

**INTERACCIÓN DEL MERCURIO CON LOS COMPONENTES DE LAS
AGUAS RESIDUALES**

ANGÉLICA MARÍA JIMÉNEZ GÓMEZ

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
MANIZALES, FEBRERO DE 2005**

**INTERACCIÓN DEL MERCURIO CON LOS COMPONENTES DE LAS
AGUAS RESIDUALES**

ANGÉLICA MARÍA JIMÉNEZ GÓMEZ

**TRABAJO DE GRADO EN LA MODALIDAD DE MONOGRAFÍA
para optar al título de Ingeniera Química**

**Ing. JORGE ELIÉCER MARÍN A.
Director**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
MANIZALES, FEBRERO DE 2005**

TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO	iii
LISTA DE TABLAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
RESUME	viii
ABSTRACT	ix
INTRODUCCIÓN.....	1
1 OBJETIVOS	4
1.1 GENERAL	4
1.2 ESPECÍFICOS	4
2 EL MERCURIO	5
2.1 RESEÑA HISTÓRICA	5
2.2 GENERALIDADES	6
2.2.1 Propiedades físicas y químicas	7
2.3 FUENTES DE CONTAMINACIÓN	8
2.3.1 Fuentes Naturales	8
2.3.2 Fuentes Antropogénicas	8
2.4 EL CICLO DEL MERCURIO	10
2.4.1 Ciclo Global	11
2.4.2 Ciclo Local	12
2.4.3 Ciclo de Biotransformación	12
2.5 QUÍMICA DEL MERCURIO Y CONTAMINACIÓN AMBIENTAL	14
2.6 SITUACIÓN AMBIENTAL COLOMBIANA	16
3 COMPUESTOS DE MERCURIO QUE ORIGINAN CONTAMINACIÓN Y SU INTERACCIÓN CON LOS COMPONENTES DEL AGUA.....	18
3.1 COMPUESTOS INORGÁNICOS DE MERCURIO EN EL AGUA [14] ...	19
3.1.1 Sulfuro de Mercurio, HgS	19
a. Formación de Sulfuro de Mercurio	19
b. Conversión de Sulfuro de Mercurio	19
3.1.2 Mercurio metálico o elemental, Hg⁰	20
a. Formación de Mercurio elemental.....	20
b. Oxidación de Mercurio elemental.....	20
3.1.3 Hg²⁺ - Material inorgánico de tipo silicato	21
3.1.4 Hg²⁺ - Material inorgánico de tipo ferro-manganeso	21
a. Formación de complejos	21
b. Liberación de mercurio soluble de los complejos.....	21
3.1.5 Cloruros de mercurio: Hg ₂ Cl ₂ , HgCl ₂ [4].....	21
3.1.6 Hg²⁺ - Material Orgánico	22

a.	Formación de Complejos entre Mercurio divalente (Hg^{2+}) y sustancias orgánicas	22
b.	Liberación de Hg de complejos con sustancias orgánicas	23
3.1.7	Metilmercurio, CH_3Hg^+	23
a.	Formación de Metilmercurio	23
b.	Degradación de Metilmercurio	25
3.1.8	Dimetilmercurio, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	25
a.	Formación de dimetilmercurio.....	25
b.	Degradación de dimetilmercurio.....	26
3.2	PROCESOS DE METILACIÓN DEL MERCURIO	26
3.3	INTERACCIONES EN LA ATMÓSFERA	29
3.4	INTERACCIONES EN LOS SEDIMENTOS	29
3.5	INTERACCIONES EN EL AGUA	30
3.5.1	Química Inorgánica [15]	31
3.5.2	Química Orgánica [15].....	32
a.	Interacción con los grupos sulfhidrilo [15]	32
b.	Enlazamiento al Carbono [15]	33
4	POSIBLES MÉTODOS PARA REMOVER EL MERCURIO PRESENTE EN LOS LIXIVIADOS DE RELLENOS SANITARIOS	35
4.1	REMOCIÓN DE MERCURIO POR ADSORCIÓN	37
4.1.1	MÉTODO 1: Adsorción de Mercurio Sobre Carbón Activado	38
4.1.1.1.	Características del Sistema adsorbente – adsorbato.....	42
4.1.1.2.	Características de los Sistemas de Columnas de Adsorción	43
a.	Columnas de flujo descendente.....	43
b.	Columnas de flujo ascendente	44
4.1.1.3.	Características del Carbón Activado.....	45
4.1.1.4.	Condiciones de operación para la adsorción sobre carbón activado sulfurizado	47
a.	Efecto del pH [25].....	48
b.	Dinámica de adsorción.....	48
c.	Efecto del tamaño de partícula.....	51
d.	Efecto de la fuerza iónica	51
e.	Isotermas de Adsorción	51
f.	Efecto de la temperatura.....	52
4.1.1.5.	Regeneración del Carbón Activado [18]	53
4.1.2	MÉTODO 2: Adsorción Sobre Residuos de Caucho Vulcanizado	55
4.1.2.1.	Preparación del Caucho [22]	57
a.	Tratamiento del caucho.....	57
b.	Preparación de las muestras.....	58
4.1.2.2.	Resultados de la Adsorción	60

a. Efecto de la concentración de mercurio en el proceso de adsorción [21]	60
b. Efecto del tamaño de partícula del caucho sobre la adsorción de Mercurio	60
c. Efecto de la temperatura en la adsorción de Mercurio	61
d. Efectos de la concentración de iones H ⁺ sobre la adsorción de Mercurio.....	62
e. Efecto del azufre sobre la adsorción de Mercurio.....	63
4.2 REMOCIÓN DE MERCURIO POR MEDIO DE INTERCAMBIO IÓNICO	64
4.2.1 MÉTODO 3: Intercambio Iónico Con Zeolitas	64
4.2.1.1. Características de las Zeolitas	65
a. Mecanismo de adsorción de la clinoptilolita [24]	66
b. Cinética y estática de adsorción	68
4.2.2 MÉTODO 4: Intercambio Iónico Con Resinas	70
CONCLUSIONES	82
RECOMENDACIONES	83
GLOSARIO	84
BIBLIOGRAFÍA.....	86

LISTA DE TABLAS

TABLA 1: Fuentes y usos del mercurio con respecto a su forma química (Jasinski 1995).	10
TABLA 2: Rango de valores para algunas propiedades de los carbones activados comerciales	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ciclo del Mercurio	11
Figura 2: Ciclo Acuático	13
Figura 3: Acción de la metilcobalamina en la metilación del mercurio ..	27
Figura 4: Lechos fijos en serie. Flujo descendente	39
Figura 5: Lechos fijos en paralelo. Flujo descendente	39
Figura 6: Lechos compactos o expandidos en serie. Flujo ascendente..	40
Figura 7: Lecho móvil (expandido). Flujo en contracorriente	40
Figura 8: Columna de adsorción. Lecho fijo. Flujo descendente.....	41
Figura 9: curva de titulación potenciométrica de la Zeolita.....	68
Figura 10: Isoterma de adsorción para Mercurio con Zeolita, modelada con la ecuación de Langmuir-Freundlich a 21°C	69
Figura 11: Capacidad de adsorción en función de la concentración de adsorbente	69

RESUMEN

Se describen las principales fuentes naturales y antropogénicas; los ciclos global y local del mercurio; la transición del mercurio entre compuestos orgánicos e inorgánicos, no solo en estado sólido o disuelto, sino también líquido y en fase gaseosa, controlada por una multitud de procesos ambientales, que incluyen reacciones fotoquímicas, oxidación y reducción química y transformaciones microbianas.

Se detalla su interacción con factores físico-químicos del agua como temperatura, pH, potencial de oxidorreducción, materiales orgánicos y naturaleza de los aniones y otros grupos presentes con los cuales el mercurio puede formar complejos estables.

El control de la presencia de metales pesados en agua es difícil, para lo cual se han usado técnicas de precipitación a la forma de hidróxidos usando cal o soda; adsorción con carbono activado o carbón bituminoso e intercambio iónico con zeolitas.

En este trabajo se presentan posibles métodos de remoción de Mercurio de las aguas residuales como adsorción con carbono activado sulfurizado y residuos de caucho vulcanizado, también se define el intercambio iónico con resinas y zeolitas. Estos métodos han sido investigados evaluando el efecto de factores como el pH, la temperatura y el tamaño de partícula en el caso de la adsorción y en el caso del intercambio iónico, la cinética y el mecanismo de adsorción de las resinas y las zeolitas.

ABSTRACT

The main natural and antropogenics sources are described; the global and localities cycles of the mercury; the transition of mercury between organic and inorganic compounds, controlled by a multitude of environmental processes, that include photochemistries reactions, oxidation and reduction chemical and microbic transformations.

Their interaction with factors physical-chemicals of water like temperature, pH, potential redox, organic materials and nature of the anions and other present groups with which the mercury can form stable complexes, is detailed.

In this work possible Mercury removal methods of the residual water are presented like adsorption with carbon activated sulfurized and residues of rubber vulcanized, also the ionic exchange with resins and zeolites is defined. These methods have been investigated evaluating the effect of factors as the pH, the temperature and the size of particle in the case of the adsorption and in the case of the ionic exchange, the kinetic and the mechanism of adsorption of the resins and the zeolites.

INTRODUCCIÓN

Los niveles de mercurio en el medio ambiente han 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 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.

La fuente más importante de contaminación con mercurio son las emisiones al aire, pero se producen también emisiones de mercurio de diversas fuentes que van directamente al agua y a la tierra. Una vez liberado, el mercurio permanece en el medio ambiente, donde circula entre el aire, el agua, los sedimentos, el suelo y la biota en diversas formas.

La forma en que se libera el mercurio varía según los tipos de fuentes y otros factores. La mayoría de las emisiones al aire son en forma de mercurio elemental gaseoso, que es transportado en todo el mundo a regiones alejadas de las fuentes de emisión. Las emisiones restantes se producen en forma de mercurio inorgánico, iónico (como el cloruro de mercurio) o consolidado en partículas emitidas. Estas formas tienen un período de vida más corto en la atmósfera y se pueden depositar en tierras o masas de agua a distancias aproximadas de 100 a 1000 kilómetros de su fuente.

Una vez depositado, el mercurio puede cambiar de forma (principalmente por metabolismo microbiano) y convertirse en metilmercurio, que tiene la capacidad de acumularse en organismos (bioacumulación) y concentrarse en las cadenas alimentarias (biomagnificación), especialmente en la cadena alimentaria acuática (peces y mamíferos marinos). El metilmercurio es, por lo tanto, la

forma que causa mayor preocupación, pues casi todo el mercurio que se encuentra en los peces es metilmercurio.

El mercurio y sus compuestos son sumamente tóxicos, especialmente para el sistema nervioso en desarrollo. El nivel de toxicidad en seres humanos y otros organismos varía según la forma química, la cantidad, la vía de exposición y la vulnerabilidad de la persona expuesta. Los seres humanos pueden estar expuestos al mercurio de diversas formas, incluido, entre otras cosas, el consumo de pescado, los usos ocupacionales y domésticos, las amalgamas dentales y algunas vacunas que contienen mercurio.

El mercurio elemental se utiliza en la minería del oro y la plata en pequeña escala; la producción de cloro alcalino; los manómetros de medición y control; los termómetros, interruptores eléctricos; lámparas fluorescentes, y amalgamas dentales. Los compuestos del mercurio se utilizan en baterías, productos farmacéuticos, pinturas y desinfectantes de semillas y como reactivos de laboratorio y catalizadores industriales. [1]

Muchos de los artefactos domésticos se alimentan con baterías desechables. Las baterías hogareñas poseen en su composición metales pesados, entre ellos mercurio. Radios, grabadores y teléfonos son solo algunos de los centenares de sistemas que así se proveen de energía. La batería descargada que hoy arrojamos a la basura, tarda unos setenta años en descomponerse. En los basurales no controlados, el mercurio se infiltra a través del suelo contaminando las aguas subterráneas.

En los últimos años los fabricantes de baterías intentaron reducir el porcentaje de mercurio de sus productos. En la actualidad la proporción de mercurio que lleva cada unidad es ínfima, pero si se consideran las cantidades de baterías que se consumen cotidianamente veremos que las cifras a escala mundial son verdaderamente preocupantes. Sólo en los Estados Unidos se recambian un promedio de 2300 millones de baterías por año.

En 1991 se lanzó a la venta la primera batería libre de mercurio pero en la mayoría de los países no hay campañas de información

que permitan al público consumidor realizar su elección y exigir las.
[9]

Con el aumento de la conciencia acerca de los efectos adversos del mercurio, se ha reducido significativamente el uso de este mineral en muchos países industrializados. Hay alternativas para la mayoría de los usos, que se pueden adquirir en el mercado a precios competitivos. Dado que los reglamentos y las restricciones relativas al mercurio son menos exigentes y no se hacen cumplir como es debido en muchas regiones menos desarrolladas, estas tendencias han contribuido a que, en algunas zonas, se concentren de manera desproporcionada algunos de los riesgos que entraña el mercurio para la salud y el medio ambiente. Entretanto, siguen constituyendo un peligro las grandes cantidades de mercurio que permanecen en desechos de minería, depósitos de basura y sedimentos. En consecuencia, tal vez sea conveniente la adopción de medidas para reducir, manejar y ordenar los usos, las existencias y el comercio para prevenir o reducir al mínimo las futuras liberaciones. [1]

1 OBJETIVOS

1.1 GENERAL

Realizar un análisis de las interacciones del mercurio con los componentes del agua y presentar varios métodos para su remoción, con énfasis en aguas residuales con contaminación orgánica.

1.2 ESPECÍFICOS

1.2.1 Establecer las principales formas (sustancias o compuestos) de mercurio que originan la contaminación en el agua.

1.2.2 Establecer teóricamente las principales interacciones del mercurio con los componentes orgánicos e inorgánicos del agua: pH, alcalinidad, cloro, sólidos, materia orgánica, microorganismos y organismos de la cadena trófica.

1.2.3 Con base en los objetivos anteriores, plantear un mínimo de tres estudios de remoción de mercurio de las aguas, con énfasis en lixiviados de relleno sanitario.

2 EL MERCURIO

2.1 RESEÑA HISTÓRICA

Con relación a la historia del mercurio se sabe que se ha obtenido en Almadén (España) desde, por lo menos, el año 415 antes de Cristo; durante siglos la extracción de este metal fue efectuada por esclavos y convictos. Los romanos obtenían el mercurio a partir de estas minas y ya habían identificado la intoxicación por mercurio, puesto que se mencionan, en escritos de la época, las enfermedades que sufrían tales esclavos.

Hacia el año 350 antes de Cristo, el mercurio fue denominado "plata viva" por Aristóteles; hacia el año 50 de nuestra era, Dioscórides lo llamó "plata líquida", mientras que Plinio le dio el nombre de "Hidargirium", de donde procede el símbolo Hg. Claro que su carácter metálico sólo se admitió en el año 1759 al ser congelado en un sólido maleable.

En la Edad Media se usaba el sulfuro mercúrico como pigmento rojo (rojo bermellón) para ilustrar los textos. Desde el siglo XVI hasta principios del XX se usó la solución ácida de nitrato mercúrico para la fabricación de terciopelo, usando para ello el pelo de los conejos, las liebres, las ratas almizcleras y los castores, lo cual dio lugar a la descripción de "el eretismo mercurial de los sombreros". Desde el siglo XVII se habla del tratamiento de la sífilis con compuestos mercuriales; prueba de ello es la descripción de Ramazzini sobre los efectos nocivos que sufrían los cirujanos de clases inferiores que efectuaban su trabajo por lucro, quienes aplicaban a sus pacientes dichas "unturas mercuriales" y, a pesar de la utilización de guantes de cuero, sufrían los efectos nocivos del tóxico.

En 1.957 la enfermedad se produjo experimentalmente en gatos; pero sólo fue hasta el año siguiente cuando se pensó en que el agente etiológico podría ser el mercurio. Esta hipótesis se confirmó al identificar una fábrica que vertía sus residuos líquidos, con altas

concentraciones de mercurio, directamente en la Bahía de Minamata; la fábrica producía cloruro de vinilo y utilizaba cloruro mercúrico como catalizador. El estudio de las aguas demostró niveles de mercurio, cerca de los desagües de la fábrica, de 2010 ppm y un incremento considerable tanto en los peces y mariscos de la Bahía como en el cerebro, hígado y orina de las personas afectadas. En la Bahía de Minamatta se perturbó el medio ambiente al alterarse el equilibrio normal del mercurio en relación con las otras sustancias y al engendrar formas mercuriales tóxicas por la metilación de los microorganismos del barro del fondo de la Bahía, la cual produjo una concentración de metilmercurio que llegó a ser de 5 ppm. [10]

2.2 GENERALIDADES

El mercurio es el único metal que tiene la propiedad de permanecer en estado líquido a temperatura ambiente. Es poco frecuente que lo encontremos en la litosfera, en la que constituye tan sólo el $10^{-4}\%$. Tiene color blanco plateado, muy brillante, pero en capas delgadas es casi transparente, de color azul violáceo.

El mercurio, junto con el zinc y el cadmio forman parte del grupo IIB del Sistema Periódico de elementos químicos (elementos de transición), pero tiene un comportamiento tan diferente que no puede considerarse como análogo aunque pertenezca a su mismo grupo.

A pesar de que el mercurio es uno de los metales pesados, es notablemente volátil, produciendo un vapor monoatómico con una considerable presión de vapor. Igualmente sorprende su solubilidad tanto en líquidos polares como no polares: su solubilidad en agua libre de aire a 25°C es de 6.39×10^{-7} g/l. [2]

A pesar de su elevado punto de ebullición, el mercurio se volatiliza en parte a temperatura ambiente, por eso mismo en consideración a la toxicidad de sus vapores debe ser manejado con cuidado.

El cinabrio es el único mineral importante de donde se puede obtener mercurio, estando constituido por cadenas helicoidales de unidades S-Hg-S, el cual se tuesta hasta llegar al óxido; éste se descompone a una temperatura de 500°C y el mercurio se evapora. [3]

2.2.1 Propiedades físicas y químicas

Color/forma: blanco plateado, pesado móvil, metal líquido a temperatura ambiente; el mercurio sólido es blanco-estaño.

Olor: sin olor.

Punto de ebullición: 356.72 °C.

Punto de fusión: - 38.87 °C.

Peso molecular: 200.59.

Corrosividad:

- ✓ La alta movilidad y tendencia a la dispersión del mercurio y la facilidad con la que forma aleaciones (amalgamas) con muchos metales de laboratorio y eléctricos, puede ocasionar problemas serios de corrosión en los laboratorios.
- ✓ Precaución especial: el mercurio puede atacar el cobre y materiales con aleaciones de cobre.

Densidad: 13.534 a 25 °C.

Solubilidades:

- ✓ 6.39×10^{-7} g/l en agua a 25 °C;
- ✓ Soluble en ácido nítrico; insoluble en los siguientes: ácido clorhídrico diluido, bromuro de hidrogeno; ioduro de hidrógeno, ácido sulfúrico frío;
- ✓ Se disuelve en alguna medida en lípidos; 2.7 mg/l en pentano.

Viscosidad: 1.55 mPa.sec (15.5 milipoise) a 20 °C

Otras propiedades químicas / físicas:

- ✓ A temperatura ambiente se encuentra puro y no se oxida, sin embargo, al calentar cerca de su punto de ebullición, lentamente forma HgO.
- ✓ Forma aleaciones con los metales, excepto con el hierro (solo a temperaturas muy altas) y con azufre se combina a temperatura ambiente.
- ✓ Masa dúctil y maleable que puede cortarse con un cuchillo; número atómico 80; valencias 1 y 2; elemento del grupo IIb de la tabla periódica; isótopos naturales 202 (29.80%), 200

(23.13%), 199 (16.84%), 201 (13.22%), 198 (10.02%), 204 (6.85%) y 196 (0.146%); resistividad eléctrica 95.76 microohm cm a 20 °C;

- ✓ Forma compuestos con radicales orgánicos, normalmente formando enlaces covalentes con los átomos de carbono.
- ✓ La atmósfera saturada a 25 °C contiene aproximadamente 18 mg/m³, donde el vapor de mercurio existe en un estado monoatómico.

2.3 FUENTES DE CONTAMINACIÓN

2.3.1 Fuentes Naturales

Las fuentes naturales principales del mercurio son las rocas y los suelos. La evaporación del mercurio metal desde la tierra y el mar, así como la erosión, la disolución de los minerales de las rocas (debido a la penetración del agua a través de éstas por tiempo prolongado) y las emisiones volcánicas, producen una distribución natural de este elemento hacia los diferentes medios aéreo, terrestre y acuático. En cada uno de estos ambientes el mercurio interacciona con los seres vivos entrando a formar parte de la biosfera. A su vez entre los diversos medios se establece un equilibrio entre pérdidas y ganancias que sirve para establecer el balance del mercurio en la naturaleza.

2.3.2 Fuentes Antropogénicas

Las principales fuentes antropogénicas del mercurio son la minería, la agricultura y el uso industrial. El mercurio, puede entrar en un ciclo atmosférico, por los vertidos industriales atmosféricos o por la combustión de carbones, desde donde se introduce en las cadenas tróficas por el ciclo del agua, o bien se inhala directamente. También entra directamente en el ciclo del agua, mediante el vertido de residuos a las aguas de los ríos y mares, y a través de vertidos industriales o domésticos (alcantarillado). Por último, debido al uso agrícola del mercurio, está presente como

contaminante del suelo, desde donde se incorpora a las cadenas tróficas.

Del total de la producción, aproximadamente 1/3 se emplea en forma metálica, el resto en forma de derivados. Existen alrededor de 3000 aplicaciones diferentes del mercurio y sus diferentes derivados, con más de 66 ocupaciones distintas con riesgo de exposición al mismo.

Las clínicas dentales pueden ser una fuente de emisión por el uso de mercurio en amalgamas dentales. El uso de Hg por parte de los odontólogos se estima entre 1.2 - 1.5 Kg/año (Por cada odontólogo). La amalgama convencional de plata normalmente contiene, en porcentajes de peso, 50 % Hg, 35 % Ag y 15 % de Sn, Cu, Zn.

La incineración de residuos urbanos libera entre 0.4 y 3.5 g Hg/ton residuo, esto corresponde a una concentración promedio de Hg de 3 - 4 µg/g. Dado que las pilas son la fuente principal de mercurio en los residuos sólidos urbanos, el contenido en Hg puede reducirse a menos de 1 µg/g si son retiradas las pilas.

La minería y fundición de Zn y Pb representan la fuente industrial dominante de Hg en Oceanía, mientras que la combustión de la madera es una fuente importante de Hg atmosférico en los países en desarrollo de África, América Central y del Sur. La combustión del petróleo contribuye con una fracción significativa (4 - 16 %) del Hg emitido en cada región. [7]

La industria que se considera actualmente como principal fuente de contaminación es la industria cloro-alkalina (electrodos de mercurio), seguida de la industria papelera, en la que se utilizan compuestos mercuriales como fungicidas de la pasta de papel. Las pinturas anti-incrustantes que se fabrican con mercurio para los cascos de los barcos, al estar sometidas a la acción de los cloruros del agua de mar, se convierten en tóxicos para los moluscos.[10]

TABLA 1: Fuentes y usos del mercurio con respecto a su forma química (Jasinski 1995).

FORMA QUÍMICA	FUENTE O USO
Mercurio elemental	Industria cloro-alkalina Amalgamas dentales Minería del oro Equipos eléctricos (baterías, interruptores) Instrumentos
Mercurio Inorgánico Hg^{2+}	Equipos eléctricos (baterías) Productos para cuidado de la piel Productos médicos Impregnación de madera
Mercurio Inorgánico Hg_2^{2+}	Equipos eléctricos Productos médicos
Mercurio orgánico	Funguicidas Pesticidas Pigmentos (pinturas) Productos médicos

2.4 EL CICLO DEL MERCURIO

El mercurio no es sólo el más tóxico sino el más intrigante de los metales, pues de él no se conoce que sea esencial para algún proceso metabólico y se acumula en la mayoría de los seres vivos. Este metal ocurre naturalmente en una variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, no solo en estado sólido o disuelto, sino también líquido y en fase gaseosa. La transición de mercurio entre esos compuestos y fases es controlada por una multitud de procesos ambientales, que incluyen reacciones fotoquímicas, oxidación y reducción química, transformaciones microbianas y fraccionamiento fisiológico.

El mercurio difiere de otros metales por su carácter orgánico: aparece naturalmente en compuestos organometálicos y tiene una alta afinidad por la mayor parte de los tipos de materia orgánica,

especialmente las proteínas de los organismos. Además, el ciclo natural del mercurio ha sido interrumpido y acelerado por las actividades antropogénicas.

El comportamiento biogeoquímico del mercurio es complejo, y su entendimiento requiere un estudio de los procesos industriales, atmosféricos geológicos, hidrológicos químicos, microbianos, fisiológicos y ecológicos.

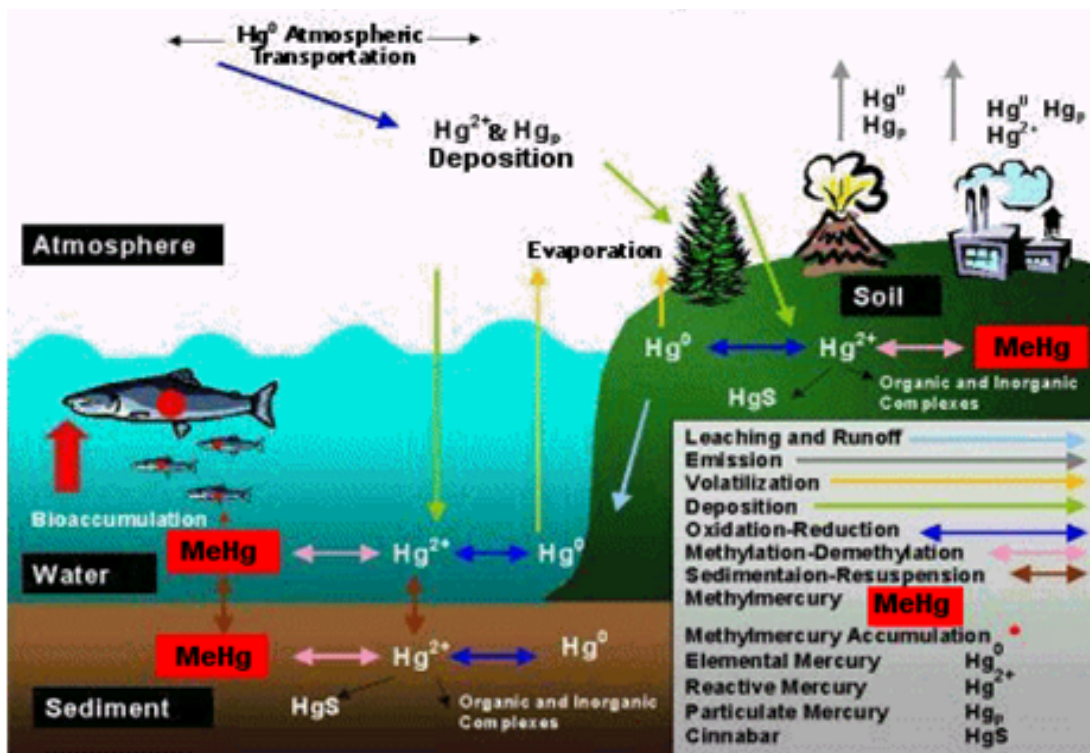


Figura 1: Ciclo del Mercurio
(www.dtsc.ca.gov/Hazardouswaste/Mercury.html)

En el ambiente el mercurio sigue dos ciclos bien diferenciados: uno global, donde circulan los vapores de mercurio metálico y otro local, donde lo hacen los compuestos de dimetilmercurio.

2.4.1 Ciclo Global

En el ciclo global los vapores de mercurio elemental circulan a partir de continentes, fruto entre otros de la degasificación de la corteza

terrestre, hasta los océanos. El mercurio es emitido a la atmósfera en forma de vapor elemental (Hg^0), en donde se transforma a una forma soluble, probablemente Hg^{2+} y luego retorna a la tierra con el agua de lluvia en una concentración de 2×10^{-9} g/l para dar origen a una concentración en la troposfera de 2×10^{-12} g/l, en los océanos de 2×10^{-9} g/l y finalmente de 20×10^{-6} g/kg en los sedimentos marinos. El tiempo de residencia en la atmósfera, del vapor de mercurio es de hasta 3 años mientras que el de las formas solubles es solamente de unas pocas semanas. [6]

2.4.2 Ciclo Local

En oposición al global, el ciclo local del mercurio se basa en la teórica circulación de los compuestos de dimetilmercurio. El mercurio es liberado principalmente por el ser humano. Una vez en los ecosistemas acuáticos y en presencia de oxígeno casi todas las formas del mercurio (incluida la metálica) pueden oxidarse a Hg^{2+} . El dimetilmercurio se reduce para dar mercurio metálico en un ambiente anaeróbico, gracias a microorganismos como las pseudomonas. La segunda reacción ocurre en aguas continentales o litorales, transformándose el Hg^{2+} en CH_3Hg^+ (metilmercurio) y en CH_3HgCH_3 (dimetilmercurio), desarrollándose por vía aerobia o anaerobia.

Cuando el metilmercurio está libre en el agua, puede atravesar las membranas biológicas con facilidad por lo que se incorpora rápidamente a las cadenas tróficas acuáticas. Esta facilidad para atravesar las membranas lipídicas unida a su liposolubilidad y a su afinidad por los grupos sulfhidrilos de las proteínas hace que el metilmercurio sea muy peligroso para los seres vivos.

2.4.3 Ciclo de Biotransformación

El mercurio es biotransformado, en especial en el agua de los ríos por microorganismos y es incorporado a las cadenas tróficas como metilmercurio, el cual es muy tóxico. En la atmósfera, la especie predominante es la de Hg^{2+} , formada a partir de otras especies de mercurio, como el dimetilmercurio, el HgO o el propio Hg metal, en

diferentes procesos químicos; mientras que en el agua, como se ha dicho, se biotransforma en metilmercurio.

El ciclo acuático de biotransformación, merece un tratamiento más amplio. En el esquema de la figura 2, se puede apreciar que la especie predominante es Hg^{2+} , muy soluble y que puede ser bioacumulado directamente por los peces, o seguir un proceso de biotransformación, realizado por microorganismos acuáticos, dando lugar a dos especies orgánicas, el dimetilmercurio volátil, que se recicla a la atmósfera y el metilmercurio, que se bioacumula en los peces, y por tanto es incorporado a las cadenas tróficas. A su vez, el metilmercurio formado, puede transformarse en Hg_2^{2+} , el cual se oxida a Hg^{2+} , siguiendo su ciclo de biotransformación, o en Hg metal, que se deposita en forma de sedimentos.

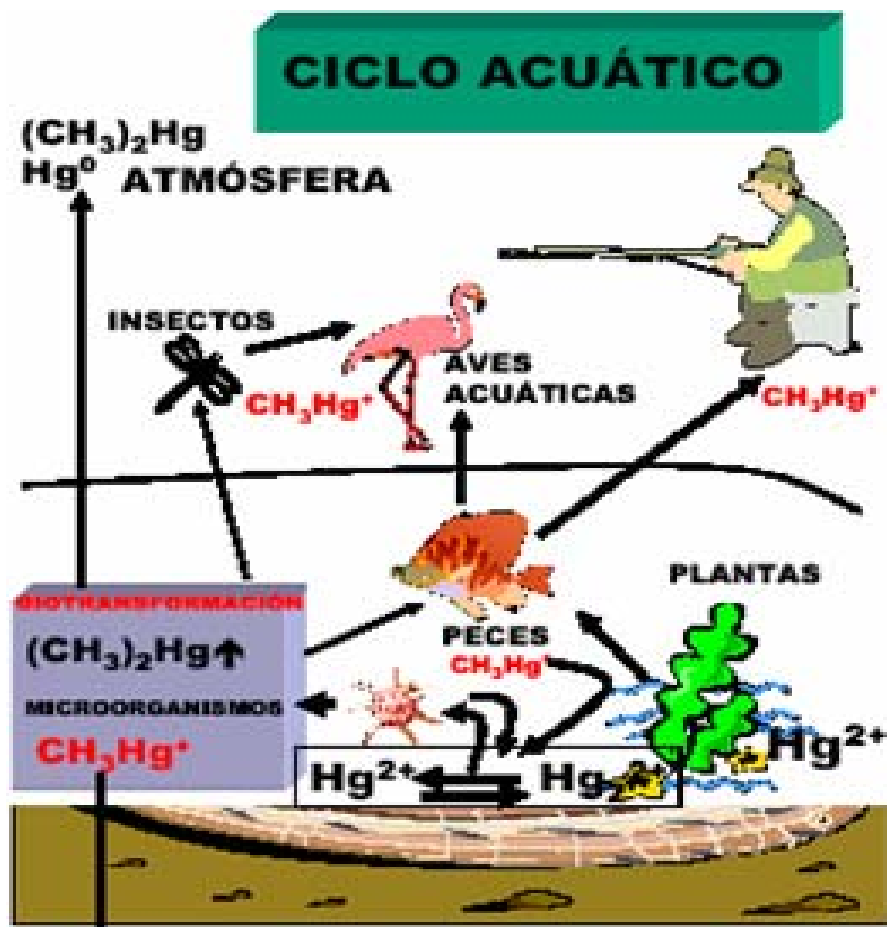


Figura 2: Ciclo Acuático

Tomada de www.dtsc.ca.gov/Hazardouswaste/Mercury.html

En las aguas se pueden establecer las siguientes pautas de comportamiento del mercurio:

- ✓ Todas las formas de Hg se transforman en Hg^{2+} en el agua por reacción con O_2 . Además existe Hg^{2+} de su propia incorporación por el ciclo del agua.
- ✓ Las especies oxidadas de mercurio se reducen a Hg^0 , por la acción de bacterias pseudomonas en un proceso anaeróbico, y se sedimenta.
- ✓ El Hg^{2+} se metila en aguas continentales o litorales, bien por *metilación aeróbica* en numerosos microorganismos y bacterias, producida por metilación del complejo homocisteína-Hg en los procesos celulares que normalmente producen metionina, o por *metilación anaerobia* de bacterias metanogénicas o por derivados de metilcobalamina. Un esquema básico de este último tipo de metilaciones, lo podemos ver en la figura 3.

2.5 QUÍMICA DEL MERCURIO Y CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

El mercurio constituye probablemente el agente químico potencialmente más peligroso para el hombre. Por tratarse de un elemento, el mercurio no se puede descomponer ni degradar en sustancias inofensivas. [1]

El efecto perjudicial de los compuestos de mercurio sobre el medio ambiente se observó por primera vez en Suecia, donde los desperdicios de las fábricas de papel contenían mercurio. Más tarde se demostró que desastres humanos como los de la bahía de Minamata en Japón, debido al consumo de peces y mariscos y los de Irak, por consumo de semillas y cereales contaminados eran consecuencia de envenenamiento por mercurio. El efecto se atribuye al ión metilmercurio, que induce perturbaciones irreversibles complejas en el sistema nervioso central. [2]

El mercurio, presenta tres estados diferentes de oxidación: Hg^0 o mercurio metálico, Hg_2^{2+} como ión mercurioso y Hg^{2+} como ión

mercúrico. En las aguas superficiales en condiciones anaerobias predominan el $\text{Hg}(\text{OH})_2$ y HgCl_2 ; de todas formas las reacciones del mercurio con los compuestos orgánicos son complejas y según JERNELOV (1969) y LEXMOND y cols. (1976), se pueden sintetizar en los siguientes puntos:

1. Las bacterias aerobias y anaerobias transforman Hg^{2+} en metilmercurio (el compuesto más peligroso).
2. Estos microorganismos pueden volver a metilar el metilmercurio formando dimetilmercurio. Este último puede transformarse en Hg^0 por la acción de bacterias productoras de metano.
3. En condiciones anaerobias, donde normalmente se forma H_2S , es frecuente la aparición de HgS de muy baja solubilidad.
4. En condiciones aerobias, este HgS se transforma en HgSO_4 que fácilmente se disocia produciendo Hg^{2+} .
5. En pH ácido y en presencia de Hg^{2+} el dimetilmercurio se transforma en metilmercurio.
6. El metilmercurio en presencia de grupos $-\text{SH}$ puede descomponerse por fotólisis en metano y HgS .
7. De igual forma puede formarse fenilmercurio y difenilmercurio.

La sustancia más tóxica y que reviste mayor peligro es el metilmercurio, ya que gracias a su capacidad de disolverse en los lípidos se acumula en el sistema nervioso e hígado de los animales superiores. Los demás compuestos del mercurio son inestables y se descomponen rápidamente en Hg inorgánico. [5]

La solubilidad en agua difiere mucho de unos compuestos a otros y aumenta en el siguiente orden: cloruro mercurioso > mercurio elemental > cloruro de metilmercurio > cloruro mercúrico. Las constantes de distribución entre aire y agua de los distintos compuestos de mercurio son muy diferentes, siendo las mayores las correspondientes a Hg^0 y $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, 0.29 y 0.31 respectivamente, unos cuatro órdenes de magnitud superiores a las del resto de los compuestos, por lo que es mucho más probable encontrarlos en la atmósfera que al resto. [6]

Las especies de mercurio y sus compuestos existentes en la naturaleza se pueden dividir según sus propiedades en:

- ✓ Muy volátiles: Hg^0 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$.
- ✓ Solubles en agua: Hg^{2+} , HgX_2 , HgX_3^- , HgX_4^{2-} ($\text{X} = \text{OH}^-$, Cl^- , Br^-) y Hg_2^{2+} .
- ✓ Poco solubles en agua: CH_3HgCl , CH_3HgS^- , $\text{Hg}(\text{CN})_2$. [13]

LEGISLACIÓN AMBIENTAL

En Colombia existe la siguiente normatividad:

Decreto 1594 de 1984, reglamentario del código de recursos naturales, que establece los criterios de calidad admisible del recurso, para el consumo humano y animal en donde el mercurio este presente.

- ✓ *Artículo 20:* Establece que el mercurio es una sustancia de interés sanitario.
- ✓ *Artículo 38:* Establece los límites permisibles de mercurio en las aguas para consumo humano en 0.02 mg/l y para uso pecuario en 0.001 mg/l
- ✓ *Artículo 45:* Establece los límites permisibles de mercurio para preservación de la flora y la fauna en 0.001 mg/l.
- ✓ *Artículo 15:* Establece los métodos de análisis para la determinación de mercurio: absorción y el de la ditizona.

2.6 SITUACIÓN AMBIENTAL COLOMBIANA

En Colombia, según el Ministerio de Minas (1985) por cada libra de oro obtenido se emplea 1 libra de mercurio, lo que puede dar una idea de la cantidad de desechos que se producen y que directamente van a contaminar el aire, los suelos, las fuentes de agua y los peces.

De acuerdo con los datos de la Universidad Nacional, para 1991 se calculó que la gran minería produjo 1.3 toneladas de oro con una recuperación del 93% en tan solo una explotación minera de Antioquia. A nivel de mediana industria se estimó una producción de 5.5 toneladas, la pequeña minería 3 toneladas y la minería de subsistencia 4.5 toneladas, para un total de 14.3 toneladas de oro. Una gran proporción de ésta producción es desarrollada en forma artesanal por mineros independientes, con participación de mujeres y niños, en condiciones precarias tanto de seguridad ocupacional y ambiental, así como de protección a la salud.

Si miramos el mapa de Colombia, encontramos que diseminada por toda la geografía nacional, principalmente en los departamentos de Antioquia (bajo Cauca antioqueño), Bolívar (Sur y Centro), Magdalena (Plato), Chocó, Caldas, Nariño, Tolima, Santander, Guainía y Vaupés, hay una gran cantidad de población expuesta a mercurio por la contaminación de cuencas de los ríos que recorren estos departamentos, que contribuyen a la contaminación de la Bahía de Cartagena, el embalse del Peñol y la Ciénaga de Ayapel en Córdoba. De acuerdo con Córdoba y cols., se conoce que en la Bahía de Cartagena se han vertido cerca de 7 toneladas de mercurio metálico.

Es importante mencionar que no hay un sistema de vigilancia en salud pública a nivel nacional que permita hacer una adecuada descripción del problema de salud a nivel nacional.

3 COMPUESTOS DE MERCURIO QUE ORIGINAN CONTAMINACIÓN Y SU INTERACCIÓN CON LOS COMPONENTES DEL AGUA

La química del mercurio es muy compleja. El mercurio, como ya se dijo antes, aparece en la naturaleza en diferentes estados de oxidación y en compuestos orgánicos e inorgánicos. Puede aparecer en la fase gaseosa (Hg elemental, dimetilmercurio), como líquido (Hg elemental), en la fase sólida y en solución en una variedad de formas. En la atmósfera Hg^0 es la forma primaria. En sedimentos, suelos mineralizados y sedimentos anaeróbicos el mercurio aparece como cinabrio. En agua natural compuestos y complejos de Hg prevalecen (principalmente con hidróxidos, cloruros o materia orgánica), la forma dominante en animales es generalmente metilmercurio ($\text{CH}_3\text{-Hg}^+$). Las sustancias inorgánicas tales como cloruro de hierro y los sulfuros afectan el mercurio acuoso en precipitados o formando complejos solubles estables. A diferencia de la mayoría de los metales, el mercurio forma compuestos organometálicos estables bajo condiciones naturales. [2]

El mercurio da lugar a compuestos orgánicos representados principalmente por tres tipos estructurales: fenilmercurio, metoximercurio y alquilvercurio. De estos tres grupos, el más común y el de mayor toxicidad es el del alquilvercurio.

Las especies orgánicas en el agua son habitualmente tres: el dimetilmercurio $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, el metilmercurio CH_3Hg^+ y el fenilmercurio $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$.

En general, los cationes de mercurio (Hg^{2+} , CH_3Hg^+) rápidamente forman complejos estables y quelatos con ligandos orgánicos. Sin embargo, los cationes de mercurio tienen, con mucho, mayor afinidad química por los aniones sulfhidrilos y por el selenio en el estado de oxidación seleniuro (Se^{2-}). [6]

3.1 COMPUESTOS INORGÁNICOS DE MERCURIO EN EL AGUA [14]

A continuación se describe la química ambiental de los principales compuestos inorgánicos de mercurio presentes en el agua:

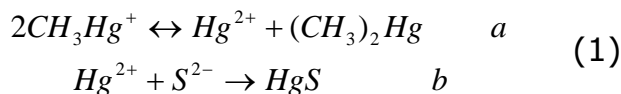
3.1.1 Sulfuro de Mercurio, HgS

a. Formación de Sulfuro de Mercurio

Su formación en el agua está sujeta a altas concentraciones de sulfuros y ausencia de oxígeno. El HgS tiene solubilidad baja en el agua y es difícilmente metilado. En presencia de oxígeno, el sulfuro de mercurio se puede oxidar y transformar en sulfitos y sulfato de mercurio solubles, que permiten la ionización del metal y su participación en reacciones químicas posteriores.

Es formado tan pronto como el mercurio divalente y los iones sulfuro se presentan simultáneamente. El ión sulfuro sobre el cual se forma el HgS puede ser de sulfuros como FeS y CaS; y si está presente un exceso de iones sulfuro libre se formará el complejo ionizado HgS^{2-} .

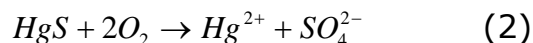
El HgS también puede ser formado de monometilmercurio en presencia de iones sulfuro, donde el equilibrio es:



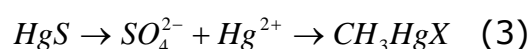
El equilibrio en la reacción *a* puede moverse a la derecha si el Hg^{2+} es removido por la formación de HgS en la reacción *b*. Como el dimetilmercurio es volátil y muy poco soluble en el agua también será removido de la fase acuosa después de la formación.

b. Conversión de Sulfuro de Mercurio

Los iones de Hg divalente pueden ser liberados del HgS en la oxidación de sulfuro a sulfato:



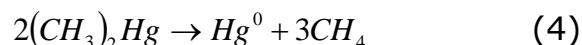
Esta oxidación puede ocurrir a muy baja velocidad en un proceso físico-químico en agua aeróbica dependiente del potencial redox. Un efecto biológico en el sulfuro mercúrico, como la oxidación enzimática, probablemente liberará el Hg divalente. Sin embargo, incluso bajo éstas circunstancias, la oxidación del sulfuro es con mucho la velocidad determinante en los dos pasos del proceso (Fagerstrom y Jernelov, 1971):



3.1.2 Mercurio metálico o elemental, Hg⁰

a. Formación de Mercurio elemental

La reducción del Hg divalente a Hg elemental puede ocurrir como un proceso natural físico-químico cuando el potencial redox es favorable para ésta transformación. La reducción biológica de Hg como un medio de desintoxicación ha sido descrito por la bacteria del género pseudomonas (Yostida, 1967; furukuwa y cols., 1969). Bajo condiciones ideales la conversión es a veces extremadamente rápida (cerca de 100% en 5 horas). También los componentes organo-mercúricos pueden utilizarse para convertirse en Hg elemental por alguna bacteria. El Hg elemental puede también formarse de dimetilmercurio bajo la influencia de luz UV en la atmósfera y por las bacterias productoras de metano.



b. Oxidación de Mercurio elemental

La oxidación de mercurio elemental a mercurio divalente es dependiente del potencial redox en el medio. La oxidación tomará lugar en un ambiente acuático cuando están presentes sustancias orgánicas y oxígeno.

3.1.3 Hg²⁺ - Material inorgánico de tipo silicato

El "tipo silicato" se refiere a compuestos inorgánicos que no son sensibles a cambios en el potencial redox en el rango propio de un ambiente acuático natural.

El mercurio divalente forma complejos no solo con sustancias orgánicas sino también con inorgánicas como arcilla mineral, aunque el enlazamiento a arcilla como caolín no es muy fuerte.

3.1.4 Hg²⁺ - Material inorgánico de tipo ferro-manganeso

El "tipo ferro- manganeso" se refiere a compuestos inorgánicos que serán oxidados o reducidos cuando el potencial redox varía dentro del rango que se presenta en un ambiente acuático natural.

a. Formación de complejos

Cuando el óxido de hierro (Fe₂O₃) y el óxido de manganeso (MnO₂) forman complejos con otros metales pesados, son co-precipitados e incluidos en los complejos insolubles (Krauskopf, 1956). La formación de estos óxidos es evidentemente dependiente del potencial redox y del contenido de oxígeno del agua o sedimento.

b. Liberación de mercurio soluble de los complejos

Si el potencial redox disminuye, el hierro y el manganeso son reducidos a la forma divalente y redisueltos en el agua y simultáneamente el mercurio es liberado. En agua fresca el potencial es bastante dependiente de la presión de oxígeno y el potencial donde Fe³⁺ se reduce a Fe²⁺ se alcanza cuando la concentración de oxígeno está entre 0.5 – 1 ppm.

3.1.5 Cloruros de mercurio: Hg₂Cl₂, HgCl₂ [4]

El cloruro mercurioso Hg₂Cl₂ o calomelano, es un sólido blanco, insoluble en agua, alcohol y éter. Se descompone por la luz y el

calor en HgCl_2 y Hg. Los agentes alcalinos, como el bicarbonato, aumentan su toxicidad, al transformarlo en HgCl_2 .

El cloruro mercúrico HgCl_2 es corrosivo, fácilmente soluble en agua (mejor en fría), alcohol, éter y glicerina. El cloruro sódico aumenta su solubilidad en agua. Reductores como el SO_2 o el ácido fosforoso, lo reducen a calomelano. El sublimado de HgCl_2 es cáustico e irritante de las mucosas, por formación de albuminatos solubles.

Los hongos *Aspergillus niger* y *Sacharomyces cerevisiae* pueden formar metilmercurio a partir de HgCl_2 en condiciones aerobias.

COMPUESTOS ORGÁNICOS DE MERCURIO EN EL AGUA [14]

Existe una gran cantidad de compuestos orgánicos de mercurio como el dimetilmercurio, fenilmercurio, etilmercurio y metilmercurio, pero el más conocido y abundante en la naturaleza es el metilmercurio. Cuando son puros, casi todos los tipos de metilmercurio y fenilmercurio son sólidos blancos y cristalinos. En cambio el dimetilmercurio es un líquido incoloro.

Como se ha dicho, el mercurio iónico, una vez presente en el agua, puede formar una amplia variedad de complejos y quelatos con materiales orgánicos.

A continuación se muestran los principales compuestos orgánicos de mercurio que se presentan en el agua:

3.1.6 Hg^{2+} - Material Orgánico

a. Formación de Complejos entre Mercurio divalente (Hg^{2+}) y sustancias orgánicas

El Hg divalente tiene alta afinidad por un gran número de sustancias orgánicas especialmente por aquellas que contienen grupos $-\text{SH}$. Se ha demostrado la alta capacidad cuantitativa

enlazante por el mercurio de ocurrencia natural en sedimento orgánico y estudios de mercurio en agua han revelado que también después de la filtración normal o centrifugación, el Hg en el agua está muy presente en forma de partículas unidas (Beijer y cols. 1973). Esto indica que tan pronto como las partículas orgánicas están disponibles en el agua, el Hg divalente se enlazará a ellas y el equilibrio entre iones libres de Hg divalente y Hg divalente unido a partículas orgánicas, estará muy a favor de la última forma.

b. Liberación de Hg de complejos con sustancias orgánicas

La liberación del mercurio complejado en partículas o sustancias orgánicas solubles puede ocurrir con la formación biológica de metilmercurio.

3.1.7 Metilmercurio, CH_3Hg^+

a. Formación de Metilmercurio

Se suele considerar que su formación en la naturaleza se debe sobre todo a procesos biológicos. En la actualidad no se conocen fuentes antropogénicas directas de metilmercurio, aunque antiguamente las hubo. Sin embargo, y de forma directa, las liberaciones antropogénicas contribuyen a los niveles de metilmercurio en el medio ambiente por su transformación a partir de otras formas de mercurio, además investigaciones recientes demuestran que en los desechos urbanos (Lindberg y cols., 2001) y las plantas de tratamiento de aguas residuales (Sommar y cols., 1999) pueden ocurrir liberaciones directas de metilmercurio, pero no se puede determinar todavía la importancia general de esta fuente.

Se ha identificado dos procesos bioquímicos para la formación de metilmercurio:

1. Una transferencia tanto enzimática como no enzimática de grupos metil de la metilcobalamina ($\text{CH}_3 - \text{B}_{12}$) al mercurio inorgánico que ocurre en extractos libres de células y en células

vivientes anaeróbicas como la *Metanobacteria omelianskii* (Word y cols., 1968)

2. Una metilación enzimática de mercurio enlazado a la homocisteína (o cisteína) como un error en la síntesis de metionina por la *Neurospora* (Landner, 1971).

Es razonable suponer que el mercurio es metilado por los organismos como un medio de desintoxicación y que los microorganismos no buscan el mercurio, pero tratan con él cuando está presente en su alimento en forma de partículas o sustancias orgánicas disueltas.

La capacidad para metilar el mercurio no es restringida a un pequeño grupo de microorganismos, pues grupos muy diferentes de bacterias aeróbicas y anaeróbicas y hongos tienen la capacidad de metilar el mercurio (Word y cols., 1968; Landner, 1971; Jernelov, 1968; Kitamura y cols., 1969).

La velocidad de metilación del mercurio está bastante bien correlacionada con la actividad general microbiológica y es mejorada por las mismas condiciones (Cansen y Jernelov, 1967). Así, la velocidad de metilación se incrementa cuando aumenta la temperatura, aproximadamente siguiendo la regla Q_{10} (la velocidad se dobla cuando la temperatura aumenta 10°C) y con aumentos en el contenido de nutrientes del substrato. La velocidad también es alta en el material suspendido y en la capa superior del sedimento (Jernelov, 1970).

El resultado neto de la metilación biológica de mercurio debe ser mono o dimetilmercurio. Si se forma monometilmercurio este será liberado en el agua y acumulado en organismos vivos. Si se forma dimetilmercurio este debe evaporarse a la atmósfera. Aunque la metilación global no está muy afectada por las variaciones de pH entre 5 y 9, la relación entre el mono y el dimetil mercurio sí es afectada. A valores altos de pH casi todo el mercurio metilado que se forma es liberado como dimetilmercurio y a rangos inferiores el monometilmercurio es el producto.

La velocidad de metilación también depende de la concentración del mercurio divalente inorgánico en el substrato, además el metilmercurio puede ser formado por la degradación del dimetilmercurio (ver sección 3.2.3.b).

b. Degradación de Metilmercurio

La descomposición biológica del metilmercurio se da en las *pseudomonas* así como en organismos superiores (Tonamura y cols., 1968).

La descomposición de monometilmercurio produce mercurio inorgánico divalente y dimetilmercurio (ver sección 3.1.1.a, formación de Sulfuro de Mercurio).

3.1.8 Dimetilmercurio, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$

El dimetilmercurio, es líquido a temperatura ambiente, que posee un leve olor dulce. Tiene un punto de ebullición de 92°C a presión atmosférica y una densidad de 2,96 g/cm³. Es una de las neurotoxinas más potentes conocidas. Es un veneno que se acumula en el organismo, ya que se elimina muy lentamente.

El dimetilmercurio es insoluble en agua, posee una elevada volatilidad y pasa del medio acuático a la atmósfera. Una vez en la atmósfera, puede ser eliminado por la lluvia. Si el agua de lluvia es ácida, el dimetilmercurio se convierte en compuestos monometilmercuriales y, de este modo, vuelve al medio acuático completando el ciclo. En presencia de mercurio (II), el dimetilmercurio se convierte en dos moléculas de metilmercurio. [8]

a. Formación de dimetilmercurio

El dimetilmercurio se forma del mercurio inorgánico o del monometilmercurio por medio de la actividad microbiológica. Esto no significa necesariamente que el segundo grupo metil es colocado en el mercurio por medio de un proceso biológico. El dimetilmercurio puede ser formado también por la desigualdad del

monometilmercurio donde los microorganismos afectan el proceso por la producción de ligandos para el mercurio divalente disponible. El resultado neto del proceso de metilación es mucho más probable que sea $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ a pH altos más que a bajos.

b. Degradación de dimetilmercurio

El $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ se convierte en mercurio elemental en contacto con luz UV. A pH inferiores a 5 - 6 el dimetilmercurio es inestable. Uno de los grupos metil se separará y se formará el monometilmercurio.

3.2 PROCESOS DE METILACIÓN DEL MERCURIO

Vonk y cols. (1973) encuentran que numerosas bacterias como *Pseudomonas fluorescens*, *Mycobacterium pblei*, *Klebsiella pneumoniae*, *Bacillus megaterium* y *Escherichia coli*, así como los hongos *Aspergillus niger* y *Sacharomyces cerevisiae* pueden formar metilmercurio a partir de HgCl_2 en condiciones aerobias; *K. pneumoniae* y *E. coli* también tienen esta capacidad en medio anaerobio así como varias bacterias anaerobias estrictas como *Clostridium cochlearum*. [5]

Pese a que se conoce bien la vía anaerobia de producción de metilmercurio, parece improbable que se formen cantidades significativas de metilmercurio en el ambiente acuático en condiciones anaeróbicas. Ello se debe principalmente, como lo han señalado Jenssen y Jernelov (1972), a que, en agua natural, cuando se agota el oxígeno, se forma sulfuro de hidrógeno y el mercurio queda fijado en forma de sulfuro de mercurio (II). En esta forma de sulfuro, el mercurio no se encuentra disponible para la metilación en condiciones anaerobias y la metilación es lenta aun en condiciones aerobias.

Se ha demostrado que los compuestos de dimetilmercurio se forman a partir de compuestos de monometilmercurio en pescado en descomposición y a partir de mercurio (originalmente) inorgánico en sedimentos. La vía anaeróbica utilizando metilcobalamina es uno de los medios por los cuales se puede

sintetizar el dimetilmercurio. La reacción se ve grandemente favorecida por un pH elevado, en tanto que la formación de monometilmercurio se ve favorecida por un medio en el cual el pH es bajo. [4]

Word, Kennedy y Rosen (1968) investigaron el mecanismo de metilación de mercurio, mostrando que el $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ es el producto primario de la metilación.

Estos investigadores demostraron que la metilación procede por la transferencia de un grupo metil de un átomo de cobalto 3+ enlazado en una molécula de un complejo orgánico, metilcobalamina (un compuesto metilado formado de la vitamina B_{12}). La parte activa de la molécula es el átomo de cobalto, coordinado a 5 nitrógenos con estructura de anillos heterocíclicos orgánicos, y al cual un grupo metil ha sido agregado.

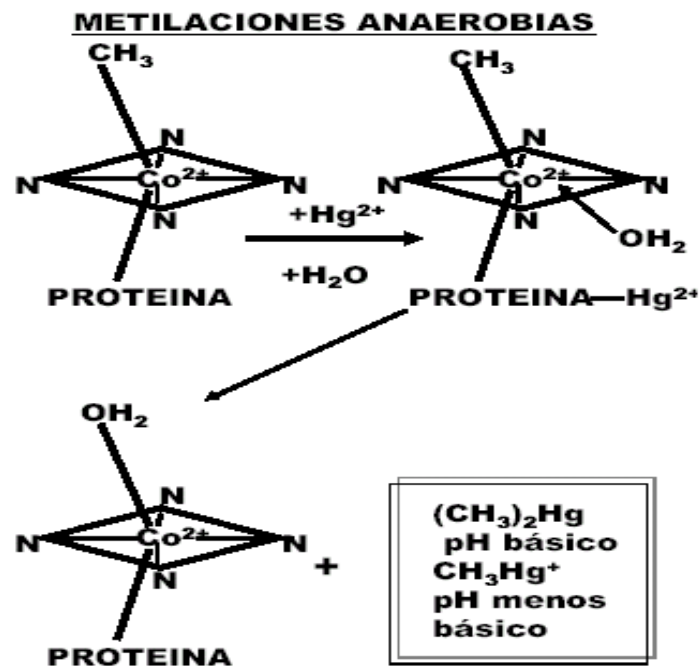


Figura 3: Acción de la metilcobalamina en la metilación del mercurio

Bajo condiciones reductoras el grupo metil es dividido en presencia de hidrógeno y se libera metano. En presencia de Hg^{2+} , la formación de metano es suspendida y ocurre la metilación del

mercurio. El cobalto es reducido al estado de oxidación 2+ en el proceso. La regeneración del metil sustituido en la cobalamina puede ocurrir en las bacterias por otra vía con gasto de energía, y este proceso debe ser repetido continuamente.

Aparentemente no es necesario que la reacción proceda bajo condiciones anaeróbicas, si la reducción apropiada de ciertas enzimas puede catalizar la reacción bajo condiciones aeróbicas a baja concentración de mercurio (Word y Wolf, 1968). A altas concentraciones de mercurio, la reacción procede no enzimáticamente y requiere condiciones anaeróbicas. Esto puede explicar la formación de compuestos de mercurio metilado bajo condiciones aeróbicas y anaeróbicas, con la velocidad de la reacción anaeróbica a altas concentraciones de mercurio más altas que la reacción aeróbica a bajas concentraciones de mercurio.

Siendo soluble a bajas concentraciones a las cuales se forman, los compuestos de mercurio metilado son capaces de escapar del agua por encima y son distribuidos por movimientos convectivos en el agua.

Las tasas más elevadas de metilación en el medio acuático se observan en la parte superior de los sedimentos orgánicos y en los materiales orgánicos suspendidos en el agua. La capacidad de fuerte metilación del mercurio se correlaciona con la resistencia del microorganismo a las concentraciones de mercurio inorgánico. El mercurio inorgánico divalente se adhiere a sustancias en suspensión en el agua o sedimentadas. Aunque las capas de sedimento superiores son biológicamente activas, se supone que, en el curso del tiempo, grandes cantidades de mercurio inorgánico penetrarán, en dirección descendente, en las capas minerales inorgánicas de los sedimentos en los cuales el mercurio debiera permanecer inactivo. En las capas superficiales del sedimento se metila una parte del mercurio inorgánico. La metilación eleva significativamente la capacidad del mercurio para atravesar membranas biológicas. Esta es la razón por la cual los organismos acuáticos contienen principalmente metilmercurio. [8]

3.3 INTERACCIONES EN LA ATMÓSFERA

Una vez en la atmósfera, el mercurio metálico queda sujeto a interacciones físicas y químicas. Físicamente se puede adsorber en partículas transportadas por el aire. El vapor de mercurio metálico debe distribuirse más o menos uniformemente entre el aire y el agua siempre que permanezca en su estado metálico sin oxidar. Sin embargo, las concentraciones notificadas en agua de lluvia son de dos o tres veces superiores a la concentración básica. Esto indudablemente es consecuencia de la oxidación del mercurio metálico, que lo transforma en mercurio iónico en el agua en presencia de oxígeno. [8]

3.4 INTERACCIONES EN LOS SEDIMENTOS

Los sedimentos son un reservorio de metales pesados que con el tiempo introducen metales a la columna de agua a través de mecanismos de adsorción, desorción y resuspensión; presentan una alta capacidad biológica para metilar el mercurio y hay un equilibrio entre la formación (metilación) y el decaimiento (desmetilación).

Los factores que influyen en el grado y las tasas de metilación en los sedimentos son:

- ✓ Concentración de mercurio total
- ✓ Contenido de materia orgánica en el sedimento
- ✓ pH
- ✓ Potencial redox
- ✓ Temperatura
- ✓ La naturaleza de los microorganismos presentes
- ✓ Niveles de sulfuros
- ✓ La presencia de materiales fulvicos y húmicos
- ✓ La naturaleza del complejo del mercurio por ligandos naturales [12]

Se ha observado una formación óptima de metilmercurio en sedimentos con pH entre 7 y 5, y un decaimiento en la formación del metilmercurio a altos pH. El dimetilmercurio fue la primera especie metilada formada a pH altos, por esto, se asume que la acidificación favorece la metilación del mercurio. Sin embargo, se ha observado metilación en sedimentos ricos en contenido orgánico y con pH entre 6.5 y 5.5, pero no a pH entre 4.5 y 3.5.

El ácido fúlvico tiene una mayor efectividad como agente metilante que el ácido húmico. Sin embargo, algunas metilaciones abióticas por compuestos fúlvicos o húmicos se han reportado como 1/10 parte de el metilmercurio formado por la metilación producida por microorganismos en el sedimento.

También se ha llegado a la conclusión de que para que la actividad metiladora del mercurio se manifieste completamente, no debe existir limitación en los niveles de sulfatos que son la fuente de energía necesaria, para que la bacteria sulfato reductora, la cual ha sido encontrada como la principal metiladora del mercurio en sedimentos anóxicos de estuario, metile el mercurio. La bacteria sulfato reductora requiere de los sulfatos como un aceptor de electrones. Sin embargo, existe la paradoja de que el ácido sulfúrico formado en ambientes ricos en sulfatos por reducción precipita los iones de mercurio, representando esto una indisponibilidad para la metilación. [12]

En el suelo la metilación del mercurio ocasionada por bacterias disminuye generalmente a pH ácidos, pero a bajas concentraciones del metal en el suelo se observa lo contrario, es decir que la metilación aumenta con la disminución de pH. En suelo ácido, el mercurio se une principalmente con las sustancias orgánicas formando compuestos solubles en agua, que pueden ser transportados a los lagos. [13]

3.5 INTERACCIONES EN EL AGUA

La naturaleza de las especies de mercurio que se presentan en la naturaleza en un ambiente dado o en solución, depende del potencial redox y del pH del ambiente y la naturaleza de los

aniones y otros grupos presentes con los cuales el mercurio puede formar complejos estables.

Compuestos en los cuales el mercurio está unido directa o indirectamente por medio de grupos sulfhidrilo a átomos de carbono juegan papeles importantes en su química acuática. Estos son termodinámicamente inestables, si los residuos orgánicos combinados con el mercurio son termodinámicas inestables en el agua.

El pH del medio acuático y el del agua de lluvia determinan la distribución de las formas metiladas de mercurio entre compuestos de dimetilmercurio y metilmercurio.

Experiencias de campo indican que al disminuir el pH aumenta la incorporación de mercurio en peces e invertebrados, proceso que también es favorecido por la presencia de materia orgánica (Watras y cols., 1995; Westcott y Kalff, 1996). [8]

3.5.1 *Química Inorgánica* [15]

La presencia del sulfuro de mercurio está sujeta a la presencia de iones sulfuro, debido a la gran afinidad del mercurio por el azufre de los sulfuros. En sistemas naturales donde el pH está entre 5 y 9, el mercurio metálico y el HgS son las especies que más se encuentran en equilibrio con las especies de mercurio en la solución.

En agua oxigenada la solubilidad del mercurio aumenta cuando el Hg(OH)₂ se forma en la solución, y en agua ácida rica en cloruro este incrementa marcadamente con la disociación del HgCl₂. El Hg(OH)₂ y el HgCl₂ serán las especies predominantes en las aguas superficiales.

A bajos potenciales redox en sedimentos reductores el mercurio es inmovilizado efectivamente por el ión sulfuro. En condiciones extremadamente reductoras aumenta su solubilidad ligeramente; a pH sobre 9 bajo condiciones reductoras la solubilidad aumenta marcadamente con la formación de iones HgS₂²⁻.

El mercurio en estado de oxidación cero en solución muestra una propiedad curiosa, siendo más soluble en hidrocarburos que en el agua. Así, ésta forma de mercurio en solución puede ser más soluble en las membranas de las células ricas en lípidos de los organismos vivos. Hem (1970) sugirió que esto facilita la remoción de mercurio del agua por los organismos acuáticos y conduce a su rápida acumulación en sus tejidos. A este respecto, se nota que el HgCl_2 es también soluble en solventes orgánicos, aunque su solubilidad en hidrocarburos es más baja que en el agua (Sidgewick, 1950). El mercurio en estado de oxidación 2+ en solución, por lo tanto, puede ser más soluble en los lípidos.

3.5.2 *Química Orgánica* [15]

a. *Interacción con los grupos sulfhidrilo* [15]

La afinidad del mercurio por el azufre de los sulfuros introduce complejidad cuando la materia orgánica está presente. Muchas de las sustancias que constituyen el protoplasma contienen grupos sulfhidrilos (-SH) agregados en varios lugares a átomos de carbono en sus moléculas. En particular, las proteínas contienen grupos sulfhidrilo libres disponibles por incorporación del ácido amino cisteína [$\text{H}_2\text{NCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{SH}$] en su estructura. Los compuestos orgánicos en los que el mercurio está unido al azufre existen en un estado de desequilibrio relativo al agua, pero son estables al menos tanto como son retenidos por los organismos vivos. En la liberación, por excreción o muerte de los organismos, los compuestos se descomponen y el mercurio finalmente aparece en forma inorgánica.

La situación es compleja por la afinidad del mercurio por otros agentes acomplejantes, los cuales deben ser incorporados en sustancias orgánicas tales como los grupos amino (- NH_2). Estos incrementan la capacidad de la materia orgánica por el mercurio y también incrementan la fuerza con la cual el mercurio es retenido.

Los complejos orgánicos sulfhidrilo existen a potenciales redox más altos que a los que el azufre del sulfuro es relativamente estable,

aparentemente por la estabilidad que proporciona el enlazamiento del azufre a los residuos orgánicos.

La combinación de los grupos sulfhidrilo con mercurio explica un aspecto de la toxicidad de los compuestos de mercurio en solución, si los resultados son la inhibición de la acción de la enzima (Webb, 1966).

La afinidad del CH_3Hg^+ por los grupos sulfhidrilos es la misma que la del mercurio inorgánico en estado de oxidación $2+$, aunque el metilmercurio es monofuncional, por ejemplo, debe agregar solo un grupo $-\text{SH}$ (Webb, 1966). Los compuestos de metilmercurio son más solubles en lípidos que el Hg^{2+} o el Hg metálico (Hg^0) en solución (Hughes, 1951). Esto permite que el metilmercurio penetre más que las formas inorgánicas de mercurio en las células, y es probablemente la razón para que el metilmercurio parezca más tóxico.

El mismo dimetilmercurio no tiene afinidad por los grupos sulfhidrilos. Sin embargo, es tóxico, produciendo efectos similares a los que produce el metilmercurio. Probablemente uno de los grupos metil es dividido para dejar el metilmercurio. Así Webb y cols. (1950) fueron capaces de partir un enlace carbono - mercurio en un disustituído mercurial para formar complejos sulfhidrilo usando ditizona $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}(\text{SH})=\text{N NHC}_6\text{H}_5]$. La suposición es que tal reacción ocurre en células sobre la ingestión de dimetilmercurio (Webb, 1966). El dimetilmercurio se disocia a metilmercurio a bajo pH, pero el pH del agua natural es rara vez lo suficientemente bajo para el efecto de la disociación.

b. Enlazamiento al Carbono [15]

Otro grupo de compuestos de importancia en la química acuática del mercurio es en el cual el mercurio es agregado a grupos orgánicos por enlaces a átomos de carbono. Existen dos especies: en la primera, cada átomo de mercurio está unido a un solo átomo de carbón, y en la segunda especie este es agregado a dos átomos de carbono. El formador actúa como sales sustituidas y son razonablemente solubles en el agua, estos son compuestos covalentes que se consideran insolubles aunque son solubles lo

suficiente como para estar presentes a concentraciones bajas. El primer tipo incluye compuestos como cloruro metilmercúrico (CH_3HgCl), el cual existe como iones CH_3Hg^+ y como iones Cl^- en solución. El segundo tipo incluye dimetilmercurio, el cual permanece sin disociar en solución.

Todos estos compuestos deben ser termodinámicamente inestables en agua. En primer lugar los residuos orgánicos son termodinámicamente inestables con respecto al agua bajo condiciones naturales; luego, el enlace mercurio - carbono tiene una energía de formación de solo 15 - 19 kcal/mol, dependiendo de los residuos orgánicos particulares a los cuales el mercurio está enlazado (Sidgwick, 1950).

Estos compuestos no son realmente descompuestos por agua; sin embargo, su aparente estabilidad es atribuible a barreras cinéticas para descomposición más que a barreras termodinámicas. De esta forma el enlace mercurio - carbono actúa similarmente al enlace carbono - carbono, el cual es notablemente inerte aunque no es un enlace particularmente fuerte, como lo mostró Sidgwick (1950).

No hay una vía natural realmente aparente para la formación de compuestos con enlaces mercurio - carbono en sistemas acuáticos, originalmente aparecieron en sistemas acuáticos naturales como contaminantes, como resultado del uso como fungicidas agrícolas o residuos industriales.

4 POSIBLES MÉTODOS PARA REMOVER EL MERCURIO PRESENTE EN LOS LIXIVIADOS DE RELLENOS SANITARIOS

Como se ha dicho, la presencia de cationes de metales pesados en el agua crea problemas serios por sus efectos tóxicos sobre animales, plantas y sobre la salud humana.

Los depósitos de basura plantean el problema de los residuos líquidos que se originan por la circulación de agua entre las capas del relleno, que al descender va disolviendo los elementos presentes en los residuos. Es necesario retirar o facilitar la migración de estos residuos líquidos fuera del relleno, pues su acumulación puede afectar su estabilidad. El resultado es un líquido con una gran carga contaminante de apariencia oscura y turbia, representada en parámetros de DQO y DBO, sólidos y elevadas concentraciones de productos tóxicos como: metales pesados, compuestos organoclorados, compuestos de alto peso molecular, etc., los valores dependen del tipo de basura depositada, de la capacidad y edad del relleno.

La depuración de aguas contaminadas comprende usualmente un tratamiento primario que elimina sólidos y líquidos en suspensión, seguido de un tratamiento secundario de tipo biológico y un tratamiento terciario donde se eliminan contaminantes recalcitrantes que no han sido completamente separados en las etapas anteriores. Entre estos últimos se encuentran algunos metales pesados que aún en muy baja concentración son altamente tóxicos.

El control de la presencia de metales pesados en agua es difícil, para lo cual se han usado técnicas de precipitación a la forma de hidróxidos usando cal o soda, pero esto crea el problema de generar grandes cantidades de sedimentos, altos niveles de metales residuales y aumento del pH de las aguas de desecho, además de grandes tiempos de espera, a pesar que junto a la soda o cal se usan coagulantes.

El tratamiento terciario de aguas residuales comprende una serie de procesos a los que deben someterse las aguas que provienen del tratamiento secundario, el cual es, por lo general, un tratamiento biológico. En el tratamiento terciario se eliminan compuestos orgánicos y compuestos inorgánicos disueltos. Uno de los métodos más obvios de usar sería la destilación, pero la energía requerida lo hace económicamente no factible. La congelación también produciría agua muy pura, pero también sería un proceso económicamente no factible. Los tres procesos considerados más promisorios para remover inorgánicos del agua son la electrodiálisis, el intercambio iónico y la osmosis inversa.

Entre las ventajas que el intercambio iónico puede ofrecer están el hecho que la reacción es específica, generalmente rápida, obedece a una estequiometría clara, y permite recuperar el intercambiador usado, regenerándolo. [16]

Entre los muchos métodos, a saber: la precipitación con sulfuro, el intercambio iónico, la coagulación con alumbre, la coagulación férrica y la adsorción con carbón activado, sugeridas para la remoción de mercurio, el proceso de adsorción con carbón activado parece particularmente competitivo y eficaz en la remoción de mercurio en cantidades traza (Patterson, 1975). [17]

Los estudios de remoción de mercurio demuestran que el proceso depende del pH y de la turbiedad del agua residual y que la remoción tiene poca dependencia respecto de la concentración de mercurio en rangos entre 0.003 y 0.016 mg/l.

Es difícil encontrar estudios de tratamiento de lixiviados enfocados a la remoción de mercurio, pues en la mayoría de los países desarrollados donde se llevan a cabo las investigaciones sobre remoción de mercurio en corrientes líquidas, las basuras son incineradas, por lo tanto, en las emisiones de rellenos sanitarios se investiga la remoción de metales en corrientes gaseosas, para las cuales normalmente utilizan el tratamiento con carbón activado encontrado buenas eficiencias de remoción. A continuación se presentan métodos de remoción de mercurio presente en aguas

residuales que pueden ser aplicados al tratamiento de los lixiviados de rellenos sanitarios.

4.1 REMOCIÓN DE MERCURIO POR ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso de separación y concentración de uno o más componentes de un sistema sobre una superficie sólida o líquida. Los distintos sistemas heterogéneos en los que puede tener lugar la adsorción son: sólido/líquido, sólido/gas y líquido/gas.

Hinkel y Learned (1965) observaron que la materia coloidal particulada en las muestras de agua natural analizadas contenía de 5 a 25 veces más mercurio que en solución en el agua. Krauskopf (1956) observó que microcristales de óxidos de hierro y arcilla absorbían el Hg^{2+} del agua. Debido a la afinidad del mercurio por los grupos sulfhidrilo puede unirse a materia orgánica suspendida, viviente como plankton, o no viviente como humus. Como colonias de materia orgánica e inorgánica, el mercurio es llevado hacia abajo en los sedimentos. [15]

Los adsorbentes más empleados son el gel sílice, la alúmina y, sobre todo, el carbón activado y determinadas resinas sintéticas. En los últimos años se ha prestado atención al desarrollo de adsorbentes fabricados de materiales disponibles para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con mercurio. Estos materiales pueden ser productos industriales tales como residuos de caucho de neumático, carbón granulado, lodo residual industrial y productos agrícolas y subproductos tales como residuos de hojas de te, corteza de árbol y cáscara de coco.

Meng y cols. 1998, reportaron la habilidad del caucho de neumático que contiene grupos sulfuro para captar el mercurio de las soluciones. Sreedhar y cols., 1999, realizaron experimentos batch con cáscara de coco tratada con poli sulfuro para enlazar el Hg^{2+} . Los carbones activados preparados de materiales lignocelulósicos han sido ampliamente usados para recuperar el Hg^{2+} de las aguas residuales. [25]

4.1.1 MÉTODO 1: Adsorción de Mercurio Sobre Carbón Activado

La adsorción para el tratamiento de aguas residuales se puede realizar utilizando dos procedimientos básicos: [18]

- ✓ *Contacto en tanque agitado:* el adsorbente en polvo se añade al agua a tratar y la mezcla se mantiene agitada el tiempo necesario para alcanzar la concentración final deseada en la fase líquida, o en último término, la concentración de equilibrio. Después de separar las dos fases por sedimentación y/o filtración, se regenera el adsorbente si da lugar. Este procedimiento puede operar en varias etapas y en continuo.

- ✓ *Contacto en columna:* El agua a tratar se hace pasar a través de un lecho de un material adsorbente en estado granular, a la velocidad adecuada para asegurar el tiempo de contacto necesario. El lecho opera en continuo y en condiciones de inundación. El adsorbente saturado se sustituye o se regenera, lo que puede hacerse dentro o fuera de la columna. Se requiere el empleo de una o más columnas de funcionamiento intermitente para que el sistema opere en continuo. Son posibles dos alternativas: lechos fijos y lechos móviles. Los tres sistemas de trabajo son los de flujo descendente en lecho fijo (en serie o en paralelo) (figs. 4 y 5), flujo ascendente (fig. 6) en lecho compacto o expandido y flujo a través de lecho móvil expandido o fluidizado (fig. 7) en contracorriente (agua ascendente – carbón descendente). La elección de uno u otro tipo depende de factores de orden funcional y técnico – económico pero, en general, la segunda de las formas de trabajo indicadas resulta la preferida.

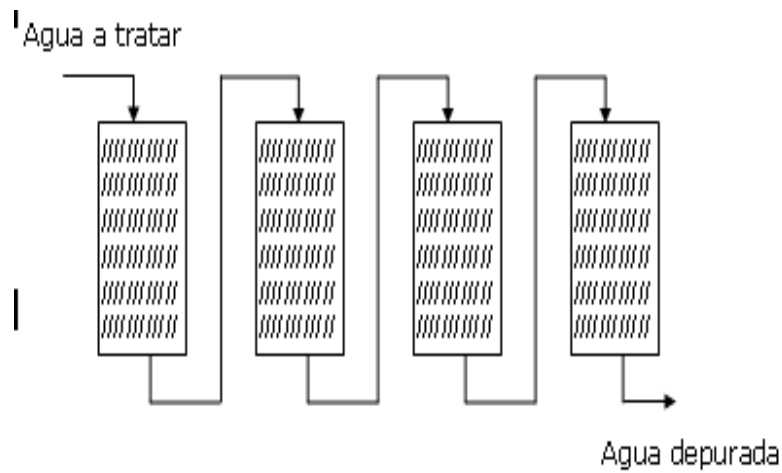


Figura 4: Lechos fijos en serie. Flujo descendente

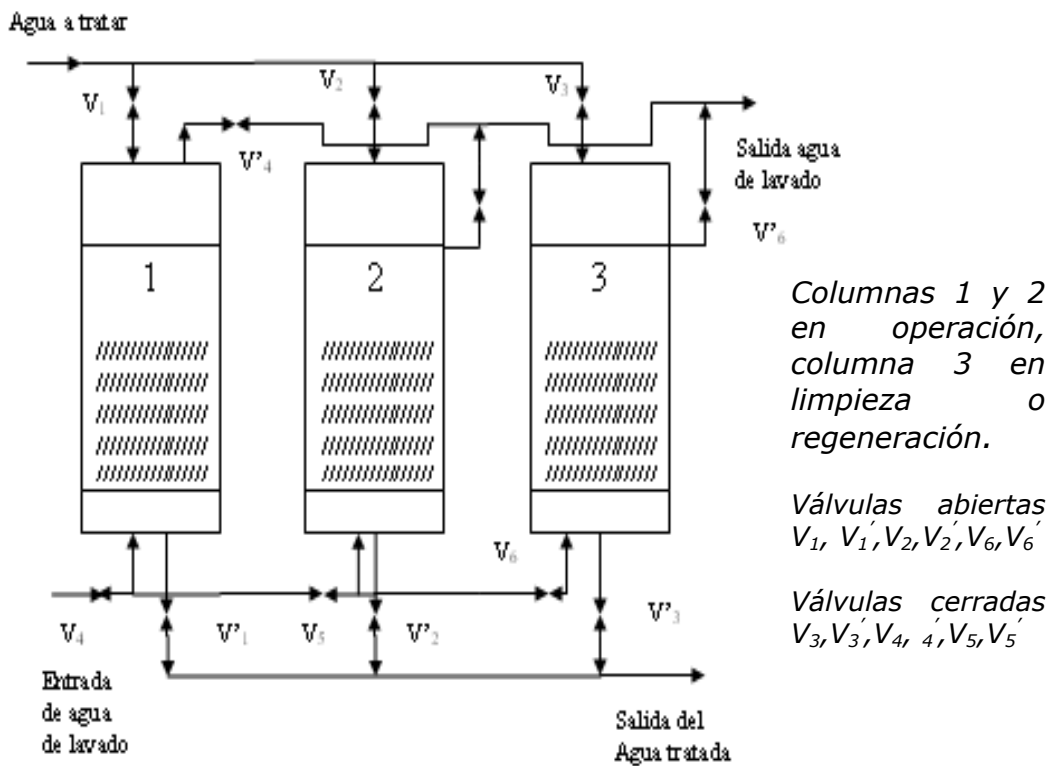


Figura 5: Lechos fijos en paralelo. Flujo descendente

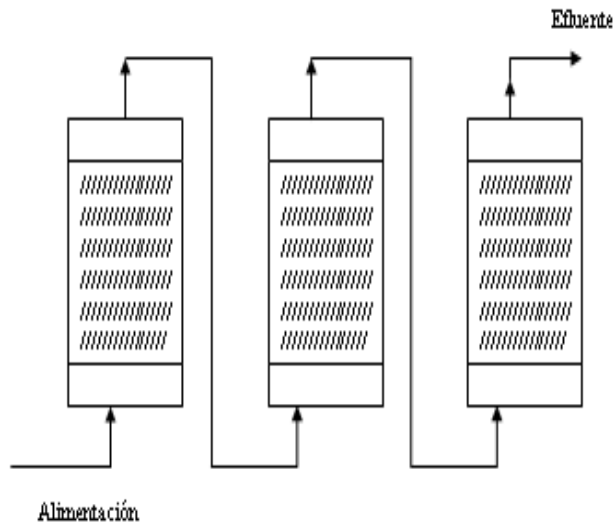


Figura 6: Lechos compactos o expandidos en serie. Flujo ascendente

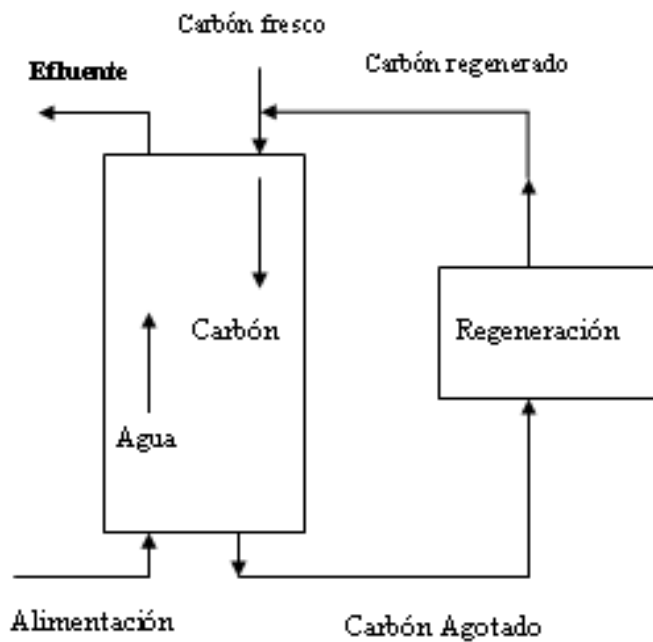


Figura 7: Lecho móvil (expandido). Flujo en contracorriente

En la tecnología con lechos fijos se emplean normalmente dos o más columnas en serie o en paralelo, lo que permite lavar bien la

primera columna, y también regenerar únicamente la fracción más saturada del carbón (primera columna).

Esta tecnología se asemeja a la de los filtros de arena. Debe prestarse especial atención a los sistemas de lavado, debido al riesgo de pérdida de carbón por flotación. Según los medios con que el carbón activo se ponga en contacto con el agua, la materia en suspensión presente también puede ser eliminada.

Una columna típica es en la cual el agua se introduce por la parte superior de la columna y sale por la inferior (fig. 8). El carbón se mantiene en su lugar por medio de una rejilla en el fondo de la columna. Es necesario prever las instalaciones de lavado en superficie y a contracorriente. El lavado a contracorriente es necesario para evitar las pérdidas de carga excesivas. Tales columnas pueden operar solas, o como se ha dicho, en serie y también en paralelo.

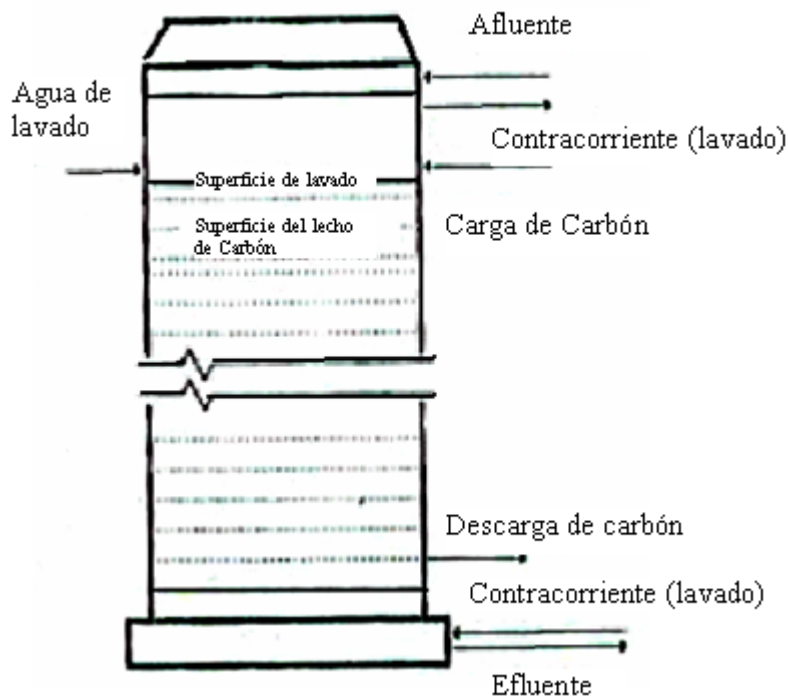


Figura 8: Columna de adsorción. Lecho fijo. Flujo descendente

Las operaciones de paradas o interconexiones a la hora de la regeneración dependerán de la configuración del sistema de columnas.

El problema de la obstrucción de carbón puede reducirse si se utiliza un lecho expandido y flujo ascendente. Durante la operación, el afluente se introduce por el fondo de la columna y se deja que se expanda el lecho, como si se tratase de un lecho filtrante durante un lavado a contracorriente. El carbón consumido se va sustituyendo en forma continua por nuevo carbón. En un sistema así la pérdida de carga no aumenta con el tiempo, una vez que se ha alcanzado el régimen de funcionamiento normal. [18]

El lecho móvil funciona a contracorriente agua – carbón activado. Otra disposición es aquella en que la base del lecho es un lecho fluidizado, lo que facilita la extracción del carbón.

El proceso de adsorción con carbón activado puede ser antecedido por un tratamiento con cloruro férrico para formar flóculos de hidróxido de hierro que adsorben efectivamente metales pesados. [16]

Entre los aspectos positivos de la adsorción como método de tratamiento de aguas residuales cabe señalar: su capacidad para trabajar eficazmente a concentraciones bajas, su flexibilidad frente a las variaciones de caudal y concentración, sus moderadas necesidades de espacio, la facilidad de regenerar el adsorbente y la posibilidad de recuperar sustancias retenidas cuando ello resulte de interés económico.

Entre los aspectos negativos hay que señalar que el coste de operación suele ser comparativamente alto y, por esta razón, su empleo queda restringido, en general, a los casos de necesidad o a otros en que convenga reutilizar las aguas tratadas o recuperar algún producto de las mismas.

4. 1. 1. 1. Características del Sistema adsorbente – adsorbato

Se deben considerar factores como:

- ✓ Superficie específica y porosidad del sólido
- ✓ Tamaño de partícula
- ✓ Tamaño, estructura y distribución de los poros

Estas características son muy importantes en las etapas de transferencia de masa por adsorción:

- Difusión del soluto desde el seno de la fase líquida hasta la superficie externa del adsorbente
- Difusión de las moléculas de adsorbato hasta el interior de los poros para alcanzar la superficie libre de los mismos.
- Adsorción de las moléculas de soluto sobre la superficie del sólido, por fuerzas de tipo físico o químico.

En general, la etapa de adsorción es muy rápida en relación con los procesos de difusión. Otros factores del sistema que se deben considerar son:

- ✓ Afinidad respecto del adsorbato, que depende de los grupos funcionales existentes en la superficie del adsorbente.
- ✓ Presión parcial o concentración del adsorbato en la fase fluida.

4. 1.1.2. Características de los Sistemas de Columnas de Adsorción

a. Columnas de flujo descendente

- ✓ En ellas se dan procesos de adsorción y filtración simultáneos. Se requieren lavados de la superficie filtrante más frecuentes.
- ✓ Se produce una rápida adsorción de poros por aglomeración de partículas coloidales (en suspensión), lo que exige limpieza y regeneraciones más frecuentes del carbón, disminuyendo así su vida activa.

b. Columnas de flujo ascendente

- ✓ La densidad de las partículas aumenta a medida que pasa el tiempo en servicio, como consecuencia de la retención de materiales.
- ✓ El lecho tiende a expandirse respecto a su posición de reposo en parado.
- ✓ Se generan finos por atrición de partículas, pudiendo escapar con la corriente de salida.

Los sistemas pueden operar, según los casos, por presión o por gravedad. En uno y otro caso, la complejidad de la operación y el coste debidos a la mayor o menor necesidad de tubos y válvulas, dependerá del modelo de disposición para el flujo y del número de columnas instaladas.

Existe una estrecha relación entre el fenómeno de la adsorción y algunos aspectos de naturaleza biológica observados en las columnas de carbón activado. Debido a la acumulación de biomasa, se puede llegar a detectar en la columna - a escala de planta - una eliminación de productos orgánicos entre el 50 y el 100% superior a la calculada a partir de las pruebas de laboratorio.

Como quizá el carbón puede catalizar procesos bioquímicos, puede haber un crecimiento biológico importante. Después de quedar agotado el carbón, la actividad biológica continúa aún.

Si el contenido de oxígeno disuelto en el agua es insuficiente se favorece la actividad biológica anaerobia y, en presencia de compuestos oxigenados (nitratos, sulfatos, hidratos de carbono) y compuestos orgánicos fácilmente degradables, las bacterias anaerobias inducen el consumo del oxígeno presente al reaccionar con los compuestos orgánicos, produciéndose gases como el nitrógeno, sulfuro de hidrógeno y metano.

La presencia de H₂S en el efluente final pone de manifiesto la existencia de condiciones anaerobias, en la columna, y esto reduce la calidad del efluente.

El sulfuro de hidrógeno se produce al reducirse el sulfato por la acción bacteriana, en condiciones de:

- ✓ Alta concentración de DBO₅ (Demanda Biológica de Oxígeno) alimentada.
- ✓ Tiempos de interrupción del funcionamiento de la columna largos
- ✓ Bajas concentraciones de oxígeno disuelto en el agua aplicada.
- ✓ Combinaciones de las anteriores condiciones

Los métodos para reducir la formación de H₂S incluyen:

- ✓ Eliminación de la máxima cantidad de DBO posible en los tratamientos previos a la adsorción.
- ✓ Reducir los tiempos de parada de la columna.
- ✓ Asegurar una concentración de oxígeno elevada en los afluentes a la columna.
- ✓ Lavado frecuente de los lechos de carbón.
- ✓ Mantener las columnas (flujo ascendente en lecho expandido) en condiciones aerobias, introduciendo una fuente de oxígeno, como aire o peróxido de hidrógeno.

4. 1. 1. 3. Características del Carbón Activado

Los carbones activados son formas no-grafíticas del carbono con un área superficial interna elevada, debido a la porosidad intrínseca del precursor y/o al desarrollo de éste durante el proceso de activación. Su red porosa está constituida principalmente por micro poros con tamaños de poro por debajo de los 2 nm, por meso poros con tamaños comprendidos entre 2 y 50 nm y por macro poros con dimensiones superiores a los 50 nm. Dependiendo del precursor y el método de preparación, tanto las superficies específicas aparentes como la distribución de tamaños de poros pueden ser muy diferentes, influyendo, en la accesibilidad de las especies en solución a los sitios de adsorción.

Por otra parte, también es variable la naturaleza y cantidad de grupos químicos funcionales existentes en la superficie de los carbones, responsables de la mayor o menor afinidad entre el adsorbente y la especie metálica a adsorber. Si bien por su carácter hidrofóbico los carbones activados adsorben preferentemente compuestos no polares, la presencia de inorgánicos y heteroátomos que forman grupos funcionales superficiales influyen las propiedades de adsorción de especies polares. Entre estos grupos funcionales oxigenados están los grupos: carboxílicos, quinónicos, lactónicos. Ellos pueden actuar como ácidos débiles y ser centros de retención de los contaminantes metálicos.

TABLA 2: Rango de valores para algunas propiedades de los carbones activados comerciales

PROPIEDAD	VALOR
Area específica (m ² /g)	600 – 1500
Idem macroporo (m ² /g)	100 – 800
Volumen de poro total (cm ³ /g)	0.6 – 1.8
Idem macroporo (cm ³ /g)	0.2 – 1.3
Densidad aparente (g/cm ³)	0.3 – 0.7
Granulometría (mm)	
a. polvo	0.05 – 0.1
b. granular	0.1 – 2
Coefficiente de uniformidad	1.4 – 2.0
Porcentaje de cenizas (%)	1 – 12

La adsorción de metales pesados presentes en aguas depende de varios factores que se relacionan: la constitución química del agua, las formas en que se encuentran las especies de metales pesados, la textura y los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado. Variables como origen, tipo y tamaño de partícula del carbón activado, pH de la solución, temperatura del agua, tiempo de contacto e interacciones competitivas con otros componentes del agua influyen la retención de metales en el carbón activado. [16]

Se ha encontrado que la retención de mercurio es mayor a pH neutro que básico. En general, se ha encontrado que para numerosos metales pesados existe un “borde de adsorción” en la

zona de pH ácido y así el cambio de algunas unidades de pH en el rango 3 – 6 provoca un fuerte aumento en la capacidad de adsorción del metal en los carbones activados.

La velocidad y capacidad de retención dependen del nivel de activación, siendo estas más altas, como es de esperar, en carbones que se han activado en mayor grado. [16]

En la preparación se aplican procesos térmicos que implican la deshidratación del material y el calentamiento en ausencia de aire (carbonización), seguidos por el tratamiento oxidante (activación) a alta temperatura (200 – 1000 °C), que desarrolla una estructura porosa en el carbón y crea una gran superficie interna. La activación consiste, esencialmente, en una oxidación selectiva de los hidrocarburos residuales en el sólido, que se realiza con anhídrido carbónico, vapor de agua, aire u otro agente oxidante. También se puede emplear un tratamiento químico húmedo a más bajas temperaturas mediante agentes tales como el ácido fosfórico, el hidróxido potásico o el cloruro de zinc. [18]

4. 1.1.4. Condiciones de operación para la adsorción sobre carbón activado sulfurizado

Gómez y cols., 1998 [19] estudiaron un método que mejora la capacidad de adsorción del carbón activado, el cual se basa en la introducción de azufre en la superficie del material, mediante el tratamiento con H₂S o con SO₂ y H₂S bajo diferentes condiciones de temperatura.

Anoop y Anirudhan, 2002 [25] estudiaron la adsorción de Mercurio (II) sobre carbones activados sulfurizados preparados de materiales residuales de la industria del azúcar, el bagazo. En este estudio el carbón activado sulfurizado se preparó por vapor de activación a 400°C en presencia de H₂S o vapor de activación a 400°C en presencia de SO₂.

Los experimentos de adsorción demostraron que el proceso de adsorción corresponde al modelo cinético de pseudo-segundo

orden y el equilibrio corresponde a la isoterma de adsorción de Langmuir (ver sección 5.1.1.4.e isothermas de adsorción).

a. Efecto del pH [25]

Los resultados muestran que los carbonos sulfurizados son efectivos para la remoción cuantitativa de Hg(II) sobre el rango de pH de 4 – 9. El carbón libre de azufre, sin embargo, es efectivo en un rango de pH de 6 – 8. Algunos autores reportan que en presencia de iones Cl^- , la especie dominante de mercurio a $\text{pH} > 4$ es $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Las especies tales como HgCl_2 o $(\text{HgCl}_2)_2$, $\text{Hg}(\text{OH})^+$ y HgOHCl están también presentes en pequeñas concentraciones. El incremento en la adsorción de Hg(II) a pH 6 para el carbón libre de azufre y los carbonos sulfurizados puede deberse a la retención de las especies de $\text{Hg}(\text{OH})_2$ en los poros de las partículas de carbón. La máxima eficiencia de adsorción en el rango de pH 4 – 6 para carbonos sulfurizados es bien explicada por la teoría de Pearson, la cual dice que durante la reacción ácido – base, los ácidos fuertes prefieren coordinar con bases fuertes y ácidos débiles con bases débiles. Las moléculas neutras son ácidos más débiles que los cationes metálicos y la interacción de las especies de mercurio tales como HgCl_2 , $(\text{HgCl}_2)_2$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$ y HgOHCl con grupos azufre en la superficie (bases débiles) es probablemente favorecido a pH en el rango 4 – 6. El mejoramiento de la adsorción de Hg(II) en carbón activado sulfurizado es también atribuido a la formación de especies $\text{Hg}(\text{HS})_2$ y $\text{Hg}_2(\text{SH})_2$ y su retención en los meso y macro poros de las partículas de carbono, (iones Hg^{2+} formados por la posible reacción redox siguiente):

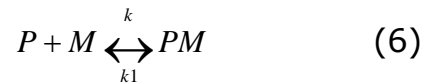


Los resultados experimentales también mostraron que los sitios responsables para el proceso de adsorción no son exclusivamente debidos a los grupos azufre. Otros sitios en la superficie del carbón pueden también contribuir al proceso de adsorción.

b. Dinámica de adsorción

Los parámetros importantes para la evaluación de la adsorción son la cinética y el equilibrio de adsorción. Se asume que el mecanismo

de la remoción de metal es la formación de complejos. La forma más simple de describir la cinética de la remoción de metal en ausencia de datos estequiométricos, puede ser representada como:



Donde P es el número de sitios activos ocupados en el adsorbente, M es la concentración de metal en la solución y PM es la concentración límite de metal para el adsorbente. Los parámetros k y k_1 son las constantes de velocidad de adsorción y desorción, respectivamente.

La ecuación de velocidad para el proceso de adsorción puede ser desarrollada por ciertas suposiciones. Derivando la expresión cinética se puede asumir que:

- ✓ La adsorción ocurre en los sitios localizados y no involucra interacciones entre los iones adsorbidos;
- ✓ La energía de adsorción es independiente del ancho de la superficie;
- ✓ La máxima adsorción corresponde a la monocapa saturada en la superficie del adsorbente;
- ✓ El proceso de captación del metal sobre el carbón activado está gobernado por un pseudo – segundo orden y es de naturaleza química, es decir, quimiosorción;
- ✓ La velocidad de desorción, k_1 es despreciable en comparación con la velocidad de adsorción, k .

Las reacciones que involucran velocidad de pseudo – segundo orden están bastante influenciadas por la cantidad de metal en la superficie del adsorbente y la cantidad de metal adsorbido en equilibrio. Esto significa que la velocidad de reacción es directamente proporcional al número de sitios activos en la superficie del adsorbente.

La expresión de velocidad para la reacción de pseudo – segundo orden puede escribirse como:

$$\frac{d(P)_t}{dt} = k[(P)_0 - (P)_t]^2 \quad (7)$$

Donde $(P)_0$ y $(P)_t$ son el número de sitios activos ocupados en el adsorbente en el tiempo inicial ($t = 0$) y en el tiempo t , respectivamente. En términos de la cantidad adsorbida, la ecuación 7 puede reescribirse como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k[q_e - q_t]^2 \quad (8)$$

Donde k es la constante de velocidad de adsorción (g/mg min), q_e y q_t son la cantidad de ion metal adsorbido (mg/g) en equilibrio y en el tiempo t , respectivamente.

Separando variables, integrando y considerando que $q_0 = 0$ cuando $t = 0$, y que $q_t = q_t$ cuando $t = t$, se puede ver que:

$$q_t = \frac{t}{(1/kq_e^2) + (t/q_e)} \quad (9)$$

Así, graficando t/q_t versus t , puede calcularse los valores de k :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

El producto kq_e^2 es actualmente la velocidad de adsorción inicial representada como $h = kq_e^2$.

Los resultados experimentales muestran que la reacción de adsorción puede aproximarse al pseudo – segundo orden como lo sugirió Ho y Mckay (2000). La velocidad de adsorción inicial, h , se incrementa con un incremento en la concentración de metal inicial.

La disminución de los valores de k con un incremento en la concentración de metal es un fenómeno común observado en varios adsorbentes. Existen muchos factores que pueden contribuir a este efecto en la concentración del adsorbato en la velocidad de adsorción. Los incrementos de la concentración del metal en la

solución reduce la difusión de iones metal en la capa límite y mejora la difusión en el sólido. La segunda causa puede deberse a la disminución progresiva en las interacciones covalentes, relativas a la interacción electrostática de los sitios con baja afinidad por el Hg^{2+} con un incremento de la concentración inicial de Hg (II).

c. Efecto del tamaño de partícula

De acuerdo con Weber Jr (1967) el rompimiento de partículas largas tiende a abrir diminutas grietas y canales en la superficie de las partículas, proporcionando área superficial adicional la cual puede emplearse en el proceso de adsorción. Las investigaciones revelan que el tamaño de la partícula del adsorbente juega un papel importante en el proceso de adsorción.

El mecanismo de adsorción puede ser controlado por la cinética de la reacción o por la difusión tal como difusión en película o poro.

d. Efecto de la fuerza iónica

La cantidad de Hg(II) removido de la solución está influenciada por la presencia de electrolitos como NaCl. La adsorción de Hg(II) de la solución disminuye cuando aumenta el NaCl. Este efecto puede ofrecer cambios en la actividad del mercurio o en las propiedades de la doble capa eléctrica. En vista de la acción de escudo del electrolito, puede esperarse que las interacciones electrostáticas también determinen la cantidad de adsorción. La competencia del catión y la modificación de las especies de mercurio son factores menos importantes si se usa el NaCl para ajustar la fuerza iónica.

e. Isotermas de Adsorción

Las isotermas de adsorción son formas muy convenientes para representar los resultados experimentales de los estudios sobre equilibrio de adsorción y, por lo general, son el punto de partida para cualquier tratamiento teórico que se le quiera dar al proceso de adsorción. Existen varias formas funcionales de las isotermas, el modelo más general es aquel que representa un tipo de adsorción que ocurre mediante la deposición de una capa multimolecular sobre la superficie del adsorbente. Este tipo de isoterma se conoce

con el nombre de B.E.T. (Brunauer – Emmerett - Teller). La isoterma BET se reduce a la isoterma de Langmuir cuando la adsorción queda limitada a una sola capa de soluto. Una isoterma empírica, la cual ya ha sido justificada sobre bases teóricas es la isoterma de Freundlich. [26]

El estudio de las isotermas de adsorción es útil para determinar la máxima capacidad de adsorción del adsorbato para el adsorbente dado. Las isotermas de adsorción son regulares, positivas y concavas al eje de concentración para todo el sistema de carbono.

Inicialmente la adsorción de mercurio sobre el carbón sulfurizado es bastante rápida y es seguida por un acercamiento lento al equilibrio a altas concentraciones. Los datos de adsorción muestran una isoterma del tipo Langmuir, la cual puede describirse por la siguiente ecuación:

$$q_e = q_s \frac{bc_e}{1+bc_e} \quad (11)$$

Donde q_e es la cantidad de mercurio adsorbida en el equilibrio (mg/g), c_e la concentración de mercurio en el equilibrio (mg/l) y q_s y b son las constantes de Langmuir relativas a la capacidad de adsorción y la energía de adsorción.

f. Efecto de la temperatura

La temperatura tiene influencia directa sobre la cantidad de sustancia adsorbida. Los experimentos realizados en el rango de temperatura de 30 – 60 °C encontraron que, de acuerdo con las isotermas de adsorción, la cantidad de mercurio adsorbido sobre los carbonos incrementa con la temperatura de la solución. Los resultados muestran que Q^0 y b se incrementan cuando aumenta la temperatura. El aumento de b con la temperatura indica que la afinidad por los iones Hg (II) es favorecido con la alta temperatura, y por lo tanto, este proceso de adsorción es de naturaleza endotérmica. El aumento en la capacidad con respecto a la temperatura indica que algún tipo de interacción química debe tomar lugar durante el proceso de adsorción. Si la adsorción es un proceso endotérmico, puede esperarse que un incremento en la

temperatura de la solución pueda resultar en el incremento de la capacidad de adsorción. Los resultados de la investigación sobre el efecto de la temperatura también apoyan la conclusión que la adsorción de Hg(II) está controlada por la difusión en el poro.

4. 1.1.5. Regeneración del Carbón Activado [18]

El carbón activado presenta con frecuencia grandes limitaciones, entre las que se pueden señalar las siguientes:

- ✓ Baja eficacia para la eliminación de determinados tipos de compuestos orgánicos; en general, de cierta polaridad.
- ✓ Elevado coste de regeneración. Esta operación ha de llevarse a cabo la mayor parte de los casos por vía térmica, con una importante inmovilización de capital, alto consumo energético y pérdidas de adsorbente que alcanzan hasta el 10% o más de la masa del mismo en cada ciclo, como consecuencia de la reducción de tamaño de las partículas.

Para que sea económica la aplicación de carbón es necesario un medio eficaz para regenerarlo una vez que se haya alcanzado su capacidad de adsorción.

Los métodos para regenerar el carbón granular se basan en:

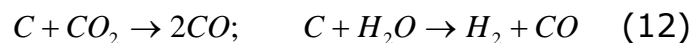
- ✓ Paso de vapor a baja presión a través del lecho, para evaporar y eliminar el disolvente ocluido. Si el carbón usado sólo ha adsorbido algunos productos muy volátiles, puede practicarse la regeneración del mismo mediante vapor, que además es útil para quitar la obstrucción de la superficie de los gránulos y esterilizar el carbón.
- ✓ Extracción del adsorbato mediante un disolvente, un ácido o un álcali. Puede emplearse un disolvente a 100°C y a pH elevado, con pérdidas de carbón del orden del 1%.
- ✓ Regeneración por vía térmica.
- ✓ Tratamiento del carbón con gases oxidantes.

Es frecuente el uso de una de las dos primeras técnicas en combinación con las siguientes; así, el carbón granular se regenera

fácilmente por oxidación de la materia orgánica y su posterior eliminación de la superficie del carbón en un horno.

La regeneración del carbón activado se lleva a cabo, sobre todo, por vía térmica – proceso que requiere fuertes inversiones, utilizando hornos de pisos múltiples, de tipo rotatorio o de lecho fluidizado. En los de tipo rotatorio, el carbón avanza a contracorriente con una mezcla de gases de combustión y vapor sobrecalentado. Las pérdidas de carbón pueden llegar hasta el 10% por regeneración, por lo que al cabo de unas 10 a 12 regeneraciones se habrá sustituido, estadísticamente, toda la masa de carbón inicial. En el horno de cámara múltiple el carbón es calentado hasta una temperatura suficientemente elevada (900 – 930°C) en una atmósfera aire- vapor (reactivación térmica con baja concentración de oxígeno para evitar que se inflame el carbón) para quemar el monóxido de carbono y el hidrógeno producido por la reacción de reactivación. Se recupera el 90 a 95% del material, con una capacidad de adsorción algo inferior a la del nuevo carbón.

Las reacciones necesarias para la regeneración son:



Estas reacciones son endotérmicas pero por encima de unos 760°C tienen lugar en el sentido señalado de forma prácticamente total. Entonces, la composición de la fase gaseosa cambia hasta alcanzar el equilibrio de acuerdo con la siguiente reacción:



Cuya constante de equilibrio vale:

$$K=1,0 \text{ (870°C)}; \quad K=0,7 \text{ (980°C)}$$

Por otro lado, hay que minimizar la oxidación directa del carbono a CO_2 , controlando la concentración de oxígeno en el reactor. Esta reacción es exotérmica y se produciría en condiciones de oxidación intensa sobre toda la superficie del carbón.

El horno debe ir provisto de dispositivos de control de atmósfera y de temperatura, de un sistema de deshidratación a la entrada y de un temple del carbón a la salida del horno.

Para la regeneración del carbón activado se pueden también usar hornos infrarrojos. Este tipo de hornos, que funcionan desde 1973, a escala piloto en principio y posteriormente con capacidades de hasta unas 15ton/día, permiten la regeneración del carbón activado en polvo. El proceso es similar al carbón granular, variando el valor de algunas magnitudes en el sistema de alimentación y de otros parámetros específicos relacionados con las condiciones para la regeneración óptima. Debido a la mayor densidad de la torta de carbón activado en polvo se requiere tiempos de residencia superiores a los correspondientes al carbón activo granular; por ejemplo, 30 minutos en lugar de 20.

En muchos casos, el carbón activado en polvo agotado contiene cantidades importantes de materiales combustibles, debidos sobre todo al "lodo" formado durante el tratamiento de las aguas residuales. En este caso puede ser de interés la combustión de una parte de estas materias volátiles dentro del horno, reduciéndose así el consumo de energía de éste. Como se ha dicho, hay que controlar muy bien la cantidad de aire alimentado a la combustión, así como las pérdidas de carbón por oxidación.

4.1.2 MÉTODO 2: Adsorción Sobre Residuos de Caucho Vulcanizado

Europa, EE.UU. y Japón generan juntos más de $5 \cdot 10^6$ toneladas de neumáticos por año. En Europa, se desechan aproximadamente 1.8 - 2.0 Mton/año. La mayoría de estos neumáticos simplemente se descargan al aire libre o en rellenos sanitarios, lo cual no es medioambientalmente aceptable. Los neumáticos amontonados pueden ser fuente de emisiones tóxicas y puede actuar como un medio para la cría de mosquitos. Existen varios métodos de reciclaje, por ejemplo, pueden usarse los neumáticos molidos en aplicaciones de ingeniería civil, como un aditivo en el pavimento.

Otras aplicaciones lo incluyen en la superficie de patios de recreo, sistemas de desagüe, etc. Un mercado mayor para los residuos de neumático es su utilización como combustibles sólidos, sobre todo en los hornos de cemento. Aunque la estructura química de elastómeros es irreversible, es posible a una magnitud limitada, un primer o secundario reciclaje.

Los estudios de adsorción usando lecho empacado de caucho de neumático vulcanizado fueron iniciados por Tharin (1974). Los resultados de este estudio mostraron que el caucho vulcanizado remueve mercurio en casi cualquier forma física o química en un amplio rango de concentración, temperatura y pH. La filtración de mercurio puede identificarse como un mecanismo secundario de remoción, especialmente en la forma elemental, el cual complementa la adsorción.

Tharin especula que una reacción entre Mercurio y el enlace cruzado del azufre presente en el caucho del neumático describe la afinidad de la adsorción. Kania y Beyers (1974) también usaron residuo de caucho de neumático granulado para remover mercurio inorgánico de corrientes residuales. Griffith (1975) desarrolló resinas de intercambio catiónico y aniónico para remoción de mercurio usando caucho de neumático como base de intercambio. La comparación de capacidades de intercambio iónico muestra que el material de caucho residual es competitivo con ciertas resinas de intercambio iónico, especialmente a bajas concentraciones de mercurio. Griffith también concluyó que el mecanismo de remoción de mercurio está directamente relacionado con la capacidad del mercurio para reaccionar con enlaces disulfuro en el caucho vulcanizado.

Este uso del caucho vulcanizado parece posible, especialmente después de examinar los constituyentes del caucho. Los compuestos básicos del caucho sintético incluyen butadieno, estireno polimerizado, sulfuro y negro de humo. Snoeyink y Weber (1967) escribieron que existe una diferencia muy pequeña entre el negro de humo y el carbón activado, y la diferencia es solo la apariencia física, pues el negro de humo tiene mucha menos área superficial interna.

4. 1.2.1. Preparación del Caucho [22]

Los materiales adsorbentes del caucho de neumático residual, se preparan aplicando métodos térmicos, químicos y combinación (térmico y químico o viceversa).

Como uno de los componentes más abundantes del caucho es el negro de humo (22% en peso), superándolo solamente los hidrocarburos (45-48 % en peso), se vio posible el reuso de este material residual en la preparación de adsorbentes carbonosos. De ésta forma, se pensó en modificar la composición química de caucho del neumático para desarrollar la porosidad en el sólido residual. Para esto el caucho de neumático se somete a diferentes tratamientos con calor (pirólisis), químico y tratamientos combinados. Estos tratamientos se inventaron para afectar tanto la fracción orgánica del caucho como la fracción inorgánica.

a. Tratamiento del caucho

El tratamiento térmico consiste en calentar el caucho del neumático hasta 200-900 °C por 2 horas en atmósfera de N₂. El tratamiento químico consiste en agregar al material H₂SO₄, HNO₃, y soluciones de H₂SO₄/HNO₃ por 24 horas. En el tratamiento combinado el caucho de neumático fue calentado primero hasta 400 °C por 2 horas en N₂ y el producto resultante se trató entonces químicamente con una solución de H₂SO₄/HNO₃ por 24 horas, o viceversa.

Normalmente, el rendimiento es más bajo para los tratamientos de calor que para los tratamientos químicos. Para el tratamiento combinado, el rendimiento es más alto. El caucho residual es un sólido no poroso, por esto se busca que los tratamientos del caucho residual resulten en un gran desarrollo de la porosidad, principalmente en los rangos de meso poro y macro poro para los tratamientos con calor y químicos, respectivamente. La presencia de HNO₃ en la solución usada en los tratamientos de caucho residual ha demostrado ser un factor esencial para el desarrollo de la porosidad.

Por el calentamiento sucesivo y los tratamientos químicos, se obtiene un producto que contiene los mismos volúmenes de meso poros y macro poros. El volumen del micro poro es bajo para todos los productos, pero sobre todo para aquéllos preparados químicamente.

b. Preparación de las muestras

El rendimiento de la preparación de las muestras depende de la temperatura del tratamiento con calor y de la composición de la solución de H_2SO_4/HNO_3 . El rendimiento es mucho más alto en 200°C (100 .% en peso) y 300 °C (92.0 % en peso) que entre 400 y 900 °C. En este rango de temperatura el rendimiento varía entre 39.5 y 33.0 % en peso. El tratamiento de caucho residual con calor sólo es eficaz para remover la materia volátil del material al calentar en el rango de temperatura de 400-900 °C. Entre 400 y 900 °C el rendimiento disminuye normalmente con el aumento de la temperatura, aunque el efecto de la temperatura en la pérdida de masa no es muy significativo en este rango de temperatura. A 400°C, de hecho, ocurre mayor liberación de la materia volátil en el caucho residual.

En los tratamientos químicos del caucho residual, el rendimiento es bastante diferente según la composición de la solución ácida. Cuando solo se usa la solución de H_2SO_4 , el rendimiento es muy alto (99.0% en peso), considerando que con el resto de las soluciones ácidas el rendimiento es mucho más pequeño. En este caso baja a casi 60 % en peso. Según los resultados es claro que la presencia o ausencia de HNO_3 en la solución ácida es el factor determinante en relación con la pérdida de masa producida en el caucho residual.

Sin embargo, la magnitud del efecto no parece estar condicionada por la cantidad de HNO_3 en el medio de la reacción. De acuerdo con los resultados obtenidos con H_2SO_4 y HNO_3 es obvio que la acción de la oxidación de HNO_3 en la composición química del caucho residual es mucho más importante que la deshidratación debida al H_2SO_4 .

En el caso de los tratamientos combinados, el rendimiento es normalmente bastante más alto que para los tratamientos individuales. Por consiguiente, el contenido de materia orgánica se reduce grandemente en tal producto y esto debe restringir la acción a la solución de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$.

El alto rendimiento de los tratamientos con calor y químico es compatible con el hecho que una parte importante de los precursores de la materia volátil presente en el caucho residual probablemente se lixivió en el tratamiento del caucho residual con tal solución. Los resultados obtenidos en este tratamiento combinado son de importancia cuando evidencian que el H_2SO_4 y el HNO_3 no se encuentran como tal en el producto tratado químicamente, pues ambos ácidos se remueven por evaporación al calentar a temperaturas sobre sus puntos de ebullición. Esto también se encontró en investigaciones previas llevadas a cabo en el sistema de adsorción de carbón activado/ H_2SO_4 . Aunque el carbón activado es capaz de remover una cantidad grande de H_2SO_4 , la mayor parte de este ácido se pierde al calentar el carbón a temperaturas cercanas a su punto de ebullición. Por consiguiente, en el tratamiento del producto obtenido del caucho residual con la solución de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ los ácidos transformados en productos térmicamente estables o el exceso de ácido se remueve en el lavado subsecuente con agua destilada. De hecho, como es bien conocido, estos ácidos son solubles en el agua.

Knocke y Hemphill (1981) investigaron la cinética del proceso de adsorción de mercurio por residuos de caucho, especialmente en relación a los efectos de varios parámetros del proceso de remoción. Los parámetros investigados incluyeron concentración de mercurio en la solución, temperatura, concentración de iones H^+ , tamaño de partícula del caucho adsorbente y los efectos del azufre que porta el caucho en la adsorción de mercurio. También se considera el efecto de cada parámetro en la capacidad del equilibrio de adsorción.

A continuación se describen las consideraciones hechas y los hallazgos de estas investigaciones:

4. 1.2.2. Resultados de la Adsorción

a. Efecto de la concentración de mercurio en el proceso de adsorción [21]

En términos de la constante de velocidad, se encuentra que la velocidad de remoción de mercurio es rápida a bajas concentraciones del metal, y empieza a aproximarse a valores constantes cuando la concentración incrementa dentro del rango de mg/l.

Weber (1967) reportó que la relación entre la concentración del soluto y la velocidad de adsorción ayuda a describir el mecanismo de remoción que toma lugar. En casos de estricta adsorción superficial, la variación de la velocidad puede ser proporcional a la primera potencia de la concentración; sin embargo, cuando la difusión limita el proceso de adsorción, la relación entre la concentración y la velocidad de reacción no será lineal (Crack, 1956). Así, parece probable que la difusión en poro limita la velocidad global de adsorción de mercurio.

b. Efecto del tamaño de partícula del caucho sobre la adsorción de Mercurio

Los resultados experimentales derivados de las isothermas experimentales batch muestran que la velocidad y la capacidad de adsorción del caucho aumentan cuando el diámetro de partícula disminuye. Teóricamente, la velocidad y la magnitud de adsorción observada están relacionadas con el área superficial del adsorbente disponible. Suponiendo que las partículas adsorbentes son aproximadamente esféricas, puede verse que para una masa de adsorbente dada, el área superficial total es inversamente proporcional al diámetro característico de las partículas presentes. Así, si los sitios de adsorción superficial solo son utilizados para remoción de mercurio, la capacidad de adsorción debe ser proporcional al inverso del diámetro ($1/D_p$) para una masa de adsorbente dada. Sin embargo, se encuentra una relación lineal entre la capacidad de adsorción y $(1/D_p)^2$. Esta relación predice que los sitios de adsorción adicional están utilizándose directamente de otra manera que aquéllos en la superficie de partícula adsorbente.

Se sabe que la ruptura de partículas largas tiende a abrir diminutas grietas y canales en la superficie de la partícula, suministrando área superficial adicional, lo cual puede ser empleado en el proceso de adsorción. Un problema que desarrolla la adsorción dentro de estas grietas y canales superficiales es que la difusión a través de los poros puede ser la velocidad limitante del proceso de adsorción global. Crank (1956) estableció que la variación de la velocidad de remoción está relacionada al recíproco de una potencia alta del diámetro de partícula cuando la difusión considerada es la velocidad limitante.

c. Efecto de la temperatura en la adsorción de Mercurio

Los valores de la constante de velocidad observados se relacionan con la temperatura de la solución por la siguiente relación de Arrhenius:

$$K_T = k_{20}\theta^{(T-20)} \quad (14)$$

Donde:

- K_T = velocidad de adsorción a cualquier temperatura, h^{-1}
- K_{20} = velocidad de adsorción a 20°C, h^{-1}
- T = temperatura de la solución, °C
- θ = constante empírica (1049 para este caso)

Un examen del efecto de la temperatura sobre la velocidad a la cual el mercurio se adsorbe de la solución también permite una evaluación de la energía de activación para la reacción de adsorción. La temperatura de la solución y la velocidad de adsorción pueden relacionarse por la siguiente ecuación:

$$k = Z(e^{-E/RT}) \quad (15)$$

Donde:

- K = velocidad de adsorción, $time^{-1}$
- T = temperatura de la solución, K
- Z = Factor de frecuencia independiente de la temperatura
- R = Constante universal de los gases, 1.99cal/mol.K
- E = energía de activación para la reacción

Un examen del efecto de la temperatura sobre la velocidad de adsorción y la capacidad de equilibrio define el papel de la difusión como el paso limitante en la adsorción. Entonces, la adsorción es un proceso exotérmico, de esto se puede esperar que al aumentar la temperatura de la solución puede resultar la disminución en la capacidad de adsorción. Sin embargo, Weber (1967) estableció que, la difusión es un proceso endotérmico, la velocidad de adsorción aumenta cuando aumenta la temperatura de la solución cuando el transporte intraparticular (difusión en poro) es el paso limitante. Los resultados de este estudio sobre los efectos de la temperatura refuerzan la conclusión que la adsorción de mercurio sobre el caucho es controlada por la difusión a través del poro.

d. Efectos de la concentración de iones H^+ sobre la adsorción de Mercurio

Los resultados de la velocidad y capacidad de adsorción muestran que la concentración de iones H^+ tienen un papel definitivo en el proceso de la adsorción de mercurio. Se encuentra que la capacidad de adsorción del caucho varía con valores altos de remoción en el rango de pH entre 5.5 – 6.0.

Resultados similares se obtuvieron en estudios sobre la adsorción de mercurio en carbón activado. Thiem y cols. (1976) encontraron que la velocidad de remoción de mercurio aumenta cuando el pH disminuye de 9 a 7. Sin embargo, esto fue solo en el rango de pH considerado; así, no puede determinarse si la tendencia al aumento en la velocidad de remoción puede observarse cerca de pH 5.5 – 6.0. También, Humenick y Schoor (1974) encontraron que la capacidad de equilibrio para la adsorción de mercurio por carbón activado es grande a pH 4.0 más que a pH 10, este mismo comportamiento se observa en el caucho granular.

La máxima eficiencia de adsorción se encontró a pH 6.0, relacionada con la especie dominante de mercurio presente a valores de pH variante. En el rango de mejor eficiencia de adsorción la especie dominante de mercurio fue $Hg(OH)_{ac}$ cuando el pH fue bajo, varias especies de cloruro, especialmente $Hg(Cl_2)$ empiezan a dominar. La desaparición de especies hidroxil-mercurio es paralela a la disminución observada en la capacidad de adsorción. Este

mismo fenómeno lo observó Leckie (1974) cuando examinó la adsorción de mercurio sobre $\text{SiO}_2(s)$. Leckie relaciona el aumento de la adsorción a la dominancia de las especies hidroxil – mercurio en la solución. Este autor también reportó una disminución gradual en la adsorción de mercurio a pH alto, similar a lo observado en este estudio, sin embargo, no da una explicación clara para este fenómeno.

En resumen, el pH de la solución juega un papel importante determinando la eficiencia de la remoción por adsorción sobre caucho de neumático.

e. Efecto del azufre sobre la adsorción de Mercurio

Los compuestos de sulfuro precipitan rápida y eficientemente el mercurio en forma de HgS , el cual tiene baja solubilidad ($K_{sp} \approx 10^{-40}$ a 25°C). Considerando la adsorción de mercurio sobre caucho vulcanizado que contiene 1% de azufre (en peso), la baja solubilidad del HgS debe ser una ventaja adicional. El azufre se agrega a la formulación del caucho para suministrar mejor enlazamiento cruzado en el arreglo del elastómero del neumático.

Para determinar mejor el papel del azufre se hicieron estudios paralelos usando caucho de neumático y caucho libre de azufre. Los resultados muestran cantidades similares de remoción de mercurio en función del tiempo para ambos cauchos. Los resultados mejoran ligeramente con el caucho libre de azufre debido al hecho que partículas adsorbentes de caucho libre de azufre tienen ligeramente tamaño más pequeño que las partículas del caucho de neumático. Así, la adsorción adicional se debe estrictamente al área superficial adicional.

Los resultados de ésta comparación muestran claramente que el azufre no es esencial para el proceso de adsorción de Mercurio. Sin embargo, estos resultados no desprecian totalmente la habilidad del azufre para adsorber mercurio; esta reacción debe contribuir al proceso de adsorción global. Los resultados muestran que la reacción entre el mercurio y el azufre adsorbente no es el único mecanismo viable operante en el proceso de adsorción del caucho.

4.2 REMOCIÓN DE MERCURIO POR MEDIO DE INTERCAMBIO IÓNICO

La propiedad de Intercambio Iónico se ha observado en minerales silicatos cristalinos como arcillas, feldespatoïdes y zeolitas. Se considera una *propiedad intrínseca* de estos minerales pues es producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos. En el caso de las zeolitas esa sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ellas. Estos cationes son intercambiables de ahí la *propiedad intrínseca* de intercambio iónico que también es una manifestación de su naturaleza de estructura cristalina microporosa, pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso. En 1858 Eichorne fue el primero que evidenció la capacidad de las zeolitas de intercambiar sus constituyentes catiónicos.

4.2.1 MÉTODO 3: Intercambio Iónico Con Zeolitas

El comportamiento de intercambio iónico en las zeolitas depende de varios factores que determinan una mayor *selectividad* en las zeolitas a determinados cationes:

- ✓ Naturaleza de los cationes: tamaño, carga iónica, forma.
- ✓ Temperatura
- ✓ Concentración de los cationes en solución.
- ✓ Aniones asociados con los cationes en solución.
- ✓ Solvente - agua, solventes orgánicos
- ✓ Estructura de la zeolita - topología de la red, densidad de carga de la red.

La *capacidad de intercambio iónico, C.I.I.* de una zeolita es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa de zeolita. Esta capacidad esta directamente relacionada con la cantidad de Aluminio presente en la red zeolítica y depende

directamente de su composición química. Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La *capacidad de intercambio iónico teórica máxima*, es el número de equivalentes intercambiables por masa de la celda unitaria, la cual no siempre puede ser alcanzada debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles. De tal manera que el término C.I.I. ha ido evolucionando para ser utilizado como un término más efectivo e industrial.

Todas estas propiedades son atribuibles a zeolitas sintéticas y naturales. Desde el punto de vista del control ambiental mediante la eliminación de contaminantes, la gran mayoría de los autores coinciden en la superioridad de las zeolitas naturales atendiendo a:

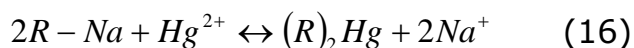
- ✓ Bajo costo de extracción y acondicionamiento para el intercambio,
- ✓ Disponibilidad de grandes volúmenes,
- ✓ Excelente estabilidad a los procesos químicos y térmicos que permite su reactivación y utilización en varios ciclos. [16]

4. 2. 1. 1. Características de las Zeolitas

Las zeolitas pueden ser sintéticas y naturales. Estas últimas se forman en una variedad de entornos geológicos, y son formadas de materiales precursores tales como ceniza volcánica, arcilla, feldspatos, sílice biogénica, y formas de cuarzo. Entre ellas, las más abundantes parecen ser la mordenita, clinoptilolita, heroinita, chabazita, phillipsita y analcita. [17]

Las zeolitas naturales son aluminosilicatos, cuya estructura fundamental es un tetraedro de 4 átomos de oxígeno que rodean un átomo de Silicio o Aluminio. Como el Al tiene una carga positiva menos que el Si, la estructura tiene una carga negativa neta por cada Al, la cual es balanceada por un catión intercambiable. La red de tetraedros formada por SiO_4 y AlO_4^- , forman un armazón cargado negativamente con cavidades y canales de dimensiones moleculares cuyas estructuras son bien conocidas. Los cationes que compensan la carga negativa del armazón (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) se localizan en sitios de las cavidades y canales, y son intercambiables

por otros cationes (Hg^{2+}). Este mineral posee un sistema de espacios huecos dentro de la red cristalina, unidos entre sí por canales de dimensiones definidos y absolutamente constantes, llamados poros. [27]



El mecanismo de adsorción de las zeolitas de tipo clinoptilolita es el intercambio iónico. Una variación extensa en la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas se reporta por la diferencia de varias estructuras en forma de jaula de las zeolitas, defectos naturales de las estructuras, iones adsorbidos y sus minerales asociados (Mondale y cols., 1995). Las imperfecciones en la estructura, una variedad de dimensiones, grado de hidratación, y la presencia de arcillas y otras partículas de limo puede conducir a diferencias en las propiedades entre zeolitas (Mondale y cols., 1995).

Los mecanismos de intercambio iónico son en esencia reacciones químicas de metástasis entre un electrolito insoluble con el que la solución se pone en contacto. Estas reacciones se parecen tanto a la adsorción que puede considerarse el intercambio iónico como un caso especial de adsorción. Como consecuencia de esto surge la llamada adsorción por intercambio iónico, que no es más que la adsorción acompañada por la disociación de los iones (mercurio) en la doble capa eléctrica que rodea las partículas.

Chojnacki y cols., 2004 [24] estudiaron la adsorción de mercurio sobre la zeolita de tipo clinoptilolita. Estos experimentos incluyeron el estudio del mecanismo de adsorción e intercambio iónico y el equilibrio de adsorción. Identificaron tres grupos de intercambio catiónico y las constantes de deprotonación ácida pKa.

La capacidad de adsorción de Mercurio de las zeolitas clinoptilolita reportada en la literatura es de 150.4 mg/g (Leppert, 1990).

a. Mecanismo de adsorción de la clinoptilolita [24]

En la literatura se encuentra una inconsistencia en la evaluación del área de la superficie de adsorción de las zeolitas. Algunos autores

reportan que estos materiales tienen cientos de m^2/g , mientras que otros reportan m^2/g . Esta inconsistencia puede asociarse con diferencias en las propiedades de las zeolitas, su origen y el método de estudio. En los experimentos con la clinoptilolita el área superficial de la zeolita se encontró inferior a $75 \text{ m}^2/\text{g}$, esto sugiere que el material tiene baja capacidad de adsorción o que el mecanismo dominante en la adsorción es diferente de la adsorción física.

Basándose en la naturaleza química de las zeolitas, se asume que el mecanismo dominante de adsorción es el intercambio iónico en el cual los cationes se enlazan a los grupos cargados negativamente en la superficie del adsorbente. Con titulación potenciométrica con ácido diluido, fue posible determinar las constantes de desprotonación (pK_a) y la concentración superficial de cada sitio capaz de intercambio catiónico, sin embargo, no fue posible la identificación de cada grupo. La literatura reporta que dependiendo del pH, la superficie de las zeolitas puede estar cargada, debido a la desprotonación de SiOH a grupos SiO^- mientras que los grupos AlOH son protonados como AlOH^{2+} acorde con el correspondiente cambio del equilibrio atmosférico (Parvulescu y cols., 1995).

En la figura 9 se muestra un ejemplo de curva de titulación de la zeolita. Se observan tres puntos de inflexión que corresponden a los grupos funcionales de intercambio catiónico. Los puntos de inflexión fueron determinados de la primera derivada (mínimo alcanzado) y la segunda derivada (cero alcanzado). Los parámetros del modelo (pK_a y concentración de cada grupo) fueron determinados con regresión no lineal. La capacidad total de intercambio iónico de la zeolita clinoptilolita fue 1.21 meq/g , dando la capacidad de adsorción teórica de iones Hg^{2+} de 121 mg/g . La capacidad de adsorción máxima depende fuertemente del pH, si el pH es inferior a 12 no todos los grupos son protonados. Por ejemplo, a pH 8.5 la capacidad de adsorción máxima para iones Hg^{2+} es 57.5 mg/g .

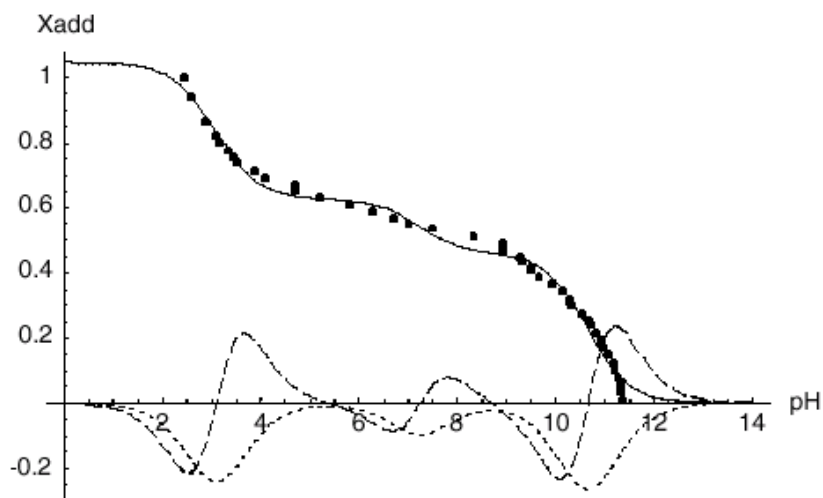


Figura 9: curva de titulación potenciométrica de la Zeolita

b. Cinética y estática de adsorción

Desde el punto de vista cinético, prácticamente todas las reacciones de intercambio se rigen por la difusión. A concentraciones bajas, domina la difusión a través de la capa que rodea las partículas; y a concentraciones altas domina la difusión en la propia partícula. Con respecto a los factores distintos de la fase en solución, el tamaño de las partículas y el grado de enlaces transversales del adsorbente son las variables más importantes desde el punto de vista cinético.

Puesto que el cambio de iones es controlado por fuerzas electrostáticas, el grado de adsorción de un ión dependerá de las cargas y los radios de los iones que son permutados.

El estudio cinético del proceso de adsorción con la clinoptilolita revela que la adsorción es de reacción reversible de primer orden (constantes de reacción $k_{\text{adsorción}} = 3.36 \text{ l/h}$, $k_{\text{desorción}} = 4.81 \text{ l/h}$), el equilibrio se alcanzó después de 15 min. El resultado de los estudios de equilibrio de la adsorción de mercurio en las zeolitas en el modelo solución diluida (pH 8.5) se muestra en la figura 10.

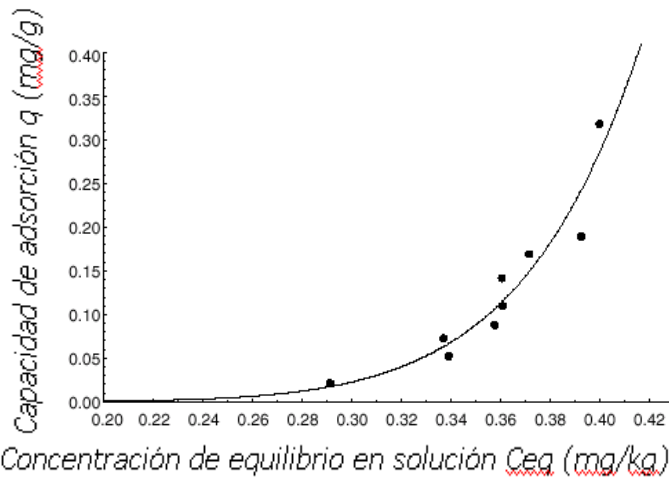


Figura 10: Isoterma de adsorción para Mercurio con Zeolita, modelada con la ecuación de Langmuir-Freundlich a 21°C

Basándose en los resultados experimentales (estudio de adsorción y titulación potenciométrica) se determinan los parámetros del modelo de Langmuir - Freundlich (ver sección 4.2.2.a) con regresión no lineal. Estos resultados muestran que la máxima capacidad de adsorción fue de 57.5 mg/g. La isoterma presentada describe solo el equilibrio de la concentración de metal y la capacidad de adsorción para el sistema diluido, si el efluente es tratado hasta contener bajos niveles de iones mercurio. La influencia de la concentración del adsorbente sobre la capacidad de adsorción se muestra en la figura 11.

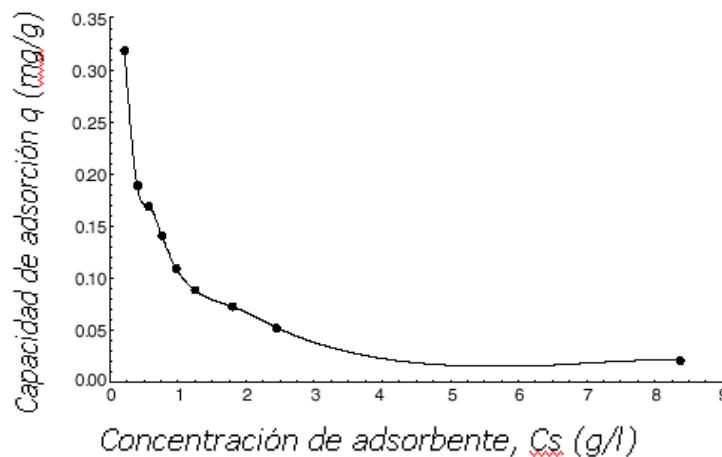


Figura 11: Capacidad de adsorción en función de la concentración de adsorbente

Basándose en los experimentos, se encuentra que la zeolita clinoptilolita puede usarse para enlazamiento de cationes en el proceso de intercambio iónico, el cual se identifica como el mecanismo dominante del proceso (al lado de la adsorción física). Debido al mecanismo, la adsorción de iones de metales pesados se encontró fuertemente dependiente del pH.

En conclusión la adsorción de mercurio sobre zeolitas es rápida, reversible y la reacción es de primer orden, alcanzando el equilibrio después de 15 min.

4.2.2 MÉTODO 4: Intercambio Iónico Con Resinas

Las resinas son polímeros orgánicos sintéticos obtenidos por una reacción de adición o condensación. Sus propiedades son insolubilidad en agua, resistencia eléctrica y acabado suave y duro.

Los intercambiadores quelantes reúnen las características de los intercambiadores iónicos convencionales y la selectividad de los reactivos orgánicos formadores de quelatos. Estos intercambiadores más ampliamente conocidos son los basados en matrices orgánicas poliméricas, cuya característica es manifestar durante su interacción con los iones en disolución, propiedades acomplejantes. [28]

Características de los grupos quelantes:

Los grupos quelantes deben reunir un conjunto de propiedades para poder ser utilizados como grupo funcional en una resina de intercambio iónico:

- Contener uno o más átomos de N,O,P,S,As capaces de actuar como donadores
- Ser capaces de, en fase resina, formar complejos estables con los metales y ser selectivos
- Tener suficiente estabilidad química para no sufrir alteración en los proceso de síntesis

- Poseer una estructura esférica adecuada para poder mantener la configuración en la formación del quelato una vez incorporado a la matriz
- Formar complejos metal – ligando de relación 1:1

Características de la resina quelante:

- Alta capacidad acomplejante
- Selectividad
- Deseable que sean monofuncionales
- Capacidad de intercambio elevada
- Adecuadas propiedades de hinchamiento y compresibilidad
- Suficiente estabilidad térmica, mecánica y resistencia química

Chiarle, Ratto y Rovatti (2000) [20] estudiaron el proceso de adsorción de Mercurio por resinas de intercambio iónico, determinaron la eficiencia de la adsorción, el efecto del pH y la cinética de adsorción en un reactor batch agitado mecánicamente bajo condiciones casi isotérmicas ($\pm 0.1^{\circ}\text{C}$). La resina utilizada fue Duolita GT – 73, una resina quelante macroreticular con grupos funcionales tiol (-SH). Esta resina alcanzó una eficiencia de adsorción de 30 – 40 % en peso y la eficiencia disminuye a medida que la concentración inicial de mercurio se incrementa. Según esto se puede concluir que la velocidad de difusión intraparticular puede ser la etapa que controla el proceso de adsorción. Para verificar esto se describió un modelo matemático simplificado, descrito para una resistencia difusional entre partículas sólidas y donde la relación de equilibrio entre la concentración de mercurio en el líquido y en el sólido se describe por la isoterma de Freundlich, despreciando la competencia con los iones H^{+} ; este modelo es muy efectivo en la predicción del cambio en la cinética de adsorción con la concentración inicial de Mercurio.

a. Eficiencia de adsorción y efecto del pH sobre la remoción de Mercurio [20]

Se observa que a bajo pH, la remoción de mercurio baja. Esto significa que la eficiencia de adsorción alcanza su máximo cuando el pH inicial es 7. Además, que el pH final de la solución disminuye a

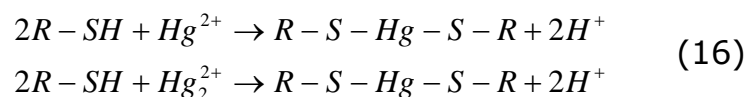
valores cercanos a 4 cuando el pH inicial es 7, y a valores alrededor de 3.5, cuando el pH inicial es 4.

En cada experimento: a pH inicial constante (4 o 7) el pH final depende de la concentración inicial de Hg^{2+} , c_0 . Al contrario, el pH permanece constante cuando el pH inicial fue 2. Esto se puede explicar en términos de intercambio catiónico entre Hg^{2+} y H^+ :

- ✓ pH permanece constante a pH=2 (exceso de protones)
- ✓ La remoción es baja cuando el pH es bajo (competencia)

Los valores de pH final son consistentes con un balance global de cargas positivas. Además, la concentración inicial de mercurio para medidas de equilibrio estuvieron siempre por debajo del límite de solubilidad (el cual está sobre 60 ppm - mg/l en agua libre de aire), pero incrementa por un factor de 700 en el caso de una solución acuosa con aire disuelto, y no se observó precipitación, lo cual implica que el mecanismo de remoción es solo adsorción - intercambio iónico.

Se debe considerar una descripción del equilibrio en un esquema de reacción tal como sigue (Ritter y Bibler, 1992):



Para verificar si el modelo cinético, en el cual la difusión intraparticular es el paso controlante, es efectivo describiendo el cambio de la cinética de adsorción con la concentración inicial de mercurio; como primer paso, se aplica una aproximación simplificada, la cual considera un modelo de equilibrio global despreciando la competencia entre los iones Hg^{2+} y H^+ . Debido a la última suposición, este modelo es solo una descripción parcial del sistema; sin embargo, los resultados del modelo cinético presentados son muy efectivos describiendo la cinética de adsorción para un pH inicial dado. En particular para el análisis de la cinética de adsorción se consideró el caso de pH inicial de 7.

La mayoría de los métodos usados en la representación de los datos de adsorción como función de las especies adsorbidas solo

aplica a isothermas de adsorción. Hay muchas formas de isothermas de adsorción y las más comúnmente usadas son los modelos de Langmuir y Freundlich:

$$q_e = q_s \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (17)$$
$$q_e = k_F \cdot c^{n_F}$$

Donde q_e es la cantidad de mercurio adsorbida en el equilibrio (mg/g), c_e la concentración de mercurio en el equilibrio (mg/l) y q_s y b son las constantes de Langmuir relativas a la capacidad de adsorción y la energía de adsorción; k_F y n_F son las constantes de Freundlich.

Los datos graficados muestran una clara meseta para las series de datos a diferente pH final, correspondiendo a la saturación de la resina, y solo el modelo de Langmuir es capaz de describir cualitativamente este efecto. Sin embargo, si ambos modelos, el de Langmuir y Freundlich desprecian la competencia del protón, el cual es un fenómeno fundamental del mecanismo de intercambio iónico; es inadecuado para una verdadera descripción termodinámica; por lo tanto, ambos modelos son simplemente correlaciones semiempíricas. Por otro lado, cuando se aplica el modelo simplificado de la cinética de adsorción, se observa que la conducta experimental de la cinética de adsorción se describe mejor por la aplicación del modelo de Freundlich. Esto significa que la curva de Freundlich describe mejor el comportamiento del sistema a bajas concentraciones de mercurio en el líquido, y por esto es más conveniente para el análisis cinético. Como consecuencia de esto se decide aplicar la isoterma de Freundlich en el modelo cinético, solamente en una base semiempírica, si esto permite una mejor curva de los datos experimentales de la cinética de adsorción.

Esto permite una evaluación interesante de la eficiencia de adsorción para baja concentración inicial de mercurio, con base en la isoterma de adsorción determinada. Un ejemplo interesante es el caso del agua con alto contenido de mercurio descargada de un primer tratamiento por precipitación química (por ejemplo con Al_2S_3). La concentración de mercurio en el efluente de tal tratamiento preliminar puede ser, en el mejor de los casos, 50 ppb.

Si se calcula el valor asintótico de c para una concentración inicial $c_0^{ext}=0.05\text{mg/l}$ (la cantidad inicial adsorbida q_0 es cero), resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones (balance de masa global y constante de equilibrio) para $m_{res}= 0.5\text{g/l}$:

$$\begin{aligned} c_{\infty} + m_{res}q_{\infty} &= c_0^{ext} \\ q_{\infty} &= k_F C_{\infty}^{nF} \end{aligned} \quad (18)$$

A pH inicial 7, se obtiene $c_{\infty}\approx 4*10^{-15}\text{mg/l}$ y $q_{\infty}\approx 0.1 \text{ mg/g}$. Esto significa que la eficiencia de la resina es muy alta incluso para una concentración inicial de mercurio muy baja. Por otro lado, si se observa que el tiempo de equilibrio es alto, tal nivel de purificación alto puede alcanzarse solo mucho después de un largo periodo de tiempo.

En conclusión, se pueden señalar los siguientes hechos:

- ✓ la eficiencia de adsorción es muy alta a concentraciones de mercurio muy bajas en el líquido y la medida de la capacidad de adsorción de esta resina es muy alta, alcanzando 30 – 40 % en peso a pH inicial de 7.
- ✓ La duración del equilibrio es muy larga (24 horas): el alto período de actividad es una propiedad muy interesante de esta resina.

b. Cinética del Intercambio Iónico

El sistema de intercambio iónico involucra los siguientes fenómenos propios del proceso cinético:

- ✓ Difusión en película
- ✓ Difusión dentro de la partícula o difusión intraparticular
- ✓ Velocidad de reacción

En muchos casos prácticos, la transferencia de masa es controlada por una combinación de resistencias y consecuentemente cada paso necesita ser considerado.

Para pruebas cinéticas, se empleó las soluciones de mercurio en agua desionizada a pH inicial 7.

Un cambio en la pendiente de la curva concentración de Hg contra el tiempo, a diferentes velocidades de agitación, puede indicar que la película líquida externa controla del proceso de adsorción. Al contrario, para la difusión intraparticular o tasa de control químico, se observó que la pendiente no cambia.

En los resultados experimentales se puede observar que la cinética de adsorción es muy alta (la tendencia es casi vertical) para todos los valores de concentración inicial y disminuye rápidamente con el tiempo, sobre todo cuando la concentración inicial de mercurio es alta.

La cinética inicial está principalmente relacionada con la resistencia de la transferencia de masa externa, esto significa que la difusión externa es muy rápida, también considera la prueba de velocidad, que la transferencia externa no es la tasa limitante de la remoción del metal.

Además, identificar el paso cinético limitante, entre la velocidad de reacción y la difusión intraparticular, es importante para notar que, la velocidad de adsorción cambia, por cambios en la concentración inicial y la tendencia a incrementar cuando la cantidad inicial de iones Hg^{2+} disminuye. Esto sugiere que el paso limitante de la cinética de adsorción está representado por el fenómeno de transporte entre las partículas sólidas. Para obtener una comprensión clara y que describa estos hechos, se desarrollo un modelo matemático.

c. Modelo difusional

En trabajos anteriores (Deshkar y cols., 1990; Orhan y Buyukgungor, 1993; Ho y cols., 1995), mostraron en sus experimentos que la cinética de adsorción cambia con la concentración inicial de mercurio en el líquido. En tales estudios, la descripción matemática del sistema fue guiada hacia la identificación de la constante de velocidad de la reacción de primer orden, graficando los datos experimentales de la magnitud de remoción contra el tiempo. Esta especie de descripción se justificó por las propiedades quelantes de las resinas, por la pequeña

dimensión de las partículas sólidas y por la hipótesis que no hay difusión presente entre las partículas, pero la reacción toma lugar en la superficie externa. Con esta aproximación se obtiene una descripción simple y rápida (la transferencia de masa dentro de las partículas no es considerada y no es necesario la integración de las ecuaciones diferenciales parciales). Sin embargo, si la cinética de adsorción cambia con la concentración inicial, tales constantes cinéticas deben ajustarse para describir este aspecto. Por lo tanto se hizo necesario introducir una relación semiempírica para la constante contra la concentración inicial (Ho y cols., 1995). Por otro lado, como usualmente se observa en todos los procesos de adsorción donde este se requiere dentro de las partículas, este hecho impide que algún fenómeno de difusión tome lugar dentro de las partículas, lo cual limita la tasa global de adsorción de mercurio, y también justifica el cambio observado en la cinética de adsorción con la concentración inicial de Mercurio.

El modelo consiste en un modelo de difusión local entre las partículas sólidas, el cual describe la transferencia de mercurio de la fase líquida a la fase sólida combinado con un balance de masa global, el cual permite determinar la concentración de mercurio en el líquido a cada paso de integración.

El modelo local incluye las siguientes hipótesis:

1. El sistema es isotérmico.
2. La cinética química no es la tasa de limitación de la remoción de mercurio; por lo tanto se asume que la reacción química es instantánea.
3. La relación de equilibrio está dada por la isoterma de Freundlich.
4. Como consecuencia del ítem 2, se supone el equilibrio local entre la concentración de mercurio en la fase líquida y la fase sólida.
5. Se desprecia la competencia de cationes y no se considera el efecto del pH: los datos de adsorción, son por lo tanto representados como una función de la especie adsorbida solamente.
6. Las partículas adsorbentes son cuerpos esféricos, su dimensión y porosidad son uniformes.

7. Se considera la resistencia a la difusión externa, como se describe más adelante, lo cual tiene algún efecto no despreciable al principio del proceso.
8. La disminución de masa del componente adsorbido en la fase líquida en los poros del adsorbente es despreciable.

Sujeto a estas suposiciones el comportamiento dinámico del sistema está descrito por las siguientes ecuaciones:

La ecuación de difusión entre las partículas sólidas:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{eff} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) - \rho \frac{\partial q}{\partial t} \quad (19)$$

Donde c es la concentración de mercurio en el líquido, mg/l, t es el tiempo, s, r es el radio de la partícula, cm^2 , ρ es la densidad de la resina, g/l, D_{eff} es la difusividad efectiva, cm^2/s .

Este comportamiento dinámico, desprecia la acumulación de mercurio en la fase líquida (hipótesis 8), queda:

$$\rho \frac{\partial q}{\partial t} = D_{eff} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (20)$$

Y el balance global en la fase líquida (hipótesis 6):

$$\frac{\partial c^{ext}}{\partial t} = -m_{res} \frac{d\bar{q}}{dt} \quad (21)$$

Donde

$$\bar{q} = \frac{1}{V} \int_V q dV \quad (22)$$

El equilibrio local impuesto para el modelo difusional entre las partículas está dado por la relación de Freundlich:

$$q = k_F c^{n_F} \quad (23)$$

La ecuación (19) queda, en forma dimensional:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{D_{eff} \cdot c_0^{ext}}{\rho \cdot q_{max} R^2} \cdot \frac{1}{z^2} \frac{\partial}{\partial z} \left(z^2 \frac{\partial y}{\partial z} \right) \quad (24)$$

Con la condición de frontera:

$$\left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_{z=1} = Sh \frac{D_M}{2D_{eff}} (y^{ext} - y_s) \quad (25)$$

Donde Sh es el número de Sherwood, D_M es la difusividad molecular de mercurio en el agua, cm^2/s , y y es la concentración de mercurio en el líquido definida como c/c_0^{ext} .

Navarro y cols. (1996), también aplicó un modelo similar con algunas suposiciones: la resistencia externa fue despreciada y la isoterma de Langmuir se linealiza si se opera a muy baja concentración de Mercurio.

d. Resultados del Modelo difusional

La disminución en la cinética cuando la concentración inicial aumenta se explica en términos del efecto conjunto de la difusión entre las partículas y la alta no linealidad de la reacción de equilibrio. En efecto, aplicando un modelo difusional o un modelo difusional equivalente con una isoterma lineal, se observa que la cinética no varía. Por esto la aplicación de este modelo es efectivo: lo cual significa que despreciar la velocidad de reacción en la cinética es una buena suposición. Por otro lado, la reacción (competencia de protones) no puede ser despreciada en la reacción de equilibrio.

Además se observaron adsorciones posteriores para un largo período antes de alcanzar la saturación, con valores extremadamente bajos de la concentración de mercurio residual en el agua. El tiempo característico se evalúa aplicando la siguiente ecuación:

$$tc = \left(\frac{D_{eff}}{\rho.H.R^2} \right)^{-1} \quad (26)$$

Donde:
$$H = \frac{q_{\infty}}{c_{\infty}} \quad (27)$$

Esto significa que, incluso si después de unas pocas horas, la cinética de adsorción llega a ser muy lenta, la capacidad de adsorción permanece muy alta, con la posibilidad de obtener, al menos al principio, agua extremadamente pura: el problema obviamente, es el alto tiempo de residencia.

Al principio del proceso, la cantidad de adsorción en equilibrio con la concentración del líquido es tan alta que es suficiente una estrecha capa de saturación del sólido para crear un alto flujo de mercurio hacia la partícula (por ejemplo, para remover una alta cantidad de mercurio de la fase líquida). Por lo tanto, en la región de baja difusividad (el sólido), la amplificación del flujo de masa debido al proceso de adsorción implica que una pequeña penetración en la capa es suficiente para que el proceso se lleve a cabo. En este caso incluso una pequeña resistencia externa llega a ser importante. Este comportamiento, es evidente muy al principio del proceso y puede no observarse durante los experimentos.

e. Discusión sobre el modelo

Para obtener un modelo confiable de predicción para el intercambio iónico en la adsorción de metales pesados, se ha tomado entre la descripción, un análisis profundo del fenómeno de transporte dentro de las partículas.

Al mismo tiempo, se han hecho algunas observaciones sobre la desviación residual entre el modelo y el experimento. Esto es principalmente atribuido a los siguientes hechos:

1. El modelo de equilibrio no considera el hecho que el intercambio iónico es un proceso químico y desprecia la competencia entre los iones H^+ y Hg^{2+} . Esta suposición se debe principalmente a que este estudio se interesa en

verificar la eficacia del modelo difusional dentro de las partículas para describir la cinética de adsorción. En consecuencia, la medida de la cinética se ha hecho a un solo valor de pH inicial de 7; entonces no se predice el efecto del pH con este modelo simplificado.

2. Describiendo el modelo de simulación de adsorción, el tiempo característico del proceso es muy largo. Esto también es una consecuencia importante para los datos de equilibrio. Se obtiene la ecuación 26 con la hipótesis que en la fase líquida puede haber difusión a través de todas las partículas. Sin embargo, se dispone de información no precisa sobre las propiedades geométricas de la resina, y el líquido puede difundirse solo en parte del volumen sólido. Si es así, esto puede conducir a tiempos característicos bajos y a alta consistencia de los datos de equilibrio.
3. Si la distribución del tamaño de partícula es externa, la suposición de uniformidad ocasiona un error en la predicción de la cinética junto con la incertidumbre sobre el radio "efectivo" representado en la masa completa de la resina (y el tiempo del proceso tiene una dependencia cuadrática del radio de partículas). Además, el radio efectivo probablemente varía con la concentración inicial.

Finalmente, permite usarse para señalar que la evaluación del orden del tiempo de difusión confirma que la cinética química no es el paso limitante.

También, se pueden deducir las propiedades geométricas de las partículas de los resultados y de las consideraciones hechas. Para justificar el cambio en la velocidad de adsorción con la concentración de mercurio, las partículas sólidas deben estar caracterizadas por el fenómeno de difusión, y por lo tanto, por un cierto grado de porosidad. Por otro lado, los grupos funcionales son añadidos después a la matriz polimérica de las partículas sólidas, el volumen completo de los sólidos no es necesariamente activo. Tal vez implicando tiempos característicos cortos para el proceso de adsorción.

Del análisis teórico y experimental de la adsorción de mercurio por medio de intercambio iónico con resinas se puede concluir que:

- ✓ La capacidad de adsorción de mercurio sobre esta resina es muy alta, con la posibilidad de obtener agua extremadamente pura.
- ✓ El grado de remoción es fuertemente dependiente del pH inicial de la solución: este disminuye cuando el pH aumenta. Además el pH disminuye con el tiempo durante la adsorción. Esto se debe al mecanismo de intercambio, por el cual los protones son transferidos en la solución.
- ✓ Los resultados experimentales muestran que la resistencia de la película externa no es el paso limitante: sin embargo su contribución no puede despreciarse en el modelo matemático, pues al principio del proceso, el alto flujo de masa entre las partículas implica un efecto no despreciable de la película externa.
- ✓ El cambio en la velocidad de adsorción con la concentración inicial de mercurio implica que el fenómeno de difusión debe tomar lugar dentro de las partículas.

CONCLUSIONES

- ✓ La contaminación con mercurio es un problema grave y de difícil solución, pues este metal que es altamente tóxico, no se puede descomponer en compuestos menos ofensivos y se bioacumula fácilmente en la cadena alimenticia. Los tratamientos aplicables logran la inmovilización del metal, trasladando la contaminación de un lugar a otro, pues al final de cada tratamiento se tiene el problema de los residuos contaminados.
- ✓ En Colombia son pocas las investigaciones sobre el tratamiento del agua contaminada con mercurio, generalmente se encuentran trabajos de grado a nivel de planta piloto utilizando precipitación química, en los cuales la remoción de mercurio es una consecuencia indirecta del tratamiento. Con respecto a su toxicidad y a su exposición ocupacional si se han hecho estudios y se están tomando medidas para evitar sus consecuencias toxicológicas en la población.
- ✓ Entre los tratamientos más efectivos y comúnmente utilizados para remover este metal de las aguas residuales están el intercambio iónico con zeolitas y resinas y la adsorción con carbón activado. El método de remoción con residuos de caucho de neumático ha sido poco investigado, pero se ha encontrado que, si se trata adecuadamente el caucho pueden lograrse eficiencias de remoción comparables con las obtenidas con el carbón activado. Lo cual es una ventaja, pues el caucho residual es económico y su utilización ayuda a solucionar en parte el problema de contaminación que también presentan estos residuos. Se ha demostrado que la capacidad de remoción de este material es competitivo con ciertas resinas de intercambio iónico, especialmente a bajas concentraciones de Mercurio.

RECOMENDACIONES

- ✓ Desarrollar a escala de laboratorio los métodos planteados con aguas residuales procedentes de rellenos sanitarios para analizar las eficiencias de estos tratamientos en la remoción de mercurio y de otros metales pesados presentes en estas aguas, analizando también los costos operativos, para evaluar su competitividad económica.
- ✓ Buscar alternativas para la disposición de los residuos de caucho después de la inmovilización del metal, pues si se disponen en rellenos sanitarios se vuelve a crear el problema en los lixiviados.

GLOSARIO

Adsorción: Unión de moléculas de un gas o un líquido a la superficie de otra sustancia (generalmente un sólido); estas moléculas forman una película o capa adherente que se mantiene unida por fuerzas electrostáticas, que son considerablemente más débiles que los enlaces químicos. El adsorbente más eficiente es aquel que tiene partículas sólidas más finas por la gran área superficial que entonces proporciona.

Albuminato: Mezcla de proteínas globulares solubles en agua que se encuentran en los tejidos y fluidos del cuerpo.

Amalgama: Aleación líquida o sólida, o mezcla de mercurio con otro componente, que usualmente es un metal pero puede ser un no metal.

Cisteína: $C_6H_{12}N_2O_4S_2$. Aminoácido no esencial. Se encuentra en la orina, también es constituyente del pelo (8% aprox.).

Cobalamina: Compuesto orgánico de Cobalto, también llamado vitamina B_{12} . Es un factor metabólico esencial, afecta la formación de ácidos nucleicos y la interconversión de grasas y carbohidratos por su actividad acomplejante.

Complejo: Compuesto de coordinación cargado o neutro que está formado por unión de un ión de un metal de transición con otra molécula o ión por medio de un enlace covalente en el cual los dos electrones compartidos son cedidos por el mismo átomo.

Desorción: Fenómeno opuesto a la adsorción.

Intercambio iónico: Sustitución de un ión positivo o negativo por otro de la misma carga cuando la solución que contiene iones se pasa por una red molecular que tiene grupos ácidos o básicos fácilmente ionizables.

Ligando: grupo molecular o iónico, al que el ión metálico del compuesto de coordinación se encuentra unido. Los ligandos tienen pares de electrones disponibles para donar al ión metálico

Metionina: Acido α - amino - γ - metil - mercapto butírico, $C_5H_{11}O_2N_5$. Es uno de los 2 aminoácidos sulfurados que se conocen; existe en pequeñas cantidades entre los productos de hidrólisis de las proteínas.

Negro de Humo: Variedad de carbón que se obtiene al quemar un gas natural con una cantidad limitada de aire, de modo que produzca la misma cantidad de humo. Es una de las variedades más puras de carbón amorfo, pues contiene un 98.6 % de carbono y 1.4 % de hidrógeno.

Precursor: Compuesto orgánico que existe naturalmente en plantas y animales el cual es comparativamente inactivo hasta que se somete a un estímulo externo; cuando esto ocurre, el compuesto asume una forma activa que tiene una función definida.

Quelato: Compuesto orgánico de coordinación (complejo) en el que el ión metálico está enlazado a átomos no metálicos, para formar un anillo heterocíclico que tiene enlaces covalentes coordinados.

Quimiosorción: Fenómeno relacionado con la adsorción en el que los átomos o las moléculas de las sustancias reaccionantes se pegan sobre los átomos de la superficie de un catalizador por fuerzas electrostáticas que tienen la misma resistencia de los enlaces químicos. La quimiosorción difiere de la adsorción física principalmente en la resistencia del enlace, que es mucho menor en la adsorción que en la quimiosorción.

Resinas: Polímeros orgánicos sintéticos obtenidos por una reacción de adición o condensación. Sus propiedades son insolubilidad en agua, resistencia eléctrica y acabado suave y duro.

Zeolitas: Arcillas - aluminosilicatos que tienen propiedades cambiadoras de iones y exhiben el comportamiento de cribas (filtros) moleculares.

BIBLIOGRAFÍA

[1] PROGRAMA DE LAS NACIONES UNIDAS PARA EL MEDIO AMBIENTE. **Evaluación mundial sobre el Mercurio**. PNUMA Productos Químicos. Ginebra, Suiza. 2002

[2] PICAZO SANCHEZ J.E.,. FERNANDEZ VOZMEDIANO J.M. PERFECCIONAMIENTO Y PUESTA AL DIA, EN DERMATOLOGIA **Aspectos químicos de los mercuriales**. España. 767 - 776

[3] PICAZO SANCHEZ J.E.,. FERNANDEZ VOZMEDIANO J.M. PERFECCIONAMIENTO Y PUESTA AL DIA, EN DERMATOLOGÍA **Fuentes Naturales y Antropogénicas del Mercurio**. España. 767 - 776.

[4] DOADRIO. VILLAR A. L. **Ecotoxicología y acción toxicológica del Mercurio**. Académico de Número de la Real Academia Nacional de Farmacia. 1995, 25p

[6] MENDIOROZ S. **Mercurio**. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC. Cantoblanco, Madrid. 2001

[7] MAYASA Minas de Almadén. **Documento informativo para la Evaluación Mundial del Mercurio**. Almadén, España, 1994

[8] O.P.S., O.M.S.. **Criterios de Salud ambiental 1. Mercurio**. Las organizaciones, Washington, D.C., 1971. 148 p.

[9] www.tudiscovery.com/water/feature9.shtml

[10] SEPÚLVEDA GALLEGO L.E., AGUDELO GALLEGO L.M., ARENGAS CASTILLA A. **El Mercurio, sus implicaciones en la salud y en el ambiente**. En: Revista Luna Azúl, vol. 3 N° 4 , Universidad de Caldas. Manizales, 1997

[11] SUBSECRETARIA DE RECURSOS HÍDRICOS DE ARGENTINA. **Desarrollos de niveles guía nacionales de calidad de agua**

ambiente correspondientes a Mercurio. Buenos Aires, Argentina, 2004. 23 p

[12] MENDOZA A.H., GIRALDO E., RODRÍGUEZ A. **Evaluación de la metilación del Mercurio en los sedimentos de la bahía de Cartagena.** En: Memos de Investigación N° 398. Universidad de los Andes. Bogotá, 1997

[13] LEYVA RAMOS R., LUSZCZEWSKI KUDRA A. **El Mercurio en el Medio ambiente.** En: Ingeniería Química N° 344. Barcelona, Madrid, 1998.

[14] FAGERSTRON T. AND JERNELOV A. **Some aspects of the Quantitative Ecology of Mercury.** En: Water Research vol 6 N° 10. Londres, Gran Bretaña, 1972.

[15] GAVIS J. AND FERGUSON J.F. **The cycling of Mercury through the environment.** En: Water Research vol 6 N°9. Londres, Gran Bretaña, 1972.

[16] ARRIAGADA R., GARCIA R. Y CID R. **Retención de Cromo y Mercurio con Zeolitas Naturales y Sintéticas.** En: Actualidad Dermatológica – Monografías B1 – 213

[17] RODRIGUEZ FUENTES G.R. Y RODRIGUEZ IZNAGA I. **Eliminación de metales tóxicos mediante Zeolitas Naturales.** En: Actualidad Dermatológica – Monografías B1 – 225

[18] COTORUELO MINGUEZ L.M. Y MARQUEZ GUTIERREZ M.D. **Tratamiento de Aguas por Adsorción (I y II).** En: Ingeniería Química. Madrid, España, 1998.

[19] GOMEZ V., MACIAS A., ESPINOSA A. y VALENZUELA C. **Adsorption of Mercury, Cadmium and Lead from aqueous solution on Heat treated and sulphurized Activated Carbon.** En: Water Research vol 32 N°1. Londres, Gran Bretaña. 1998.

[20] CHIARLE S., RATTO M. y ROVATTI M. **Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption.** En: Water Research vol 34 N° 11. Londres, Gran Bretaña. 2000.

[21] KNOCKE W.R. y HEMPHILL L.H. **Mercury (II) sorption by waste rubber.** En: Water Research vol 15 N° 2. Londres, Gran Bretaña. 1981.

[22] MANCHÓN E., MACÍAS A., NADAL A., FERNÁNDEZ C. y GÓMEZ V. **Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyre wastes.** En: Microporous and Mesoporous Materials N° 67 (2004), págs 35-41.

[23] KARTHIKEYAN J. y CHAUDHURI M. **Enhancement of Mercury (II) sorption from water by coal through chemical pretreatment.** En: Water Research vol 20 N° 4 (1986) págs 449 – 452.

[24] CHOJNACKI A., CHOJNACKA K, HOFFMAN J. y GÓRECKI H. **The application of Natural zeolites for Mercury removal: from laboratory tests to industrial scale.** En: Minerals Engineering 17. Londres, Gran Bretaña. 2004. pags 933 – 937

[25] ANOOP K. y ANIRUDHAN T. **Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor – alkali industry effluent by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse pith: kinetics and equilibrium studies.** En: Journal of Hazardous Materials 92 pags 161 – 183

[26] G.VALENCIA. **El uso del carbón activado en el tratamiento de las aguas residuales.** En: Acodal N° 106 – 109

[27] NAVARRO V.Y. **Zeolitas Naturales en la eliminación del plomo de aguas residuales.** En: Ingeniería Química V 33 N° 375. Madrid, España, 2001.

[28] CORDEIRO C., GONZALEZ M. y ROSAS J. **Resinas quelantes en química analítica.** En: Anales de Química V 89 N° 2. Madrid, España, 1993.