevas lámparas.

Debido a que las lámparas difieren en diseño y contenido de materiales, por mucho tiempo resultó imposible un reciclaje completo.

Un dato muy interesante es que a partir del reciclado de uno de sus modelos de lámparas, la empresa Osram pudo no solo reciclar el 100% del vidrio y del aluminio, sino también del fósforo, logrando así reducir a la mitad el consumo de energía que demanda la producción de este elemento **(Elias, 2009)**.

4. ESTADO DEL ARTE

4.1 Técnicas analíticas para mercurio

En la llamada química “húmeda” existen diversos métodos de análisis para la determinación de mercurio, siendo los métodos volumétricos los preferidos, particularmente, la titulación con tiocianato (método Volhard). Los métodos gravimétricos también son empleados para este fin, pero presentan menor utilidad, debido, principalmente, a la volatilidad tanto del mercurio como de la mayoría de sus compuestos a temperaturas moderadamente bajas, y, por tanto, no pueden ser calentados hasta peso constante **(Snell et al., 1972)**.

La determinación de cantidades pequeñas y trazas de mercurio puede llevarse a cabo por los métodos colorimétricos. Pero la creciente demanda de análisis generada a comienzos de los años 60, a partir de la importancia lograda por el mercurio y sus compuestos como contaminantes del aire, agua, tejidos animales y vegetales, no podía manejarse empleando únicamente tales métodos. De esta forma, se estimuló la investigación de métodos que fueran parcial o totalmente automatizados, resultando así los métodos instrumentales, en particular, la espectrofotometría de absorción atómica (AAS), como herramienta importante en el análisis de trazas y las técnicas de emisión atómica, espectroscopia de fluorescencia atómica y la espectrometría de masas con fuentes de plasma **(Snell et al., 1972)**.

Para llevar a cabo determinaciones de mercurio total es frecuente usar la generación de vapor frío de mercurio elemental. Esta técnica requiere que las muestras hayan sido tratadas previamente para asegurar que todo el mercurio se encuentra en su estado de oxidación +2, es decir, en forma de mercurio inorgánico. Así, cuando este mercurio se ponga en contacto con el agente reductor se formará mercurio elemental que es purgado de la disolución y transportado al detector. Además de este pre-tratamiento oxidante, en el caso de que la muestra sea sólida, también será necesaria una etapa previa de extracción **(Snell et al., 1972)**.

Dentro de los diferentes procedimientos físicos y químicos que deben aplicarse a la muestra, previos a la determinación de mercurio por cualquiera de los métodos (excepto las técnicas de pirólisis) dependiendo del tipo de matriz y el método utilizado, consiste en la **descomposición de la muestra**. Para esto, pueden utilizarse algunos ácidos inorgánicos concentrados, tales como el clorhídrico (HCl) o nítrico (HNO₃), con el fin de digerir el material orgánico y solubilizar el mercurio en la fase acuosa. Otro de los procedimientos empleados es la **separación del metal**, el cual puede realizarse por diferentes procesos, tales como la volatilización del mercurio, por medio de técnicas cromatografías y de intercambio iónico (**Snell et al., 1972**).

4.2 Detección e identificación de mercurio

El mercurio puede ser detectado por espectroscopia de emisión, debido a que su espectro contiene dos líneas intensas a longitudes de onda (λ) = 4358.35 y 2536.52 Å (**Snell et al., 1972**).

Para la detección de mercurio por medio de ensayos de coloración, los reactivos utilizados no son suficientemente específicos. Por este motivo, es necesario realizar algunas separaciones previas a la aplicación de determinadas pruebas (**Snell et al., 1972**). En la **Tabla 5**, se muestran algunos de los ensayos más empleados.

Tabla 5. Ensayos de color para la detección de mercurio

Reactivo	Ensayo para	Resultado	Límite de identificación ^{a,b}
Difenilcarbazona	Hg(I) o Hg(II)	Color azul violeta	1.0
Ditizona	Hg(I) o Hg(II)	Color amarillo Hg(I), color naranja Hg (II) en CCl ₄	0.25
Yoduro de cobre (I)	Hg(II) solamente	Color naranja a rojo	0.003
Nitrito más ión plata	Hg(I) solamente	Color negro	

^aExpresado en µg de Hg; ^b La sensibilidad de la mayoría de estos ensayos puede ser reducida por aniones, como los haluros, tiocianatos, tiosulfato y cianuro, que forman complejos con el Hg (II).

Tomado de: Snell F., Etre L. *Encyclopedia of industrial Chemical Analysis*. New York. JHON WILEY & SONS, 1972. 10-53 p.

4.3 Métodos volumétricos

La titulación complejométrica con tiocianato (método Volhard) es la preferida entre los diversos procedimientos de titulación que han sido propuestos. Otros métodos, dignos de consideración, son la valoración complejométrica con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y la valoración yodométrica; para el Hg (I), se emplea la valoración oxidimétrica con el ion férrico (**Snell et al., 1972**).

4.4 Determinación de mercurio en cantidades de trazas

Los métodos para la determinación de mercurio en cantidades de trazas (concentraciones menores de 100 ppm) (**Rubinson, 2001**) pueden ser clasificados en fotométricos, micrométricos, polarográficos, cromatográficos, potenciométricos (electrodos selectivos de iones) y análisis de activación. Los métodos colorimétricos incluyen colorimetría (radiación visible y ultravioleta), espectrografía (espectroscopía de emisión) y AAS (**Snell et al., 1972; Engel, et al., 2000**).

En la AAS, el vapor de mercurio absorbe fuertemente a las longitudes de onda (λ) = 253.7 nm y 185.0 nm, pero esta última, pese a ser más sensible, rara vez es utilizada debido a que la atmósfera absorbe a longitudes de onda baja (**Snell et al., 1972**).

Históricamente, los métodos colorimétricos han sido preferidos para la determinación de pequeñas cantidades de mercurio (y de otros elementos), y a pesar del desarrollo de las técnicas instrumentales, ellos aún conservan su utilidad. Entre los reactivos más empleados en colorimetría se encuentran la ditizona (difenilcarbazona), el ácido fosfomolibdico, el sulfuro de hidrógeno, cobre (II) con iones sulfito y yoduro y el azul de metilxilenol (**Snell et al., 1972**).

4.5 Métodos instrumentales modernos para la detección de mercurio

Todos los métodos analíticos disponibles para la determinación de mercurio total, inorgánico y orgánico en diferentes sustratos presentan una mejora considerable al método original colorimétrico de la ditizona. El método de **activación neutrónica** se considera como el más exacto y sensible, pero requiere acceder a equipos muy costosos y especializados; generalmente, se emplea como método de referencia (**Jackson et al., 1996**).

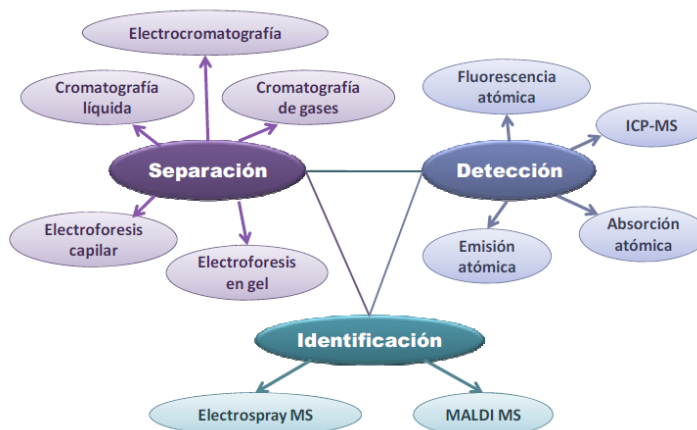
La cromatografía gas-líquido con detector de captura de electrones (GC-ECD) ha sido empleada para medir selectivamente el metilmercurio en tejidos de pescado. (**Vega et al., 2000**). Entre los métodos de detección de mercurio más utilizados en la actualidad figuran la espectrometría de fluorescencia (AFS) (**Yan et al., 2003**). Ópticos, absorción (AAS) (**Huang et al., 2005**), y emisión (AES) atómicas (**Instituto Geominero de España, 2006**). Y el plasma acoplado inductivamente (ICP), con detectores de espectroscopía de masas

(MS). Tanto las técnicas cromatográficas (líquida y gaseosa), como electroforesis capilar (CE), emplean los anteriores sistemas de detección en el análisis de especiación del mercurio en muestras ambientales (agua, principalmente) y materiales biológicos (**Valle et al., 2005**).

Cada una de estas técnicas tiene sus propias ventajas, pero también muestran algunos problemas comunes, tales como la reproducibilidad baja, el análisis prolongado y “adaptabilidad” limitada a las muestras (**Bin et al., 2001**). Pero la principal dificultad que presentan los métodos analíticos para la determinación de mercurio y de cualquier metal en las diferentes matrices, es el tratamiento de la muestra. Infortunadamente, muchos materiales de interés, tales como tejidos animales, minerales y derivados del petróleo, no son solubles en los disolventes y con frecuencia, requieren un tratamiento previo laborioso, con ácidos concentrados y calentamiento, para obtener una disolución del analito adecuada para la atomización (**Bin et al., 2001; Skoog et al., 2001**).

Como consecuencia de sus singulares propiedades, el mercurio es un elemento cuyo comportamiento en el medio ambiente es particularmente interesante debido a sus posibilidades de volatilización y metilación. Así, el mercurio puede encontrarse en una gran variedad de formas químicas siendo las más tóxicas los compuestos orgánicos, especialmente por su posibilidad de bio-acumulación a lo largo de la cadena trófica. Por tanto, para evaluar la contaminación por mercurio no es suficiente la determinación de contenidos totales, sino que se hace necesaria la especiación en niveles de concentración del orden de ultra trazas, lo cual ha estimulado una nueva generación de métodos analíticos suficientemente sensibles y selectivos para permitir la identificación, caracterización y determinación de las distintas formas físico-químicas de mercurio en matrices complejas. Estos métodos deben incluir el menor número de etapas posibles para evitar contaminación, pérdidas y modificaciones de los equilibrios entre las especies presentes (**Bin et al., 2001**).

Figura 8. Métodos híbridos para los análisis de especiación.



Tomado de: JIMÉNEZ, M. Desarrollo de métodos analíticos para especiación de mercurio y su aplicación a la comarca de Almadén. Ciudad Real. **2008**. 60 p.

Por este motivo, para llevar a cabo la especiación de mercurio normalmente se utilizan métodos híbridos (*hyphenated techniques*) que consisten en el acoplamiento de una técnica de separación cromatográfica (o electroforética) con un detector atómico sensible (generalmente un espectrómetro de absorción o emisión atómica o de masas) (**Skoog et al., 2001**). Además, para el análisis de muestras sólidas (suelos, sedimentos y muestras biológicas) es necesario incluir una etapa previa de extracción de la matriz.

Además, dependiendo de la técnica de separación utilizada, puede ser necesaria una etapa adicional de derivatización para convertir las especies de mercurio no volátiles en formas más adecuadas para su posterior separación.

4.6 Otras tecnologías para el análisis de mercurio

El método de pirólisis acoplado a la AAS proporciona una alternativa muy atractiva para la determinación de mercurio. Un análisis de rutina requiere un corto tiempo, ya que no es necesaria la preparación de la muestra o procesos de derivatización, sino que el análisis se realiza directamente sobre las muestras sólidas, que pueden ser de naturaleza diversa (**Bin et al., 2001**).

En los métodos de absorción atómica se presentan dos tipos de interferencias, a saber: 1. Las interferencias espectrales, que se producen cuando la absorción o emisión de una especie interferente se solapa o aparece muy próxima a la absorción o emisión del analito, de modo que su resolución por el monocromador resulta imposible; 2. Las interferencias químicas, que se producen como consecuencia de diversos procesos

químicos, que ocurren durante la atomización y alteran las características de la absorción del analito (**Skoog et al., 2001**).

Para corregir las interferencias espectrales debidas a los componentes de la matriz, se han desarrollado varios métodos, dentro de los cuales se destaca el de la corrección de fondo por el efecto Zeeman, (**Skoog et al., 2001**) el cual ha sido introducido en algunas tecnologías que emplean el método de pirólisis para la preparación de la muestra y la determinación del mercurio (**Fernández et al., 1980; Sholupov et al., 1995**).

4.7 Espectrómetro de absorción atómica RA-915⁺, con aditamento RP-91C para análisis de muestras sólidas

La determinación se basa en la atomización del mercurio contenido en la muestra por medio de un aditamento de pirólisis (RP-91C) y la subsiguiente determinación de mercurio en el analizador RA-915+ por espectrometría de absorción atómica (AAS) sin llama. El analizador hace la corrección de la línea base del fondo (debido a interferencias espectrales) basada en el efecto Zeeman (**Ohio Lumex, 2001**).

4.7.1 Atomizador

El principio de operación del aditamento (RP-91C) se fundamenta en la destrucción térmica de la matriz de la muestra y la reducción del mercurio de un estado enlazado a un estado atómico (**Ohio Lumex, 2001**).

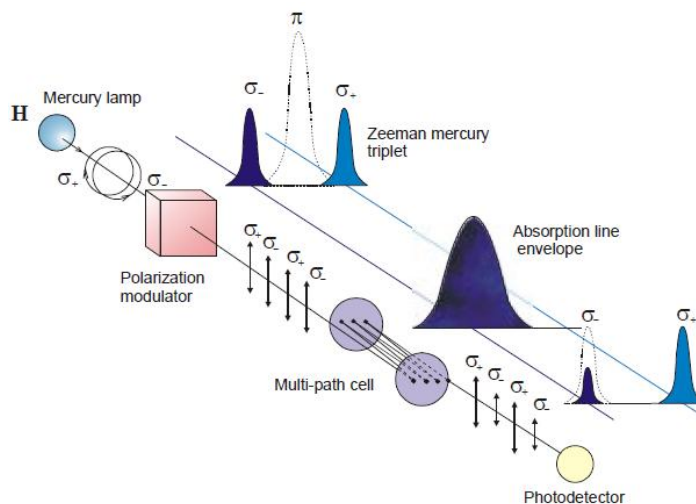
El atomizador consta de dos secciones, las cuales son calentadas a 800 °C independientemente. La muestra se coloca en una “navecilla” (porta muestra) y se inserta en la primera sección del atomizador. En él, los compuestos volátiles (los compuestos orgánicos del mercurio) son evaporados y permanecen sin disociar, produciendo una gran cantidad de humo y otras sustancias, los cuales incrementan la absorción de fondo de la radiación de la resonancia del mercurio. Posteriormente, todos los compuestos gaseosos formados se transportan hacia la segunda sección del atomizador por un gas portador (generalmente aire), donde todas las sustancias del mercurio se disocian completamente; el humo y los otros componentes interferentes son calcinados hasta formar agua y dióxido de carbono, principalmente. Después del atomizador, el flujo de gas entra a la celda analítica del aditamento. El efecto de algunos compuestos residuales es eliminado con la corrección de fondo, que hace el analizador (**Ohio Lumex, 2001**).

4.7.2 Analizador

En el analizador se realiza la determinación de la cantidad de mercurio elemental, formado previamente en el pirolizador (aditamento RP-91C). Su sistema de operación se basa en la espectrometría de absorción atómica diferencial basada en el efecto Zeeman, usando modulación de alta frecuencia (ZAAS) de la polarización de la luz (**Ohio Lumex, 2001**).

Una lámpara de mercurio es colocada en un campo magnético permanente, H. La línea de resonancia del mercurio ($\lambda = 254 \text{ nm}$) es dividida en tres componentes polarizados de Zeeman (π , σ^- y σ^+ , respectivamente). Cuando la radiación se propaga a lo largo de la dirección del campo magnético, un fotodetector detecta únicamente la radiación de las componentes σ , una de éstas cae dentro del perfil de las líneas de absorción del mercurio y la otra se sitúa por fuera. Cuando el vapor de mercurio está ausente en la celda, la diferencia entre las intensidades de la radiación de los componentes σ es nula.

Figura 9. Principio físico de operación del analizador RA-915⁺



Tomado de: Ohio Lumex Co., Inc. *Mercury analyzer RA-915⁺. User's Manual.*, 2001 2-8 p.

Cuando los átomos absorbentes aparecen en la celda, la diferencia entre las intensidades de los componentes σ se incrementa conforme crece la concentración de vapor de mercurio. Las componentes σ son separadas por el modulador de polarización. Los componentes interferentes no afectan las lecturas del analizador, ya que el desplazamiento espectral de las componentes σ es significativamente más pequeño en comparación con los anchos de las bandas de absorción molecular y del espectro de dispersión que presenta la absorción de fondo de estos compuestos. Cuando la concentración de mercurio en la muestra analizada es muy baja, la sensibilidad del análisis se mejora utilizando una celda multipaso con una longitud efectiva de 10 m aproximadamente. De esta forma, se logra aumentar el porcentaje de átomos de mercurio que absorben la radiación σ^- en la celda analítica (Ohio Lumex, 2001).

4.7.3 Experiencias relacionadas frente al uso del espectrómetro de absorción atómica RA-915⁺ con corrección de fondo basada en el efecto Zeeman y con aditamento de pirólisis RP-91C.

Son varias, y muy satisfactorias, las experiencias sobre el análisis cuantitativo al nivel de trazas de mercurio, contenido en diferentes tipos de matrices sólidas, líquidas y gaseosas, que permiten situar a este equipo, fabricado por LUMEX, en una de las mejores opciones

analíticas a la hora de identificar y cuantificar la contaminación por mercurio proveniente de las diferentes fuentes antropogénicas, o bien, las emisiones y ciclos naturales del mercurio. Su elevada sensibilidad, portabilidad, y facilidad para el análisis en matrices complejas sin tratamiento previo de la muestra, la convierten en una herramienta versátil, económica y poderosa, de identificación y cuantificación **(Muñoz y Delgado, 2006)**.

Prueba de ello, lo han sido estudios de la determinación en materiales medicinales chinos (CMMs), en muestras de cabello, para monitorear el grado de contaminación y exposición en humanos, siendo comparado con técnicas convencionales de absorción atómica, tales como la absorción atómica con generación de hidruros (HG-AAS); o la determinación en suelos y aire de la ciudad de Bucaramanga para estimar la contaminación en este centro urbano, entre otros **(Muñoz y Delgado, 2006)**.

Las conclusiones a las que llegan estos trabajos, coinciden en que este instrumento analítico, además de ofrecer límites de detección muy bajos (por ejemplo 2–20,000 ng/m³ en aire, y 0.5– 10,000 µg/kg en matrices sólidas) **(Bin et al.,2001)**, se constituye como una alternativa que adopta resultados confiables, a bajo costo, en corto tiempo, y con un mínimo de impacto ambiental, ya que obvia el tratamiento de la muestra, que es una de las principales dificultades que presentan los métodos analíticos para la determinación de mercurio en diferentes matrices **(Sánchez, 2009; Sholupov et al., 2004)**.

4.8 Tecnologías de reciclaje de mercurio

Alternativas de trituración, separación y valorización de componentes de lámparas para ser enviados a procesos de reciclaje:

Se describen dos opciones:

1. Equipo triturador de lámparas: la idea es equipar a una camioneta que pueda hacer diferentes recorridos en aquellos puntos críticos de la ciudad en áreas residenciales y comerciales de tal forma que los residuos recogidos sean triturados in situ, lo que permitiría movilizar un volumen mayor de lámparas que si estas se movilizaran enteras. Esta opción posee un filtro que garantiza el control de las emisiones de mercurio a la atmósfera y compacta los residuos para que puedan ser almacenados o enviados a mercados consumidores.
2. Planta de reciclaje de lámparas: Consta de distintas unidades de procesamiento que permiten separar plásticos, metales ferrosos y no ferrosos y vidrios. Otras unidades filtrantes retienen el polvo de fósforo, conteniendo mercurio y partículas finas de vidrio. Todos estos polvos finos y vapores que pasan por la planta son llevados al filtro principal, que contiene dos metros cúbicos de carbón activado

para retener el mercurio, con lo que el aire a la salida de la planta estará libre de éste **(Unidad de Planeación Minero Energética, 2007)**.

Actualmente, existen varias tecnologías comerciales de desorción térmica de mercurio disponibles a nivel internacional para desmercurizar diversos aparatos. Entre estos se encuentra el sistema de la empresa MRT (*Mercury Recovery Technology*) System Intl. de Suecia, el sistema de Nomura de Japón, de AERC, SepaDyne, y las tecnologías de los Estados Unidos **(Department of Energy, 2002)**. De estas tecnologías de desorción térmica, el sistema de Nomura es una técnica basada en húmedo mientras que los otros son sistemas de desorción térmica basados en seco. Hay varias desventajas en un sistema de desorción térmica basada en húmedo, incluyendo la producción de contaminantes peligrosos secundarios (por ejemplo, lodos contaminados de mercurio), el complejo proceso de post-tratamiento requerido para las aguas residuales, y el alto costo.

En contraste, las ventajas de los sistemas de desorción térmica basados en seco incluyen la baja producción de residuos secundarios, bajo costo y alta eficiencia económica **(Chang et al., 2009)**.

Existe un sistema de pre-tratamiento bastante utilizado, el DRUM TOP-CRUSHER, para lámparas con contenido de mercurio, que se utiliza exclusivamente, para triturar, extraer y capturar el vapor de mercurio liberado en la fase de vapor de las bombillas, adsorbiéndolo en un filtro de carbón activado. Este prototipo consiste en un recipiente hermético en el cual se trituran las lámparas en su interior; una bomba transporta los vapores a través del filtro de carbón activado, liberando a la atmósfera el aire con una concentración reducida de mercurio **(EPA-530-R-06-002, 2006)**. Este prototipo puede ser transportado en los camiones de recolección de residuos urbanos para realizar un tratamiento de las bombillas *in situ*, de forma segura y reduciendo a su vez factores como el volumen y el posible rompimiento de bombillas durante el transporte y, así, evitar la liberación de mercurio a la atmósfera. Necesariamente, después de que las bombillas son tratadas, debe cambiarse el filtro de carbón activado, disponiéndolo de forma segura, y el residuo sólido de vidrio triturado más polvo fluorescente que contiene la mayor cantidad de mercurio, debe enviarse a una planta de recuperación de mercurio **(Min et al., 2004)**. Sin embargo, en Colombia, algunas empresas de gestión de residuos solo cuentan con este equipo para el tratamiento de lámparas, sin tener toda la infraestructura para la recuperación del mercurio.

Figura 10. El DRUM-TOP-CRUSHER. Prototipo de pre tratamiento de lámparas con contenido de mercurio.



Tomado de: EPA- 530-R-06-002, **2006** *Mercury Lamp Drum-Top Crusher Study*. 91 p.

En lo que respecta al uso de adsorbentes industriales para mercurio, estos son requeridos para adsorber las trazas liberadas en los procesos industriales de combustión llevados a cabo en plantas de eléctricas a base de carbón, incineradoras de residuos de medicamentos, plantas de cemento, incineradoras controladas de residuos municipales e indiscutiblemente en los tubos de escape de las diferentes tecnologías de recuperación de mercurio en residuos **(Manchón-Vizueté et al., 2005)**.

Para estos fines, los filtros más utilizados son los basados en los diferentes tipos de carbón activado y modificaciones a su estructura mediante la impregnación de especies químicas que mejoran la adsorción, tales como azufre (S), cloro, yodo (I) y óxidos metálicos **(Natalie, 2008)**. Otras modificaciones incluyen la introducción de nano partículas de metales como cobre en las estructuras de carbones porosos **(Byung et al., 2012)**, o la adición de polietilenimina modificada con azufre, con la que el mercurio reacciona para formar cinabrio (HgS), convirtiéndolo de nuevo a su forma mineral e inerte, el cual puede ser desechado de forma segura para el medio ambiente **(Colin et al., 2012)**.

Los adsorbentes basados en carbón activado tienen aplicación básicamente para la captura de trazas de mercurio y no son utilizados con fines de reciclaje de mercurio debido a dos razones, primero, la desorción térmica del mercurio capturado es inviable energéticamente, tanto en los diferentes tipos comerciales de carbón activado, como de los impregnados con las especies químicas señaladas anteriormente y segundo, tienen poca eficiencia **(Colin et al., 2012)**. El carbón activado tratado por compuestos de azufre es más eficiente, pero este y los demás, no pueden ser regenerado después de que se saturen. Por lo tanto, el uso de carbón activado para la eliminación de mercurio tiende a

producir grandes cantidades de adsorbentes no regenerados mezclados con cenizas volantes de los procesos, y, por lo tanto, representan una generación de grandes cantidades de residuos contaminados con mercurio de difícil tratamiento (**Byung et al., 2012**).

Otros tipos de adsorbentes utilizados son las zeolitas. Estos compuestos son silicatos que contienen aluminio como un sustituto de una parte de los átomos de silicio. Esta sustitución da como resultado un desequilibrio de carga que está compensada por la adición de un ión alcalino o alcalinotérreo, tal como sodio. Este ion alcalino puede ser intercambiado con otros iones para producir diferentes especies de zeolitas. Las especies constituyentes de la zeolita están dispuestas de manera que la estructura cristalina tiene cavidades y poros en una escala atómica. Cada especie de zeolita tiene una composición y estructura específica. Por lo tanto, cada especie contiene poros uniformes de un tamaño específico. Las zeolitas tienen una gama de propiedades físicas y químicas, debido a las diferencias en su composición y estructura (**Jurung et al., 2002**).

5. DESCRIPCIÓN DE LA PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Captura y recuperación de mercurio en cobre.

Si bien el sistema diseñado, a escala de laboratorio, está enfocado al reciclaje del mercurio contenido en lámparas fluorescentes, por practicidad y economía, se diseñó para trabajar con mercurio puro, siendo necesarios volúmenes pequeños ya que, de otro modo, trabajar directamente con las bombillas implicaría la fabricación de un montaje o sistema voluminoso más costoso, tanto para su fabricación como para su operación, teniendo en cuenta que para extraer térmicamente el mercurio de la matriz de polvo fluorescente y vidrio, se requieren temperaturas mayores (400-800°C) (**Raposo et al., 2003**) y, en promedio, una lámpara contiene una cantidad pequeña de mercurio (3 mg) (**Ming et al., 2004**).

Con el fin de estudiar el cobre como material adsorbente de vapores de mercurio, se procedió a tomar alambres de este metal con un diámetro promedio de 0,35 mm, cortarlos en pequeños hilos lo más cortos posibles, obteniendo una longitud promedio de $0,78 \pm 0,37$ cm (Véase **Anexo 1**). Esto, con la finalidad de obtener una columna empacada con el metal, buscando la mayor área superficial posible.

Esta columna empacada representa una unidad de amalgamación para el sistema en el cual se permite que un vapor de mercurio, generado en otra unidad, pase por ella y logre adsorber la mayor cantidad de mercurio posible, para que posteriormente pueda extraerse térmicamente, sin requerir temperaturas superiores al punto de ebullición del mercurio, para luego recuperarlo por condensación.

Antes de explicar el proceso de ensayo y error que permitió definir el diseño final del montaje, se describirá el procedimiento necesario de “activación” del cobre para una óptima adsorción y desorción del mercurio. Un paso necesario ya que el óxido de cobre, presenta una mayor afinidad por el mercurio, excesiva para el objetivo que se busca, pues existe una transferencia de electrones del mercurio hacia el óxido, esto es, ocurre un proceso de quimisorción. Dicha afinidad es tal que la posterior desorción térmica sería inviable económicamente al requerir temperaturas mucho mayores (**Byung et al., 2012**).

Adicional a esto, el cobre es rápidamente oxidado por el aire, por lo que, primero, debe retirársele el óxido, y segundo, debe mantenerse en atmósfera inerte antes y durante su uso como adsorbente (Véase **Anexo 2**).

Procedimiento de limpieza o activación:

1. Luego de introducir el cobre en la columna, para retirarle el óxido superficial y cualquier impureza, se corrió por la columna, en posición vertical, suficiente ácido nítrico diluido para que fluyera libremente a favor de la gravedad, limpiando todo el cobre a su paso. Luego se le hizo correr agua destilada para retirar el nitrato de cobre retenido y el ácido.
2. Para secarlo, rápidamente, se le agregó acetona con el fin de que ésta retire el agua y al ser más volátil, se evapore rápidamente. Para acelerar este secado se conectó a un flujo lento de nitrógeno hasta sequedad (Véase **Anexo 3**).

Adicionalmente, se determinaron la porosidad, la caída de presión y el flujo de salida de la columna, cuando se introduce nitrógeno a un PSI de presión. Esta presión se mantuvo constante en todos los experimentos.

Para la medición de la porosidad se compactó el cobre en la columna de tal forma que la distribución de los huecos fuera lo más pequeña y homogénea posible (Véase **Anexo 4**).

Se calculó la porosidad de la columna empacada utilizando el valor de la densidad del cobre y la densidad aparente del cobre en la columna empacada (Véase **Ecuación 3**).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad \text{Ecuación 3.}$$

Donde ε es la porosidad de la columna empacada, ρ_r la densidad del metal y ρ_a la densidad aparente, que se calcula como el cociente entre la masa de cobre introducida en la columna y el volumen de la columna menos el volumen de los espacios (huecos) existentes entre los hilos de cobre, lo cual puede medirse como el volumen de agua que puede llenar estos espacios.

Los valores calculados de ρ_r y de ρ_a son, respectivamente:

$$\rho_r: 5,9 \text{ g/ml}$$

pa: 8,3 g/ml

Por lo tanto ε tiene un valor de **0,29**, o si se expresa en porcentaje: **29%**

Para la medición del flujo a la salida de la columna empacada se utilizó el flujómetro mostrado en el **Anexo 5**, con el cual se obtiene el flujo al medir el tiempo que tarda una burbuja en recorrer un volumen determinado.

Al medirlo, se obtuvo un valor de aproximadamente $7,93 \pm 0,01$ mL/s con 1 PSI de presión en la entrada, medido con un manómetro.

Se establecieron dos montajes iniciales para identificar las condiciones apropiadas de diseño, temperatura, tiempo y flujo de nitrógeno para todo el proceso, lo que implica la evaporación, amalgamación en la columna empacada, posterior extracción térmica y condensación eficiente del mercurio (Véanse **Anexo 6-9**).

La principal falencia de diseño en los dos primeros montajes, se evidenció en la orientación horizontal y hacia abajo de la columna empacada o condensador, similar a una destilación convencional, y el relativamente largo camino que tenía que recorrer el vapor de mercurio, una vez generado en el balón de calentamiento y antes de cruzar la curvatura de la alargadera, pues en este punto se condensa la mayor cantidad del mercurio, quedándose adherido a las paredes o devolviéndose al balón; esto permitió identificar mejoras al diseño.

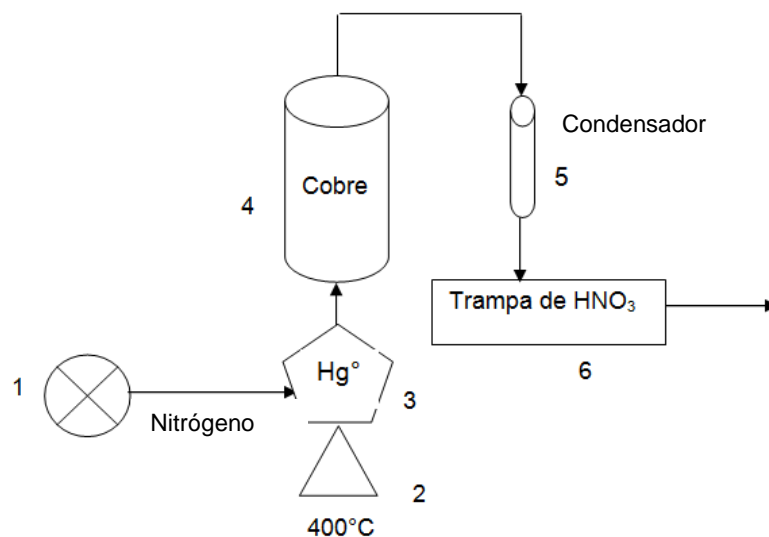
Se acortó el camino a recorrer por el vapor de mercurio y, simultáneamente, se cambió la disposición espacial de la columna a una posición vertical (Véase **Anexo 10**).

Para el montaje de adsorción se debe favorecer el contacto del mercurio, en fase de vapor, con el cobre. Para ello, se propuso que la columna se conectara directamente a una de las bocas del balón, con lo que se disminuyó la distancia de contacto entre el cobre y la fuente a alta temperatura donde se genera el vapor. A su vez, se redujo la diferencia de temperatura entre estos dos puntos, para un mejor aprovechamiento de la energía.

Gracias a esta posición vertical, si alguna cantidad de mercurio llegase a condensarse, esta caería a favor de la gravedad menos de un centímetro de regreso a una zona de mayor temperatura para rápidamente evaporarse y entrar en contacto nuevamente con el cobre, de tal manera que en pocos minutos, con un flujo constante de nitrógeno, todo el mercurio que se agregue al balón logra atravesar el relleno. Sin embargo, para disminuir pérdidas de calor entre el lugar de generación del vapor y el primer contacto con el cobre, se recubrió la superficie exterior con papel aluminio hasta que la temperatura en el punto de contacto con el cobre se mantuviera cercana al punto de ebullición del mercurio (357°C).

A continuación, se puede observar el esquema de la disposición espacial de dicho montaje:

Figura 11. Diagrama general del montaje para la captura de mercurio.

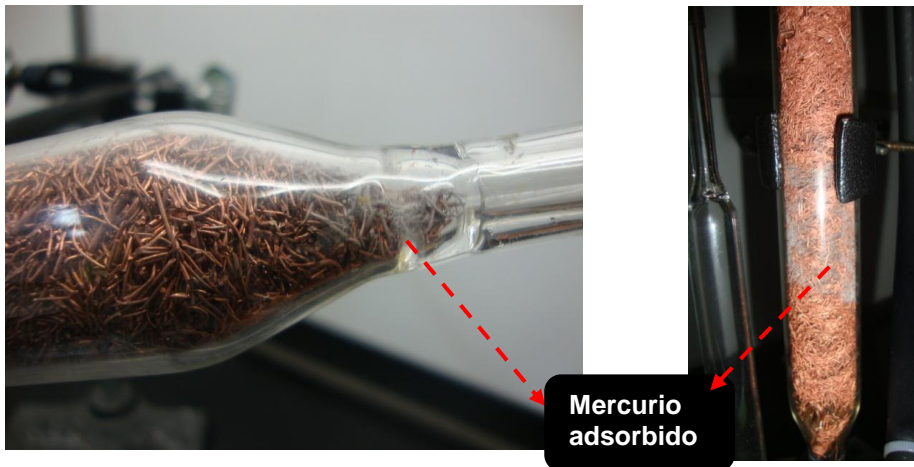


Descripción de las partes del sistema de captura de mercurio:

1. Manómetro (entrada de nitrógeno);
2. Manta de calentamiento;
3. Balón de dos bocas fondo redondo de 20 mL;
4. Columna empacada de 22 cm de largo ;
5. Condensador;
6. Frasco Erlenmeyer con salida lateral (trampa de ácido nítrico concentrado).

Una vez se alcanza el punto de ebullición del mercurio (357°C), se abre la entrada de nitrógeno a una presión pequeña (1 PSI) y se nota cómo la gota de mercurio adicionada desaparece rápidamente sin observarse ningún tipo de reflujo del mercurio, debido a la temperatura elevada y al flujo constante de nitrógeno a través del sistema. Por tal motivo, el tiempo que tarda la transferencia del vapor a la columna, a partir de ese momento, es corto (< 10 min), hasta observar que el mercurio ya no se encuentra ni siquiera adherido a las partes menos calientes del sistema antes del contacto con el cobre, lo que supone que la gran mayoría del vapor ha ingresado a través de la columna (Véase **Figura 12**).

Figura 12. Primeras evidencias de la adsorción o amalgama superficial del mercurio en el relleno de cobre.

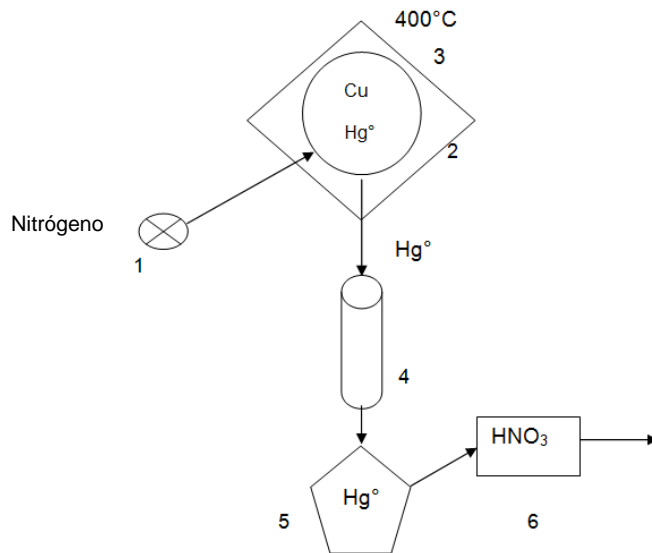


Para el montaje de extracción o desorción térmica del mercurio amalgamado en la superficie del cobre, se requiere, a diferencia del montaje anterior, que tan pronto se genere el vapor, este pueda enviarse rápidamente a una zona de baja temperatura.

Para ello, se diseñó un balón con un desprendimiento vertical largo, orientado hacia abajo y cercano a la masa de cobre introducida, con el fin de que al ser calentado, el vapor de mercurio sea enviado por el flujo de nitrógeno a una zona fría (2°C) en dirección vertical hacia abajo, en el cual, por acción de la gravedad, el mercurio cae a un balón recolector. (Véase **Anexo 11**).

A continuación, se observa el esquema de la disposición espacial de dicho montaje.

Figura 13. Diagrama general de la desorción térmica del mercurio en el cobre.



Descripción de cada una de las partes del sistema de desorción térmica del mercurio

1. Manómetro (salida del nitrógeno);
2. Balón de fondo redondo con dos salidas laterales (contiene el cobre con mercurio);
3. Manta de calentamiento;
4. Condensador;
5. Balón de fondo redondo de 20 mL de dos bocas;
6. Frasco Erlenmeyer con salida lateral (trampa de ácido nítrico concentrado).

Por medio de este montaje, se logró observar que el mercurio se extrae térmicamente y fácilmente a pocos grados por encima del punto de ebullición del mercurio (357 °C), pues, al llegar a esta temperatura, comenzaron a aparecer las primeras gotas en las paredes de vidrio, debido a la condensación que estaba ocurriendo (Véase **Anexo 12**).

A los pocos minutos, comenzaron a verse las primeras gotas de Hg precipitadas en el balón. El calentamiento se detuvo después de una hora, desde el momento en que se alcanzaran los 357 °C de temperatura, ya que después de este tiempo no se observó más condensación de mercurio. El flujo de nitrógeno siempre fue el mismo durante todo el experimento y este solo fue puesto en circulación por el sistema hasta que la temperatura alcanzara los 357 °C, tanto en un montaje como en el otro.

Por último, la eficiencia de todo el proceso de adsorción, extracción y recuperación del mercurio se determina por el cociente entre la masa recuperada sobre la masa inicial agregada al sistema, así:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{Masa recuperada}}{\text{Masa inicial}} \times 100 \quad \text{Ecuación 4.}$$

5.2 Monitoreo de la concentración a la salida de la columna.

En último término, la concentración de las emisiones a la salida de la columna define, en parte, si el uso de cobre como adsorbente es o no viable para esta aplicación, o qué variables se deben modificar para que así sea (cantidad de cobre, área superficial, flujo del nitrógeno, temperatura y diseño del montaje).

Con el objetivo de cuantificar esta concentración y estudiar su comportamiento en el tiempo ante la adición de cantidades sucesivas de mercurio, se tomaron pequeñas muestras del vapor de escape (10 µL) con una jeringa “*Gas tight*” para cuantificar su concentración en el equipo RA-915⁺, en su modo aire (Véanse **Anexos 13 y 17**).

Luego, se midió sobre dos columnas más. Una, sin ningún adsorbente, y otra, empacada con virutas de acero (Véanse **Anexos 14, 15 y 16**). Esto último, con el objetivo de tener

una referencia sobre la eficiencia de adsorción del cobre al compararlo con un material, que se sabe, no adsorbe mercurio. Cada medición se realizó por triplicado.

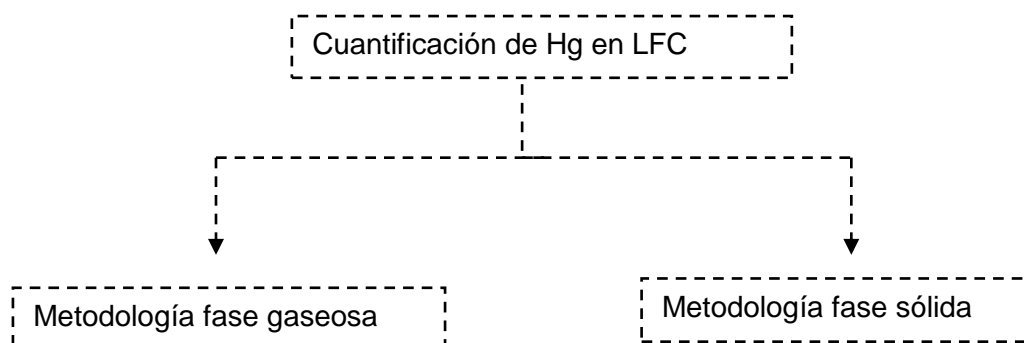
Esto permitió hacer una comparación del cobre, que se sabe es disuelto o amalgamado por el mercurio, con otra sustancia poco afín con el mercurio. Cuando el vapor entra en contacto con un relleno, en su paso por la columna, este es adsorbido, en algún grado, por el fenómeno de adsorción física o fisisorción, que corresponde a una interacción netamente electrostática entre el átomo en fase de vapor y la superficie sólida, proceso acompañado de un desprendimiento de energía (calor de adsorción) y por tanto de una retención temporal, en la superficie del sólido, de los átomos del vapor.

Dicha energía liberada o calor de adsorción depende tanto de la naturaleza del adsorbente como de la sustancia adsorbida. Sin embargo, siempre existe algún grado de adsorción de vapor por una superficie sólida.

Se sabe, que existe una afinidad adicional entre el cobre y el mercurio, ya que el mercurio disuelve o amalgama al cobre, a diferencia de otro material que no lo disuelva y, por tanto, tenga poca afinidad.

Para poder cuantificar ese grado adicional que el cobre aporta a la adsorción del vapor de mercurio, se debe comparar con otro metal o material que no se disuelva o amalgame con el mercurio. Dicho metal puede ser el acero.

5.3 Metodología general para la cuantificación de mercurio en la fase gaseosa.



No existe una metodología validada y específica para la cuantificación de mercurio en bombillas, que aproveche las ventajas prácticas de la toma de muestras en matrices sólida y gaseosa que ofrece el analizador portátil RA-915⁺ *Mercury Analyzer* de LUMEX. Por esto se propone, como aporte adicional, una metodología general, que se compone a su vez por dos sub-metodologías que permitan utilizar el equipo en modo aire y en modo sólido para las fases sólida y de vapor en las bombillas, teniendo en cuenta que un bombillo representa una matriz compleja de analizar, pues el mercurio se distribuye entre las dos fases, lo que implica que se deba emplear alguna metodología para capturar y

analizar primero el mercurio en la fase de vapor, al romper la bombilla, y luego analizar el residuo sólido.

Identificar las ventajas que pueda ofrecer este método, en particular para bombillas, representaría una alternativa adicional, más rápida, frente a la clásica técnica, en fase líquida, denominada de “vapor frío”, en los equipos de absorción atómica convencionales (**Snell et al., 1972**).

El propósito de la metodología consistió en confinar el bombillo en un recipiente de volumen conocido y en atmósfera inerte, para que después de romperlo en su interior y luego de esperar un tiempo necesario para que el vapor de mercurio liberado alcance el equilibrio, obtener muestras con una jeringa para determinar su concentración.

Se utilizó un recipiente de vidrio comúnmente usado para el transporte y venta de diversos tipos de alimentos (Véase **Figura 14**). Debido a la falta de hermeticidad de estos recipientes, fue necesario buscar la manera de hacerlo hermético. El procedimiento, desde el sellado hasta la toma de la muestra, se describe a continuación:

Figura 14. Recipiente usado para el experimento en fase gaseosa.



Procedimiento.

En primer lugar, para enriquecer la atmósfera con nitrógeno (véase **anexo 18**), se introdujo el bombillo en el frasco, previamente lavado, pesado y seco. Se colocó cinta de teflón entre la rosca y la tapa del frasco previamente perforada en 3 puntos (Véase **Anexo 19**), uno, para adherir un *septum* que permita la perforación de una jeringa, y los otros dos, para permitir la entrada y salida de nitrógeno. Para esto último, se insertó una pipeta Pasteur, conectada a la entrada de nitrógeno, permitiendo, por 4 minutos a una presión de entrada de 5 PSI, enriquecer la atmósfera con nitrógeno (Véase **Anexo 20**).

Pasados los 4 min, se retiró el flujo de nitrógeno, se taparon rápidamente los orificios y se procedió a sumergir la tapa en un recipiente con cera de parafina derretida (Véase **Anexo 21**). Con el objeto de que esta, en estado líquido, llene todos los espacios, y al solidificarse (punto de fusión entre 47-64 °C) rápidamente los selle, logrando así la hermeticidad del sistema.

De esta manera, se aplicaron hasta 4 capas de parafina, sumergiendo, dejando solidificar y volviendo a sumergir, para asegurar una capa gruesa y rígida que evitara el corrimiento o quiebre de las primeras capas, evitando fugas durante la toma de muestras.

Una vez solidificada la capa de parafina, se limpió cuidadosamente una parte de la parafina depositada sobre el septum, para evitar que la jeringa se taponara en el momento de perforar (Véanse **Anexos 22 y 23**).

A continuación, se rompió el bombillo agitando el frasco, e inmediatamente se verificó la hermeticidad del sistema, acercando la manguera de succión del equipo analizador y pasándola por todas las partes de la tapa en búsqueda de fugas. Por mínima que llegue a ser la cantidad de mercurio detectada, el análisis debe repetirse. (Véanse **Anexos 24 y 25**).

Una vez corroborada la hermeticidad del sistema se espera, durante 15 minutos antes de tomar la muestra (tiempo previamente determinado), para garantizar el equilibrio en la concentración del vapor de mercurio al interior del sistema. Luego de este tiempo se procede a tomar 10 µL de la muestra con una jeringa “*Gas tight*” e introducirla rápida y directamente en la manguera de succión del equipo (flujo de 20L/min), (Véase **Anexo 26**). Por último, se toma mínimo un triplicado de la muestra. El software del equipo determina de forma directa la concentración de mercurio detectada en ng/m³ (Véase **Anexo 27**).

Si bien el equipo determina de forma directa la concentración, este valor no corresponde a la verdadera concentración del gas que se inyecta de la jeringa (que es la misma del frasco e inferior a la del bombillo). Esto se evidencia cuando se inyectan volúmenes diferentes. Al duplicar el volumen de inyección también lo hace la concentración detectada en ng/m³.

Esto se explica si se entiende que el volumen inyectado desde la manguera, en el primer instante que sale de la jeringa, se expande, y lo hace durante todo su recorrido antes de llegar al detector; a su vez, es succionado por la bomba, lo que afecta su expansión a favor de la dirección del flujo. La concentración del vapor de mercurio se diluye durante un tiempo determinado en cierto volumen de aire antes de ser detectado, lo que supone una concentración detectada inferior a la real.

Por tal motivo, se debe hacer una corrección sobre el valor arrojado por el equipo. Para obtener la concentración real, se debe tener en cuenta el volumen de dilución.

Como la masa de mercurio, antes de la inyección y luego de su detección, debe ser la misma, la concentración real puede ser determinada mediante la siguiente ecuación:

$$C_R = \frac{C_{Detec} * V_{Dil}}{V_I} \quad \text{Ecuación 5.}$$

Donde C_{Detec} , es la concentración detectada por el equipo; V_{Dil} , es el volumen en el que se diluye la muestra en su recorrido hasta el detector; V_I , es el volumen de la muestra que se inyecta y C_R , es la concentración real en la muestra inyectada, que es la misma del frasco. La masa y los volúmenes se presentan en ng y m^3 respectivamente.

C_R es independiente de la cantidad del volumen de la muestra inyectada, C_{Detec} y V_I son directamente proporcionales.

Para obtener C_R solo bastaría conocer V_{Dil} , pues las otras dos variables son conocidas, Esto solo es posible medirlo con precisión, inyectando un patrón de concentración conocida (C_R) y despejando V_{Dil} . Sin embargo, se carece de un patrón de gas certificado.

Una primera opción aproximada lo constituye la medición del tiempo que tarda la muestra en ser detectada desde el momento en que se inyecta. Al conocer el valor del flujo con el que es succionada por la bomba (20L/min), se puede obtener el volumen que ingresa en dicho tiempo. Este tiempo fue de aproximadamente 1 seg. Sin embargo, el volumen obtenido de esta manera (330 mL) puede ser algo elevado como para que una cantidad tan pequeña de 10 μ L alcance a expandirse homogéneamente en un segundo.

Con el fin de obtener un dato más aproximado, se aprovechó la posibilidad de disminuir el recorrido de la muestra, desde su inyección hasta el detector, y con esto identificar un cambio en la señal ante una variación de volumen inferior a 330 mL. La manguera de succión representa un volumen adicional entre el detector y el lugar desde donde se inyecta la muestra, por lo cual alarga el recorrido y aporta un volumen adicional. Para determinar el efecto de disminuir este volumen (104,6 mL) relativamente pequeño, se inyectó un mismo volumen de muestra con y sin manguera.

El efecto sobre la señal fue de $25 \pm 10 \text{ ng/m}^3$ por encima de los datos anteriores, lo que presume que el volumen de dilución real no es mayor que este valor y tal vez se acerque a ese volumen (330 mL), pues detectó una variación, pero muy pequeña.

Con base en lo anterior, el valor aproximado escogido para V_{Dil} fue de 104,6 mL ($1,406 \text{ E- } 4 \text{ m}^3$) para corregir todos los datos. Sin embargo, para ser más precisos y exactos se requiere, indispensablemente, un patrón de referencia.

5.4 Metodología para la cuantificación de mercurio en la fase sólida

El procedimiento para la fase sólida consistió en triturar los restos de vidrio y polvo fluorescente provenientes del análisis en la fase de vapor.

A continuación, se describe este procedimiento en detalle:

Después de realizar la medición de mercurio en fase gaseosa, se procedió a traspasar los restos de vidrio (LFC) (Véase **Anexo 28**) a un mortero para ser triturados.

Para facilitar la adquisición de una muestra representativa y homogénea (Véase **Anexo 29**), se realizó un cuarteo del material. El vidrio se trituró hasta que todo su tamaño fuera homogéneo y lo más pequeño posible (Véase **Anexo 30**).

Se procedió a pesar cantidades de muestra (polvo de vidrio) alrededor de 0,5 a 1 mg (Véanse **Anexos 31,32**).

Por último, se introdujo el porta muestras al pirolizador del equipo, (Véase **Anexo 33**) con lo que se obtuvo una señal proporcional a la concentración de mercurio (que a diferencia de la medición en aire, no es directa). Con la curva de calibración previamente realizada con el patrón DORM-2 *Dogfish Muscle Certified Reference Material for Trace Metals, National Research Council of Canada*, se calcula la concentración en la muestra.

Sin embargo, a pesar de introducir cantidades tan pequeñas, como 0,5 mg, la concentración resultó ser muy elevada, saturando el detector. Por esto, el procedimiento requirió un paso adicional de dilución con una matriz sólida, similar e inerte. La matriz utilizada fue Celite, un mineral silíceo. Dicha dilución, se determinó a una relación de 1:1000 (Véase **Anexo 34**).

5.5. Metodologías alternativas

Debido a los inconvenientes comentados, tanto en la metodología en fase de vapor como fase sólida, se estudiaron dos metodologías alternativas para las dos fases, en cuanto a la introducción de las muestras al equipo, se utilizó la unidad o aditamento de pirolisis, para las dos fases.

Para el análisis en fase de vapor, la alternativa consistió en introducir el volumen tomado con la jeringa, directamente en la unidad de pirolisis, operando en el modo sólido del equipo. Al hacerlo de esta manera, la señal detectada no es de concentración, sino una medida proporcional a esta, que puede ser transformada directamente, previa calibración del equipo con patrón certificado, en un valor de masa de Hg ($\mu\text{g Hg}$). Así es posible hacer análisis cuantitativo de muestras gaseosas, eliminando el inconveniente expuesto en el apartado anterior, cuando se opera en el modo en fase de vapor del equipo, sin tener un patrón de mercurio certificado en fase de vapor.

En cuanto al análisis en fase sólida (polvo fluorescente + vidrio), el inconveniente de la elevada concentración de las muestras, fue superado sin necesidad de intentar cualquier dilución. En lugar de ello, se esparció, lo máximo posible, la muestra sólida en la superficie del portamuestras y en el momento de introducirla al equipo, esta no se introduce completamente, sino que se introduce por partes; es decir, se introduce parcialmente y se le permite a las primeras cantidades de muestra que se acercan primero a la zona de mayor temperatura, extraer el mercurio antes que el resto de la muestra. Después de ver que la señal va decreciendo por la extracción que tiene lugar en esta primera fracción, se introduce un poco más el portamuestra, permitiendo a una siguiente fracción de la muestra extraer el mercurio, y así sucesivamente hasta que todo el mercurio es extraído. De esta manera, todo el mercurio que ingresa al equipo no entra en una sola extracción, si no lo que lo hace por partes, lo que evita su saturación y, en la práctica, un paso más de dilución que puede introducir error al análisis.

Para el ensayo de estas dos metodologías, se realizó una nueva calibración y se analizaron 6 bombillas más, dos triplicados de dos marcas con diferente potencia.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1 Ensayos de adsorción y desorción de mercurio en cobre

6.1.1 Determinación de la concentración de mercurio en función del tiempo

A continuación, se presentan los resultados de comportamiento de la concentración de vapor de mercurio a la salida de la columna, cuando se hacían pasar cantidades adicionales de vapor mercurio, a través de la columna.

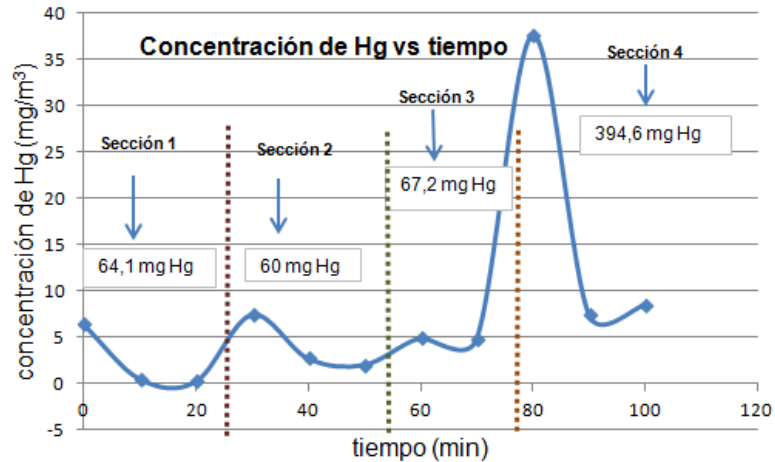
La temperatura en la plancha de calentamiento fue de 376-410 °C. La cantidad de cobre que se utilizó fue 59,6 g. La toma de un blanco, antes de introducir mercurio, reportó $2,8 \pm 1,4 \text{ mg/m}^3$.

En la **Tabla 6**, se puede encontrar la equivalencia de cuántas lámparas fluorescentes, respecto a la cantidad de mercurio, se estarían tratando con cada adición de mercurio al sistema, asumiendo que una lámpara contiene, por mucho, 4 mg de mercurio.

Tabla 6. Concentración de mercurio a la salida de la columna empacada con cobre, en función del tiempo.

Equivalente en # de LFC`s	Peso de Hg, mg	Concentración mg/m^3	Tiempo, min
16	64	6,5	0
		0,6	10
		0,3	20
15	60	7,5	30
		2,8	40
		2,1	50
17	67	5	60
		4,9	70
99	395	37,6	80
		7,5	90
		8,6	100

Figura 15. Concentración de vapor de mercurio a la salida de la columna empacada con Cu, en función del tiempo.



En términos generales, en los primeros instantes cuando se agrega una cantidad de mercurio, se evapora, e impulsado por el flujo de nitrógeno, el vapor de mercurio pasa a través de la columna con una mayor concentración y luego se estabiliza a una concentración inferior, lo cual se puede apreciar en la **Figura 15**. Las líneas que dividen el gráfico indican el momento en el tiempo en que se agrega una cantidad adicional de mercurio al balón, en donde es calentado y evaporado. Por tanto, las líneas se ubican en estos puntos donde se agrega la cantidad de mercurio mostrada en el recuadro y se detecta la mayor concentración.

Diez minutos después de haber agregado una cantidad, se toma otra muestra y se observa una concentración inferior, que al cabo de otros diez minutos, se observa prácticamente la misma concentración, lo que indica que se ha alcanzado un equilibrio dinámico entre la adsorción y la desorción del mercurio en todo el relleno de cobre, al paso de un flujo constante de vapor y una temperatura constante. Como se aprecia en el mismo gráfico, luego de 4 adiciones sucesivas se detectó el mismo comportamiento, pero desplazando el valor del equilibrio, aproximadamente, $2,5 \text{ ng/m}^3$.

Este corrimiento del equilibrio, si se analiza, es una cantidad pequeña si se compara con la cantidad grande que se está adicionando, lo que puede indicar, un factor de eficiencia del adsorbente, al resistir cambios bruscos en el desplazamiento del equilibrio dinámico, frente a adiciones grandes de mercurio.

Las emisiones en el punto de equilibrio dinámico más bajo (primera cantidad adicionada de Hg, 64 mg), si bien superan los límites permitidos ($0,3 \text{ mg/m}^3$) con un valor promedio de $0,45 \text{ mg/m}^3$, este valor está cerca de lograr dicho límite. La adsorción podría mejorarse drásticamente si se aumenta el área superficial del cobre varias veces, teniendo en cuenta que el tamaño de los hilos de cobre utilizados fue relativamente grande, el área superficial pequeña y la porosidad de la columna, elevada.

Adicionalmente, se observa que se están utilizando 64 mg de Hg para este primer equilibrio, que equivalen a 16 bombillas de 25 W, con un contenido de 4 mg de Hg que, por norma, es la cantidad máxima que deben contener (**Ministerio de Minas y Energía, 2010**).

6.1.2 Comparación del grado de adsorción del cobre con un material poco afín con el mercurio

En la **Tabla 7**, se presentan tres experimentos. En el primero, no se usó adsorbente, esto quiere decir, que se usó la columna vacía; en el segundo, se introdujo cobre metálico (59,6 g) y en el tercer experimento, se usó acero en viruta.

Estos experimentos se realizaron con el fin de determinar qué tan buen adsorbente es el cobre, teniendo como referencia un material de afinidad prácticamente nula con el mercurio.

Tabla 7. Diferencia de la concentración medida de mercurio en varias situaciones.

Sin cobre		Con cobre, (59,6g)		Viruta de acero, (16,8g)	
Cantidad de Hg, mg	mg/m^3 (n=2)	Cantidad de Hg, mg	mg/m^3 (n=2)	Cantidad de Hg, mg	mg/m^3 (n=2)
59,30	78 ± 12	64	15 ± 3	75	24 ± 7

Tabla 8. Cantidad de mercurio adsorbido por gramo de cobre

Adsorción del Hg en Cu			
Mg Hg/g Cu	Promedio	Desviación est., σ	CV, %
6,7	6,3	0,3	4
6,4			
6,0			

Se tomó la concentración a la salida de la columna sin relleno, con el fin de determinar cuál es la cantidad de mercurio retenida y atribuida solo a la adsorción de las paredes de la columna, y en el segundo experimento se utilizó el cobre como relleno para analizar cuál es la retención del mercurio por gramo de adsorbente.

Como resultado se observa que esta retención, en promedio, fue de 6,3 mg de mercurio por cada gramo de cobre, siendo esto de gran ayuda para visualizar cuál es la cantidad máxima adsorción de mercurio que se está amalgamando en el cobre, bajo las condiciones expuestas.

Los resultados permiten observar (Véase **Tabla 8**), que la concentración de Hg a la salida de la columna con relleno de acero es de 24,7 mg/m³, mientras que con el cobre fue, en promedio, 15 mg/m³, lo que indica que la adsorción adicional del cobre, al fenómeno de adsorción física, de un material poco afín como el acero, es 1,7 veces mayor.

Esto sin tener en cuenta que la comparación no fue posible hacerla con el mismo tamaño de partícula de relleno. El tamaño de partícula del acero era menor que el del cobre; si el del cobre hubiese sido igual al otro, seguramente su adsorción sería mayor.

6.1.3 Desorción del mercurio en el cobre

Tabla 9. Porcentaje de recuperación del mercurio por desorción térmica en el cobre

Cobre, g	Mg de Hg (introducido)	Mg de Hg (recuperado)	Recuperación, %	Promedio % recuperación ($\pm\sigma, n=3$)
60	586	399	68	68 \pm 1
60	580	382	66	
60	526	361	69	

Respecto a los ensayos de desorción (Véase **Tabla 9**), esta ocurre fácilmente a una temperatura promedio de 387 °C, pocos grados por encima del punto de ebullición del mercurio. El rendimiento del proceso completo de adsorción y desorción para recuperar el mercurio es de 68%. Posiblemente, con unos ajustes en el diseño, el rendimiento puede mejorarse, ya que se observaron pérdidas importantes sobre las paredes del sistema, que resultan difíciles de recuperar.

Se debe tener en cuenta, que el presente estudio constituye una aproximación básica de la capacidad de adsorción de mercurio en un sistema dinámico. Si se desea ofrecer datos más precisos y exactos del comportamiento del sistema, se debería contar con todos los equipos de medición y materiales de precisión, que permitan estudiar todas las variables implicadas. En este orden de ideas, se debe poder controlar el flujo de entrada de nitrógeno, la presión del vapor sobre las partículas del relleno, la temperatura de calentamiento del mercurio, la temperatura de la columna y el área superficial del relleno.

Todas estas variables afectan la adsorción del vapor de mercurio en la superficie del relleno y se deben optimizar.

Una variable de gran importancia en la adsorción es el área superficial, que es el área total disponible por unidad de masa que se expone ante la adsorción del vapor. Para su determinación, se requieren estudios para determinar las isotermas de adsorción mediante equipos apropiados (método volumétrico estático, volumétrico dinámico o método gravimétrico) **(Sergio E. Droguett, 1983)**.

El relleno consistió en hilos irregulares de alambre de cobre que, evidentemente son partículas relativamente grandes y, por tanto, con área superficial muy pequeña. En otras palabras, esta variable fue poco optimizada, y aun así se pudo apreciar una capacidad de adsorción de mercurio de 6,3 mg de Hg/g de cobre, lo que equivaldría a retener el mercurio de aproximadamente 6 LFC. Si el tamaño de partícula se redujera a polvo, el área superficial aumentaría varias veces, y con ello esta capacidad.

Un aspecto negativo y de gran importancia, es la necesidad de utilizar el cobre libre de óxido, pues se ha demostrado que este es mucho más afín por el mercurio que el cobre elemental. Entre el óxido de cobre ocurre una transferencia de electrones del mercurio al óxido, lo que representa una reacción química en la superficie (quimisorción), irreversible a las temperaturas de trabajo **(Byung et al., 2012)**.

Esto implicaría, características de diseño enfocadas a mantener, de manera estricta, el cobre aislado en atmósfera inerte, pues se pone en riesgo la facilidad con la que se recupera el mercurio. De ocurrir este evento, se requerirían otros procesos de limpieza y la generación de residuos contaminantes por aguas de lavado contaminados con mercurio.

6.2 Cuantificación del mercurio en los modelos de lámparas fluorescentes compactas

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la cuantificación en fase vapor y fase sólida para los modelos de lámparas estudiadas.

6.2.1 Fase vapor

6.2.1.1 Parámetros de medición del analizador de mercurio RA-915+, fase vapor

En la **Tabla 10**, se puede observar la descripción de los parámetros usados en la medición de la fase vapor por el analizador de mercurio RA-915+.

Tabla 10. Descripción de los parámetros de medición del analizador de mercurio RA-915+

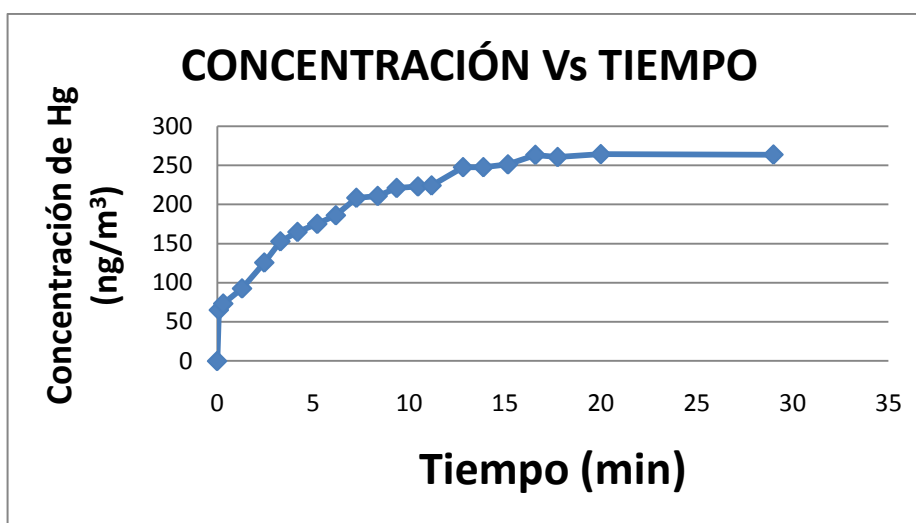
Parámetro	Descripción y/o valor
Celda analítica	Multipaso
Posición del puente óptico	III
Flujo de aire en la bomba de succión	20 L/min
Longitud de onda de la radiación	254 nm
Límite de detección, DL (95% L.P*)	0,9 ng/m ³
Límite de cuantificación, QL(95% L.P*)	3,4 ng/m ³

*L.P, intervalo de confianza

6.2.1.2 Equilibrio de la concentración de mercurio de una LFC en el tiempo

Como se puede observar en la **Figura 16**, luego de monitorear cada minuto la concentración del vapor de mercurio, después de romper la bombilla, se encontró que el equilibrio se alcanza a los 15 min. Una vez hallado el tiempo de equilibrio, todos los análisis posteriores fueron realizados, después de este tiempo, una vez rota la bombilla al interior del frasco.

Figura 16. Evolución de la concentración del vapor de mercurio en función del tiempo, al interior del frasco.



6.2.1.3 Concentración de mercurio en la fase de vapor de diferentes LFC's

A continuación, en la **Tabla 11** se presentan los resultados de la concentración de vapor de mercurio en diferentes marcas de LFC.

Tabla 11. Concentración de mercurio en cada lámpara (fase vapor).

Concentración de mercurio en cada lámpara (fase vapor)			
Marca de LFC's	mg/m³ (ppm)	σ (n=3)	CV%
Sylvania Spyrál 25W	98	6	3
Phillps 5 w	634	4	2
Maxilum 15w	510	7	2
Danilux 25w	135	11	7
Bao ARP 15 w	200	6	2
Opalux 15w	91	2	4
Licht-light illumination 11w (1)	718	4	1
Licht-light illumination 11w (2)	437	3	1
Licht-light illumination 11w (3)	607	3	1
Maxilum 32 w (1)	313	5	1
Maxilum 32 w (2)	225	2	1

Si bien los datos no pueden ser concluyentes en cuanto a su exactitud, por lo explicado en la **Sección 6.3**, por el contrario, es de resaltar la elevada reproducibilidad en la

mayoría de estos, ya que se aprecian desviaciones estándar bajas y sus coeficientes de variación pequeños como se puede ver en la **Tabla 11**.

El valor de concentración entre dos bombillas iguales no es reproducible, debido a que la distribución del mercurio en la fase de vapor y en la fase sólida es una variable que cambia durante la vida útil de las bombillas. Por esta razón, ese valor solo es posible determinarlo con base en el contenido total de mercurio, es decir, con la suma de la cantidad determinada en las dos fases al final del análisis.

Una tendencia clara en los datos es que las bombillas de mayor potencia tengan menor concentración y, aunque se pudiese intuir lo contrario, no se puede afirmar que haya más mercurio en las de menor potencia que en las de mayor, pues se requiere la información de la fase sólida.

6.3 Fase sólida.

6.3.1 Parámetros analíticos de medición del analizador de mercurio RA-915+/RP-91C, fase sólida

En la **Tabla 12**, se observan los parámetros utilizados en el analizador de mercurio RA-915+/RP-91C para la fase sólida de la bombilla.

Tabla 12. Descripción de los parámetros de medición del analizador de mercurio RA-915+/RP-91C para la fase sólida.

Parámetro	Descripción y/o valor
Celda analítica	Externa
Posición del puente óptico	I
Temperatura del pirolizador	800°C
Flujo de aire en la bomba de succión	1 L/min
Longitud de onda de la radiación	254 nm
Límite de detección, DL (95% L.P,*)	1,52 ng/m ³

Límite de cuantificación, QL(95% L.P.*)	3,61 ng/m ³
Sensibilidad	364975 ng ⁻¹
Rango dinámico lineal, RDL	4,1 ng

6.3.2 Curvas de calibración,

➤ **Patrón de mercurio DORM-2 (*National Research Council of Canada*)**

En la **Figura 17**, se muestra la curva de calibración realizada con este patrón certificado (músculo de pescado) de concentración $9,11 \pm 0,58$ mg/kg la cual se utilizó para determinar la cantidad de Hg en las LFC de las primeras metodologías y en los ensayos con cobre.

➤ **Patrones de mercurio MESS-3 y PACS-2 (*National Research Council of Canada*)**

En la **Figura 18**, se muestra la curva de calibración realizada con estos patrones certificados (sedimento marino) de concentraciones $0,0091 \pm 0,009$ mg/kg y $3,04 \pm 0,20$ mg/kg, la cual se utilizó para determinar la cantidad de Hg en las LFC de las metodologías alternativas.

Figura 17. Primera curva de calibración (patrón DORM2).

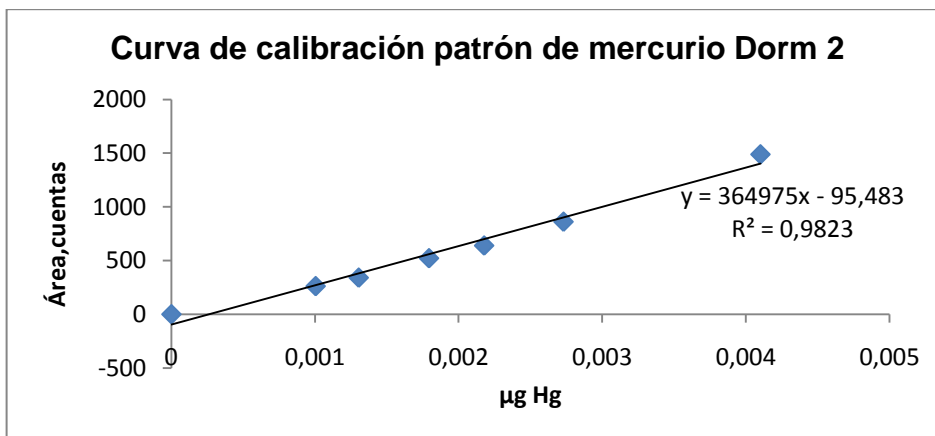
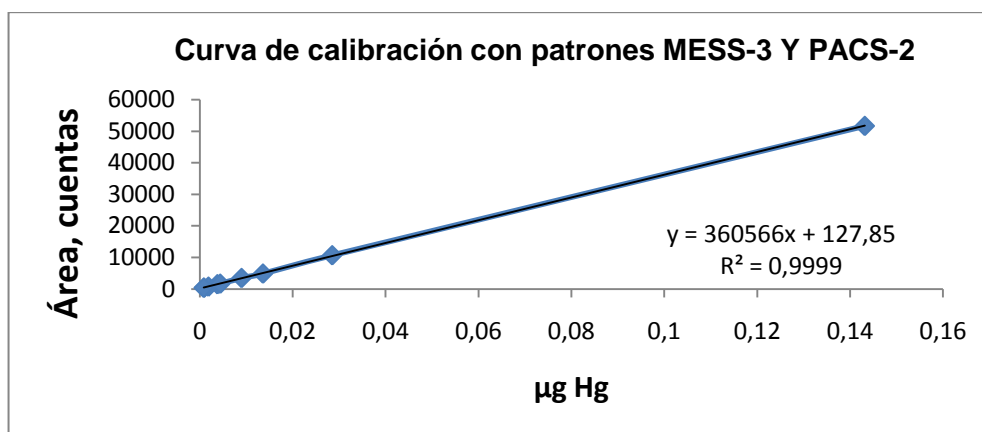


Figura 18. Segunda curva de calibración



6.3.3 Concentración de mercurio en las LFC.

A continuación, en la **Tabla 14** se presentan los resultados de la concentración de vapor de mercurio en diferentes marcas de LFC.

Tabla 13. Concentración de mercurio en la fase sólida de todas las lámparas analizadas

Marca de bombilla	Peso, g	µg/kg (ppb)	(±σ,n=3)	CV %	µg Hg/ kg bombilla
Phillips 5 W	10	4606	29	6	46
Licht-light illumination 11W(1)	20	41379	5	1	828
Licht-light illumination 11W(2)	20	10978	141	2	220
Licht-light illumination 11W(3)	20	22872	192	8	457
Maxilum 15 W	18	13278	68	4	239
Bao ARP 15 W	41	4674	21	3	192
Opalux 15 W	37	20934	82	5	774
Sylvania Spyrál 25W	22	1725	85	5	38
Maxilum 32 W (1)	39	17346	95	5	676
Maxilum 32 W (2)	39	9948	21	3	389
Danilux 25 W	33	12129	36	3	400

Tabla 14. Cantidad total de mercurio en bombillas.

Marca de bombilla	Peso, g	Volumen de vidrio ml	mg Hg fase vapor	mg Hg fase sólida	Total mg
Phillips 5 W	10	10	6,4E-3	0,046	0,05
Licht-light illumination 11W(1)	20	20	0,01	0,83	0,84
Licht-light illumination 11W(2)	20	20	8,7 E-3	0,22	0,22
Licht-light illumination 11W(3)	20	20	0,03	0,46	0,49
Maxilum 15 W	18	26	9,18E-4	0,22	0,22
Bao ARP 15 W	41	50	8,2 E-3	0,19	0,19
Maxilum 15 W	18	26	9,18E-4	0,22	0,22
Bao ARP 15 W	41	50	8,2 E-3	0,19	0,19
Opalux 15 W	37	25	3,4 E-3	0,80	0,80
Sylvania Spyrál 25W	22	30	2,2 E-3	0,04	0,04
Maxilum 32 W (1)	39	60	0,01	0,68	0,69
Maxilum 32 W (2)	39	60	8,8 E-3	0,39	0,39
Danilux 25 W	33	50	4,45E-3	0,40	0,40
Promedio	-	-	0,0085	0,389	0,40

Tabla 15. Distribución del mercurio entre la fase vapor y sólida.

Marca de bombilla	Fase vapor, %	Fase sólida, %
Phillips 5 W	12	88
Licht-light illumination 11W(1)	1	99
Licht-light illumination 11W(2)	4	96
Licht-light illumination 11W(3)	6	94
Maxilum 15 W	0,4	99,6
Bao ARP 15 W	4	96
Opalux 15 W	0,4	99,6
Sylvania Spyrál 25W	5	95
Maxilum 32 W (1)	1	99
Maxilum 32 W (2)	2	98
Danilux 25 W	1	99
Promedio	3	97

6.3.4 Cantidades de mercurio determinadas en 6 LFC más, por las metodologías alternativas.

➤ **LFC Lexmana spiral 11 W (1).**

Fase	ppb	± σ, n=3	CV,%	mg	Distribución, %
Sólido	3543	70	2	0,03	99,58
Vapor	6,4	0,2	3	1,3 E-4	0,42
Total	3549,8	70	--	0,03	100

➤ **LFC Lexmana spiral 11 W (2).**

Fase	ppb	± σ, n=3	CV,%	mg	Distribución, %
Sólido	18266	192	1	0,174	99,94
Vapor	5,0	0,2	3	1 E-4	0,06
Total	18271,1	192	--	0,174	100

➤ **LFC Lexmana spiral 11 W (3).**

Fase	ppb	$\pm \sigma$, n=3	CV,%	mg	Distribución, %
Sólido	7407	352	5	0,07	99,94
Vapor	37,6	1,8	5	6 E-5	0,06
Total	7445,1	352	--	0,07	100

➤ **LFC Phillips tubular 25 W (1).**

Fase	ppb	$\pm \sigma$, n=3	CV,%	mg	Distribución, %
Sólido	1070	2	0,2	0,05	99,99
Vapor	71,7	4,9	7	4 E-4	0,01
Total	1141,6	5,3	--	0,051	100

➤ **LFC Phillips tubular 25 W (2).**

Fase	ppb	$\pm \sigma$, n=3	CV,%	mg	Distribución, %
Sólido	4291	7	0,2	0,19	100
Vapor	95,0	3	3	5 E-6	0
Total	4386	8	--	0,185	100

➤ **LFC Phillips tubular 25 W (3).**

Fase	ppb	$\pm \sigma$, n=3	CV, %	mg	Distribución, %
Sólido	4127	67	1,6	0,18	99,997
Vapor	88,1	6	7	5 E-6	0,003
Total	4215,1	67,3	--	0,181	100

En promedio, todos los resultados obtenidos, reflejan una tendencia que es coherente con uno de los estudios más recientes realizado en el año 2012 (**Rey et al., 2012**). en el que también se buscó cuantificar el mercurio en las dos fases, mediante una metodología en fase líquida de una LFC Phillips de 26 W. Según este estudio, la cantidad total de

mercurio de este tipo de lámparas, en promedio, está en $0,425 \pm 0,046$ mg de Hg y una distribución de 99,42 % en la fase sólida y de 0,58 % en la fase de vapor. Un valor cercano al promedio, entre varias marcas, encontrado en el presente trabajo, es 0,4 mg.

La *National Electrical Manufacturers Association* (NEMA), Asociación Industrial Estadounidense, está compuesta por 400 empresas asociadas de todo el sector de fabricantes de equipos eléctricos, entre ellas las empresas manufactureras más importantes de lámparas CFL (*Philips, OSRAM Sylvania, Westinghouse Lighting Corporation*, entre otras). NEMA es responsable de numerosos estándares industriales comunes usados en el campo de la electricidad. Entre estos, ha estandarizado el contenido máximo de mercurio en las iluminarias fluorescentes, estableciendo, desde el 4 de octubre del año 2010, una cantidad máxima de mercurio para CFL de 25 W de potencia, de 4 mg, y para las que se encuentren entre 25 y 40 W, un máximo de 5 mg **(Nema, 2010)**.

Adicionalmente, en los últimos años la ENERGY STAR, la Agencia para la Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) y el programa de energía del departamento de los Estados Unidos, aseguran que gracias al desarrollo tecnológico y al compromiso de los miembros de la NEMA, el contenido de mercurio se ha reducido, por los fabricantes de LFC, hasta en un 20% y que algunos han reducido su contenido hasta 1 mg **(Nema, 2010)**.

Los datos presentados, de varias marcas, muestran aparentemente estar por debajo de estas cantidades permitidas, pues ninguna LFC supero 1 mg de Hg. Sin embargo se debe tener en cuenta que estas normas fueron expedidas en el año 2010. Presuntamente, las empresas pueden haber continuado con sus esfuerzos por reducir las cantidades de mercurio en sus productos, aún por debajo de las normas. El presente estudio, y los realizados por **Rey et al., (2012)**, convergen a favor de esta hipótesis.

Es notoria la poca reproducibilidad del método en fase sólida, lo que se atribuye a posibles pérdidas en los procedimientos manuales de trituración y dilución, siendo esta última la etapa, en la cual se presentaron las mayores dificultades en lograr una muestra homogénea, en un tiempo razonable.

La reproducibilidad del método mejorará en la medida en que dichos procesos puedan mecanizarse por algún sistema de trituración, que a su vez, sirva para que en un solo paso se triture y diluya la muestra, evitando así posibles pérdidas.

Sin embargo, las metodologías alternativas permitieron superar todas estas dificultades, mejorando la velocidad de los análisis y su practicidad. También, se obtuvieron cálculos más precisos y exactos en las dos fases.

La falta de reproducibilidad en el contenido total de Hg entre bombillas de la misma marca y hasta de la misma potencia, puede explicarse, posiblemente, si se tienen en cuenta algunos factores. Primero, estamos frente a un producto de consumo masivo, donde en una producción a gran escala, una fracción de productos defectuosos son una constante

permanente, y en segundo lugar, si bien no se tienen datos, variaciones en una cantidad de 0,05 mg pudiesen no afectar la intensidad lumínica lo suficiente como para ser percibida por el ojo humano. Con lo anterior, no debería ser relevante, para el fabricante de LFC, agregar 0,01 o 0,05 mg de Hg de más, a unas bombillas que a otra.

El hecho es que, al parecer, los controles productivos estarán calibrados con la suficiente precisión para no exceder, por mucho, 1 mg de Hg por lámpara.

7. CONCLUSIONES

El uso del cobre como adsorbente del mercurio, puede parecer deficiente (6,3 mg Hg/g Cu de capacidad; cantidad correspondiente, en promedio, al mercurio contenido en 15 CFL); sin embargo, se requiere estudiar la disminución del área superficial y otras variables, que aumenten esta capacidad.

El cobre desorbe mercurio a una temperatura relativamente baja y cercana al punto de ebullición de este (357-370°C), representando un adsorbente con una vida útil virtualmente infinita, siempre y cuando, no se oxide.

La facilidad con la que se oxida el cobre es una propiedad desfavorable y afecta la posterior desorción del mercurio. Por tanto, un diseño a escala industrial debe enfocarse a garantizar que el cobre nunca entre en contacto con el aire y permanezca en atmósfera inerte, por lo menos, durante la adsorción y antes de la desorción y recuperación completa del mercurio.

La metodología planteada para la cuantificación del mercurio, en la fase de vapor de lámparas fluorescentes, utilizando el analizador para mercurio RA-915+ en su modo aire, demostró ser un método sencillo en el momento de tomar la muestra, con elevada reproducibilidad. Sin embargo, se requiere de un patrón certificado, de concentración conocida. También, se requiere diseñar un recipiente hermético que confine fácilmente la bombilla en su interior, reemplazando el uso de parafina, optimizando el proceso.

La metodología estudiada para la fase sólida demostró que su principal dificultad está en los procesos manuales de trituración y dilución que se requieren para las muestras, lo que refleja una reproducibilidad pobre del método. Sin embargo, el método puede mejorarse, si estos procesos se mecanizan y unifican mediante algún sistema mecánico de trituración, donde el proceso sea independiente de la eficiencia de trituración manual del analista.

Los datos de cantidad total de mercurio (mg Hg), y lo comparado con un estudio reciente (**Rey et al., 2012**), permitieron comprobar que las empresas fabricantes de bombillas fluorescentes están cumpliendo lo pactado en su compromiso ante la NEMA sobre las cantidades máximas de mercurio. Todas ellas, reportaron cantidades muy inferiores, de 0,4 mg en promedio, al valor pactado de 4 mg, como máximo, en el año 2010.

La metodología en fase de vapor, utilizando el equipo en ese modo, no puede ser utilizada con exactitud, si no se cuenta con un patrón certificado. En su lugar, las metodologías alternativas utilizadas, eliminan este problema y también la necesidad de tener que diluir la muestra en fase sólida.

8. RECOMENDACIONES

Aspectos con el fin de mejorar la eficiencia de adsorción, diferenciados en modificaciones al diseño del sistema, a las condiciones de operación, al tamaño de la partícula y al tipo de adsorbente.

1. Mejoras en diseño enfocadas a evitar la condensación de vapor de mercurio en ciertas zonas identificadas del sistema, y en lo posible disminuir al máximo los riesgos de fuga mientras se está trabajando, por seguridad y por evitar pérdidas.
2. Un diseño más grande del balón de dos bocas, con el fin de realizar, de forma práctica, estudios con cantidades suficientes de la fase sólida de las bombillas y con ello, iniciar un primer acercamiento a los análisis de un prototipo a escala piloto para optimizar todas las variables implicadas (cantidad de residuo, temperatura de desorción, temperatura de la columna, área superficial del relleno y la magnitud del flujo de gas), que optimicen la extracción y adsorción del mercurio contenido en la característica matriz de las bombillas fluorescentes.
3. Estudiar el efecto de aumentar el área superficial al disminuir el tamaño de partícula del cobre, que permita encontrar un equilibrio entre esta variable, el grado de adsorción y la magnitud de la presión que deba aumentarse en la entrada de la columna. Así mismo, para poder hacer ensayos comparativos precisos entre diferentes adsorbentes, todos deben tener el mismo tamaño de partícula.
4. Respecto a las otras variables de operación, realizar ensayos variando el flujo del gas de arrastre con el fin de encontrar un valor que optimice, junto a las demás variables, el tiempo de operación, el consumo de nitrógeno y en último término, una aproximación que definan la eficiencia energética del proceso global.

Respecto a los resultados de la cuantificación en fase de vapor, se recomienda que para una posterior validación del método, al haberse demostrado una buena reproducibilidad, se diseñe un contenedor hermético de volumen definido, que permita hacerlo de forma más precisa, eficiente y menos artesanal, reduciendo el tiempo del análisis, los errores sistemáticos y aumentando la reproducibilidad.

Respecto al procedimiento en fase sólida, lo más recomendable es diseñar o adaptar sistemas de trituración para homogenizar y diluir el vidrio y polvo fluorescente, algo que mejoraría considerablemente la reproducibilidad, reduciendo grandes pérdidas.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aposhian HV., Maiorino RM., Gonzalez-Ramirez D., *et al.*, **1995** *Mobilization of heavy metals by newer, therapeutically useful chelating agents*. Toxicology 97(1-3) 23-38 p.

ATSDR, 1999. Resumen de salud pública: Mercurio. 19 p.

Disponible en: [http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs46.pdf] Fecha última de revisión 3 de Agosto de 2013.

Bin C., Xiaoru W., *et al.*, **2001**. *Pyrolysis coupled with atomic absorption spectrometry for the determination of mercury in chinese medicinal material*. Anal. Chim Acta. 447(1-2) 161-169 p.

Byung K., Kyong B., *et al.*, **2012**. *Elemental mercury vapor adsorption of copper-coated porous carbonaceous materials*. Microporous Mesoporous Mater. 163 270-275 p.

Chang L. **1996**. *Toxicology of Metal*. Boca Raton: Crc Lewis publisher, 92-1057 p.

Chang TC., You SJ., *et al.*, **2009**. *Treating high-mercury-containing lamps using full-scale thermal desorption technology*. J. Hazard Mater. 162(2-3) 967-72 p.

Colin B., Chad T., *et al.*, **2012**. *Preparation and characterization of high efficiency modified activated carbon for the capture of mercury from flue gas in coal-fired power plants*. Fuel Process Technol. 97 107-117 p.

Department of Energy. **2002** *Demonstration of new technologies required for the treatment of mixed waste contaminated with ≥ 260 ppm mercury*. Tennessee. 1-49 p.

Elias X, **2009**. *Residuos Sólidos Urbanos y fangos de depuradora*. Madrid: Díaz de Santos S.A.. 1038-1041.p.

Engel U., Bilgic A., Haase O., Voges E., Broekaert J. **2000** *Microwave-Induced Plasma Based on Microstrip Technology and its Use for the Atomic Emission Spectrometric Determination of Mercury with the Aid of the Cold-Vapor Technique*. Anal. Chem. 1(72) 193-197 p.

EPA- 530-R-06-002. **2006**. *Mercury Lamp Drum-Top Crusher Study*. 91 p.

Disponible en: [<http://www.epa.gov/osw/hazard/wastetypes/universal/drumtop/drum-top.pdf>] Fecha última de revisión 2 de Agosto 2013

EPA- 452/R-97-007. **1997**. *Health Effects of Mercury and Mercury Compounds*

Disponible en: [<http://www.epa.gov/ttn/atw/112nmerc/volume5.pdf>] Fecha última de revisión: 1 de agosto de 2013.

EPA-454/R-97-012. **1997**. *Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Mercury and Mercury Compounds*

Disponible en: [<http://www.epa.gov/ttnchie1/le/mercury.pdf>] Fecha última de revisión: 15 de junio de 2013.

Fergusson, J. *The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effect*, **1990**. Nueva Zelanda: Pergamon Press., 614 p.

Fernandez R., MYERS S., SLAVIN W. **1980** *Background Correction in Atomic Absorption Utilizing the Zeeman Effect*. Anal. Chem. 52(4) 741-746 p.

Gaona X., **2004** El mercurio como contaminante global, desarrollo de metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación al medio ambiente. Barcelona, , 23-24 p. Trabajo de grado (Doctorado en Química) Universidad Autónoma de Barcelona; Departamento de Química.

Hiscox G., Hopkins A, **1982**. Recetario Industrial. Barcelona: Gustavo Gili, S.A. 182-190 p.

Huang R., Zhang Z., Wang Y., Wang X., Frank S., **2005**. *Analytical study of bioaccumulation and the binding forms of mercury in rat body using thermolysis coupled with atomic absorption spectrometry*. Anal. Chim. Acta, 538 (1-2), 313-321 p.

Instituto Geominero de España. Suelos contaminados, **2006**. Madrid 21-25 p.

Jackson K., Chen G. **1996**. *Atomic absorption, Atomic emission, and flame emission spectrometry*. Anal Chem, 66(12) 231R-256R

Jang M., Hong S., Park J. **2005**. *Characterization and recovery of mercury from spent fluorescent lamps*. Waste Manage. 25(1) 5-14 p.

Jin-song ZHOU, Pan QI, Wen-hui HOU, Shu-lin YOU, Xiang GAO, Zhong-yang LUO. **2013**. *Elemental mercury removal from syngas by nano-ZnO sorbent*. J. Fuel Chem. Techno. 41(2013) 1-5 p.

Jurng J., Lee TG., Lee GW., Lee SJ., Kim BH., Seier J. **2002**. *Mercury removal from incineration flue gas by organic and inorganic adsorbents*. Chemosphere. 47(9) 907-13 p.

- Kondo. K., **2000** Congenital Minamata. *Disease: warnings from Japan experience.*. J. Child Neurol, 15(7) 458-464 p
- Manchón-Vizuetete E., Macías-García A., Nadal Gisbert A., Fernández-González C., Gómez-Serrano V. **2005**. *Adsorption of mercury by carbonaceous adsorbents prepared from rubber of tyre wastes.* J. Hazard Mater. 119(1-3) 231-8 p.
- Marrufo E., **2004**. Instalaciones eléctricas interiores. Grado medio. España: Mc Graw Hill.. 187-190 p.
- Mercury analyzer RA-915⁺, **2001**. *User's Manual.* Lumex. Ltd. Company. 2-8 p.
- Min J., Seung M. **2004**. *Characterization and recovery of mercury from spent fluorescent lamps.* Waste Manage 25(2005) 5-14 p.
- Ministerio de Minas y Energía, **2010**. Reglamento técnico de iluminación y alumbrado Público. RETILAP, Resolución 180540 de. 41-75 p.
- Ministerio de Salud de Perú, **2001**. Evaluación de riesgo ambiental del mercurio en la actividad aurífera, Lima.. 8 p.
- Ministerio de la Protección Social, **2008**. Guías para el manejo de urgencias toxicológicas. Bogotá, 255-256 p.
- Ministerio de Ambiente, Viviendo y Desarrollo Territorial, **2010**. Resolución 1511 de Disponible en:
[<http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=40105>] Fecha última de revisión: noviembre de 2013.
- Monteagudo F., **2001**. Evaluación de la contaminación por mercurio en población de mineros artesanales de oro de la comunidad de santa filomena-Ayacucho-Lima, , 23-30 p. Trabajo de grado (Químico Farmacéutico). Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Farmacia y Bioquímica. Área Bromatología y Toxicología.
- Muñoz F., Jorge, D, **2006**. Determinación del mercurio en suelos de Bucaramanga, utilizando un pirolizador acoplado a un detector de mercurio basado en espectroscopía de absorción atómica diferencial de Zeeman. Bucaramanga, 208 p. Trabajo de grado (Químico) Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química.
- Mutter J., Naumann J., *et al.*, **2005** *Amalgam Risk Assessment with Coverage of References up to 2005.*. Institute for Environmental Medicine and Hospital Epidemiology. 67(3) 204 p.

Natalie C., Shawn M., *et al.* **2008.** *Mercury Vapor Release from Broken Compact Fluorescent Lamps and In Situ Capture by New Nanomaterial Sorbents.* Environ. Sci. Technol. 42(15) 1-4 p.

NEMA, **2002.** *House batteries and the environment* 15 p Disponible en: [http://www.nema.org/Policy/EnvironmentalStewardship/Documents/NEMABatteryBrochure2.pdf] Fecha de última revisión: 14 de julio 2013.

NEMA, **2010** CFL Mercury commitment. Disponible en: [http://www.nema.org/Policy/Environmental-Stewardship/Lamps/Pages/CFL-Mercury.aspx] Fecha de última revisión: 13 de julio 2013.

NEWMOA, **2010.** *Mercury use in thermostats.* 2.p Disponible en: [http://www.newmoa.org/prevention/mercury/imerc/factsheets/thermostats.cfm] Fecha de última revisión: 25 de marzo 2013.

NEWMOA, **2010.** *Mercury Use in dental amalgam.* Disponible en: [http://www.newmoa.org/prevention/mercury/imerc/factsheets/dental_amalgam.cfm] Fecha última revisión: 27 de marzo de 2013.

Ohio Lumex Co., **2001.** Inc. *Mercury analyzer RA-915⁺. User's Manual.*, 2-8 p.

Olivero J., Restrepo B., **2002.** El lado gris de la minería del oro: La contaminación con mercurio en el norte de Colombia, Cartagena, 28 p. Universidad de Cartagena, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.

OMS. **2013.** Reemplazo de los termómetros y de los tensiómetros de mercurio en La atención de salud, Guía técnica Washington 6 p. Disponible en: [http://www.paho.org/hq/index.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=21427&Itemid=] Fecha de última revisión: junio de 2013.

OMS, **2005.** El mercurio en el sector de la salud. 3 p. Disponible en: [http://www.who.int/water_sanitation_health/medicalwaste/mercurio_es.pdf] Última fecha de revisión: 27 de marzo de 2013

PNUMA, **2007** Informe sobre la situación de las modalidades de asociación del programa sobre el mercurio del PNUMA Disponible en: [http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Mercury/Documents/overarching/Overarching_Framework_s.pdf] Fecha de última revisión: junio de 2013.

PNUMA, **2002** Evaluación mundial sobre el mercurio. 38-39 p Disponible en: [http://www.chem.unep.ch/mercury/GMA%20in%20F%20and%20S/final-assessment-report-Nov05-Spanish.pdf] Fecha última de revisión Junio de 2013.

PNUMA, **2010**. Análisis del flujo del comercio y revisión de prácticas de manejo ambientalmente racionales de productos conteniendo cadmio, plomo y mercurio en América Latina y el Caribe. 13 p. Disponible en:

[http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Lead_Cadmium/docs/Trade_Reports/LAC/Trade_report_LAC_Spanish_and_English.pdf] Fecha de última revisión: junio de 2013.

Raposo C., Windmoller CC., Junior W.A.D, **2003**. *Mercury speciation in fluorescent lamps by thermal release analysis*. Waste Management 23 (10), 882–885 p.

Rey N., Gallardo A., **2012**. *Determination of mercury distribution inside spent compact fluorescent lamps by atomic absorption spectrometry*, Waste Management. 32(5) 944-8 p.

Rubinson K., Rubinson J. **2001**. Análisis instrumental. Madrid: Pearson Educación S.A. 142- 143 p.

Sánchez L., **2009**. Comparación de dos métodos de determinación de mercurio total en cabello por espectroscopía de absorción atómica con generador de hidruros y diferencial de efector Zeeman con pirolizador. 163 p. Trabajo de grado (Maestría en toxicología) Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Medicina.

Sholupov S., Pogarev S. **2004**. *Zeeman atomic absorption spectrometer R-A915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples*. Fuel Process. Technol. 85(s 6-7) 473-485 p.

Sergio E. Droguett. **1983**. Elementos de catálisis heterogénea. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Chile. 7-9 p.

Sholupov S., Ganeyev A. **1995**. *Zeeman absorption spectrometry using high frequency modulated light polarization*. Spectrochim. Acta, 50(10) 1227-1236 p.

Skoog D., Holler F., Niemann T, **2001**., Principios de análisis instrumental. 5 ed.. Madrid: Mc Graw-Hill. 219-241 p.

Snell F., Etre L. **1972**. *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*. New York. Jhon Wiley & sons,. 10-53 p.

Subsecretaria de Energía Eléctrica de Argentina. **2006**. Estudio de impactos en redes de distribución (I) y medio ambiente (II) debidos al uso intensivo de lámparas fluorescentes compactas. Bueno aires,. . 34 p.

Uram E., Bischofer B., et al. **2010**. *Market Analysis of Some Mercury-Containing Products and Their Mercury-Free Alternatives in Selected Regions*, Berlin, 111 p. ISBN 978-3-939355-28-1

Unidad de Planeación Minero Energética, **2007**. Caracterización de las bombillas para uso interior comercializadas en Colombia. Bogotá, 57 p. Contrato 1517-23 de 2007.

Valle D., Santana GP., Augusti R., *et al.*, **2005** *Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol, and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil)*. Chemosphere, 58 (6) 779-792 p.

Vega L., Arias J., Beltrán G., Castro O., More O. **2000**. Validación de un método para determinar metilmercurio en tejido de pescado por cromatografía de gases. Rev. Cub. Aliment. Nutr., 14(2) 104-108 p.

YAN X., YIN X., JIONG D., HE X. **2003**. *Speciation of mercury by hydrostatically modified electroosmotic flow capillary electrophoresis coupled with volatile species generation atomic fluorescence spectrometry*. Anal. Chem. 75(7) 1726-1732 p

10. ANEXOS



Anexo 1. Cobre en hilos



Anexo 2. Cobre oxidado



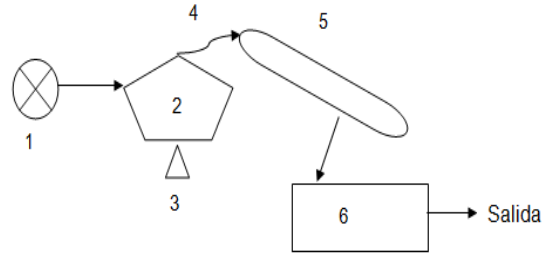
Anexo 3. Lavado del cobre con ácido nítrico diluido



Anexo 4. Vista general de la Columna empacada con cobre



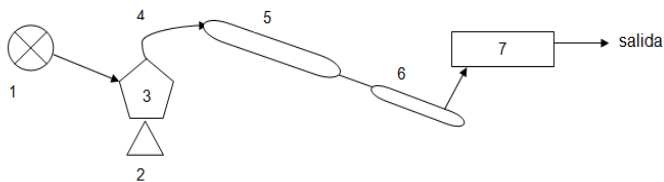
Anexo 5. Montaje para determinar el flujo de aire a la salida de la columna



Descripción de las partes del sistema:

1. Manómetro (salida del nitrógeno)
2. Balón de fondo redondo con dos salidas laterales (contiene el mercurio)
3. Manta de calentamiento
4. Alargadera
5. Condensador en espiral
6. Erlenmeyer con salida lateral (trampa con ácido nítrico)

Anexo 6. Primer esquema general del proceso de evaporación-condensación de mercurio



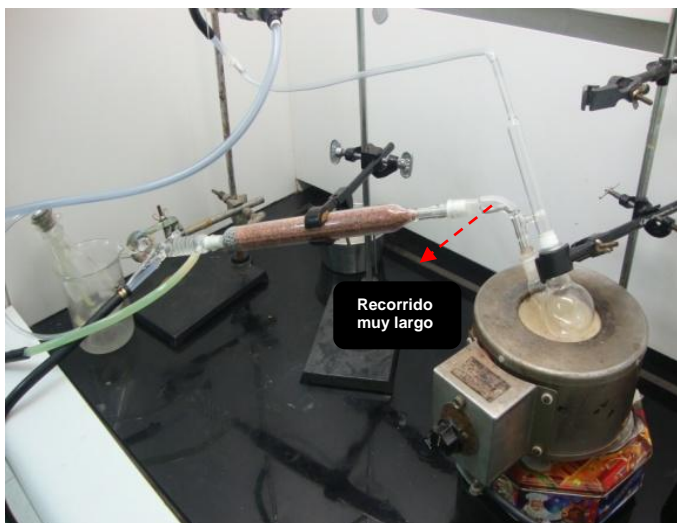
Descripción de las partes del sistema:

1. Manómetro (salida del nitrógeno)
2. Manta de calentamiento
3. Balón de fondo redondo con dos salidas laterales (contiene el mercurio)
4. Alargadera
5. Columna con el adsorbente
6. Condensador
7. Erlenmeyer con salida lateral

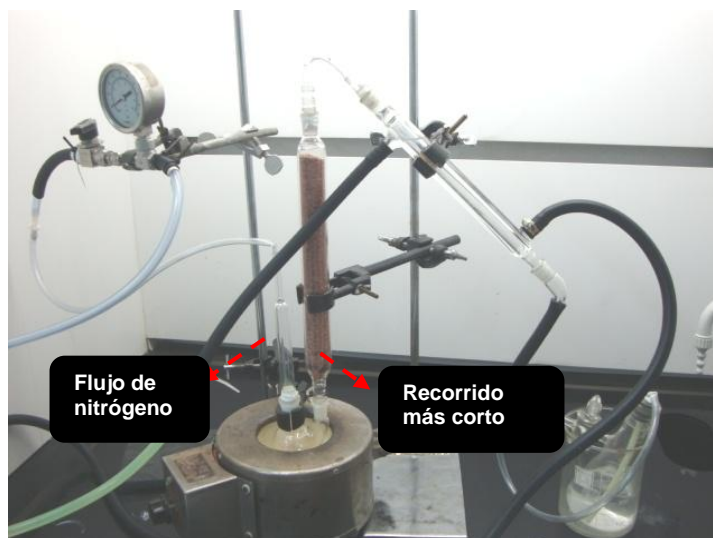
Anexo 7. Primer esquema general del proceso de la amalgamación del cobre.



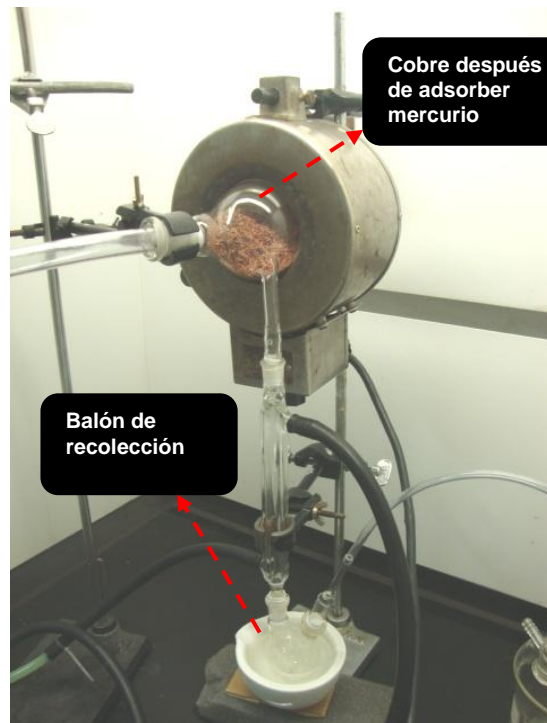
Anexo 8. Montaje inicial para el proceso de evaporación y condensación



Anexo 9. Montaje inicial para el proceso de amalgamación de mercurio en el sistema.



Anexo 10. Montaje de amalgamación en cobre



Anexo 11. Montaje para la desorción térmica de mercurio en cobre



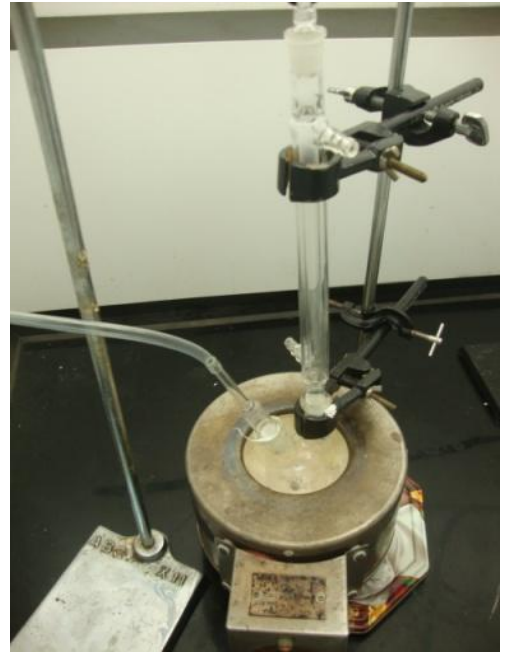
Anexo 12. Toma de muestras a la salida de la columna empacada



Anexo 13. Primeras señales de desorción y condensación de mercurio en las paredes del sistema



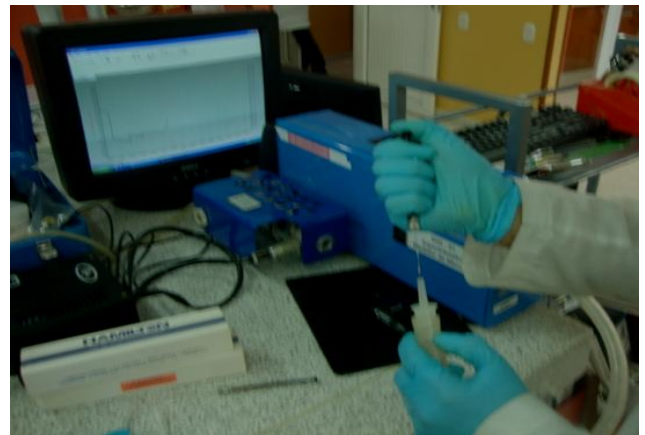
Anexo 14. Viruta de acero



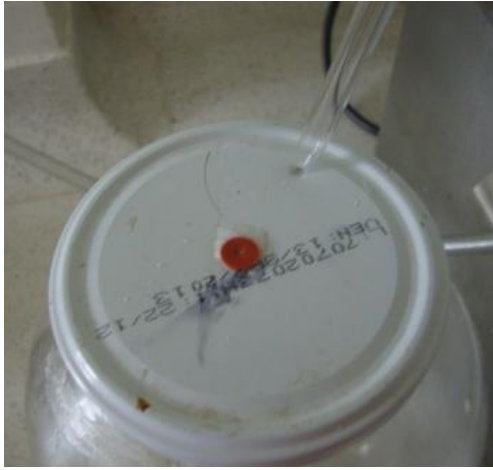
Anexo 15. Experimento sin adsorbente en la columna



Anexo 16 Adición de mercurio en el sistema sin adsorbente



Anexo 17. . Inyección de muestra al equipo *Analyser Mercury RA-915+* en modo de aire



Anexo 18. Séptum en la tapa del recipiente



Anexo 19. Adición de Teflón alrededor de la tapa del frasco



Anexo 20. Ingreso de nitrógeno al recipiente



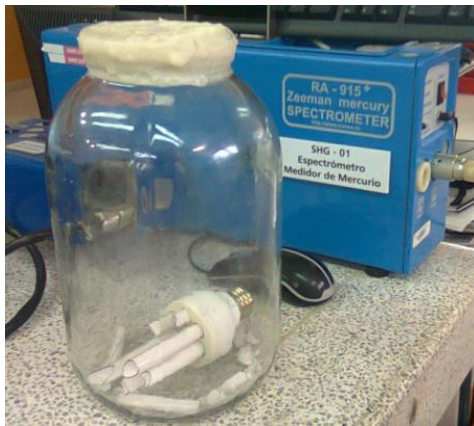
Anexo 21. Cera líquida para el sellado del recipiente



Anexo 22. Captura de alícuota de la fase vapor dentro del recipiente



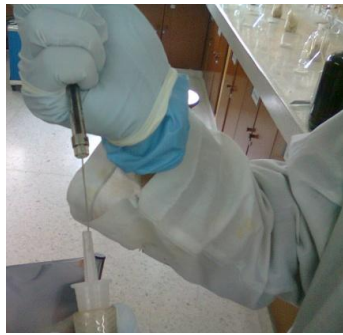
Anexo 23. Introducción de la jeringa "gas tight" al recipiente



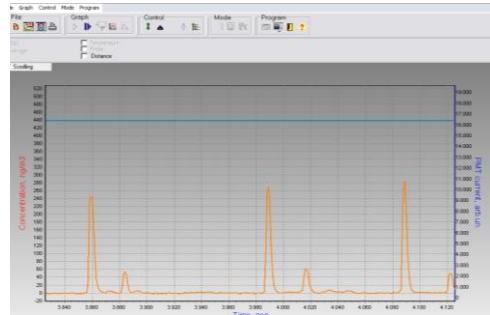
Anexo 24. Rotura de la bombilla dentro del recipiente



Anexo 25. Detección de mercurio, después de la rotura del bombillo



Anexo 26. Introducción de la muestra gaseosa con mercurio por el aditamento de aire



Anexo 27. Señal que arroja el equipo en modo aire



Anexo 28. Residuo del bombillo después de la cuantificación en aire



Anexo 29. Trituración del vidrio y polvo fluorescente en un mortero



Anexo 30. Vidrio de un tamaño homogéneo



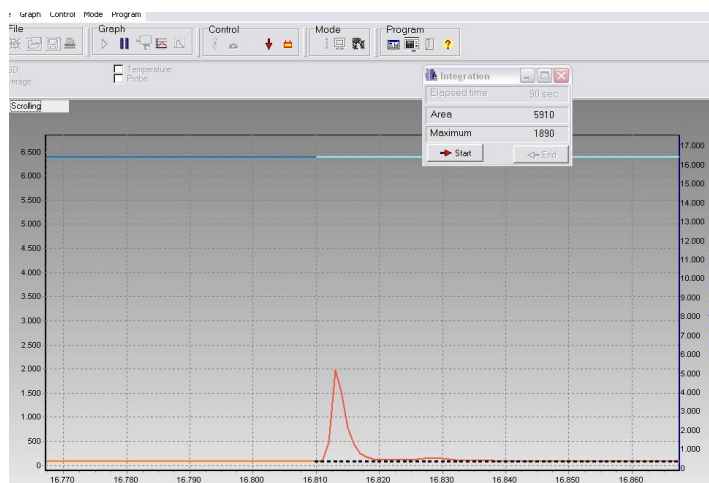
Anexo 31. Medición del peso del polvo de vidrio sobre el porta muestras



Anexo 32. Balanza analítica con el porta muestra



Anexo 33. Porta muestra a la entrada del pirolizador del equipo



Anexo 34. Señal del equipo para la cuantificación de mercurio en la matriz sólida con ayuda del pirolizador del *analyzer mercury* con aditamento de pirolisis RP-91C.