

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA**



**“Evaluación de los niveles de mercurio total y mercurio orgánico en
muestras de suelos procedentes de Instituciones Educativas del
pueblo “El Callao”, Estado Bolívar, Venezuela.”**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por la Br. Karla Lima, para optar al
título de Licenciado en Química.

Caracas, Julio 2010

ACTA

Yo, Profesor MIGUEL MURILLO, Investigador del Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Profesor ANDRÉS ESCALONA, Investigador del Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“Evaluación de los niveles de mercurio total y mercurio orgánico en muestras de suelos procedentes de Instituciones Educativas del pueblo “El Callao”, Estado Bolívar, Venezuela.”

Que presenta la Br. Karla Lima, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2009 y 2010, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Julio 2010

Dr. Miguel Murillo

Dr. Andrés Escalona

RESUMEN

El presente trabajo de investigación, tuvo como finalidad evaluar los niveles de mercurio total y mercurio orgánico en los suelos de las Instituciones Educativas ubicadas en el pueblo El Callao. La técnica empleada fue la espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS), que posee una alta sensibilidad para el estudio de mercurio. Entre los meses de Febrero y Marzo del año 2010, se recogieron un total de 43 muestras, a una profundidad de 15 cm aproximadamente.

Para la determinación de mercurio total se empleó una solución de agua regia y posteriormente se le agregó permanganato de potasio y peróxido de hidrógeno para garantizar que todas las especies de mercurio estuvieran bajo la forma de ión mercúrico (Hg^{2+}). Una vez medidas en el equipo, las concentraciones obtenidas estuvieron en un rango de (77 – 740) $\mu\text{g Hg / Kg}$ suelo seco, las cuales superan los valores máximos permitidos por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), (70 – 300) $\mu\text{g Hg / Kg}$ suelo. Por otro lado, se extrajo mercurio inorgánico empleando una solución de sulfato de cobre (II) y bromuro de potasio y al medirlas en el equipo se obtuvo concentraciones entre (52 – 555) $\mu\text{g Hg / Kg}$ suelo.

Por diferencia entre el mercurio total e inorgánico, se obtuvieron las concentraciones del mercurio orgánico, en un rango de (20 – 255) $\mu\text{g Hg / Kg}$ suelo. Estos valores fueron bajos quizás por la poca humedad de los suelos y la baja

presencia de bacterias anaeróbicas, las cuales son las responsables de la formación del enlace mercurio – carbono.

Se concluye que las altas concentraciones de mercurio en los suelos de las escuelas fueron quizás debido a la presencia de molinos y minas en sus alrededores y a la existencia de mayores especies de azufre, materia orgánica y arcillas, que conforman la capa superficial de los suelos y que retienen las especies de mercurio.

ACTA

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Evaluación de los niveles de mercurio total y mercurio orgánico en muestras de suelos procedentes de Instituciones Educativas del pueblo "El Callao", Estado Bolívar, Venezuela." Presentado por la Br. Karla Lima, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna casa de Estudio para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Miguel Murillo

Dr. Andrés Escalona

Dra. Rosa Amaro

Dr. Gustavo Pérez

AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecer a Dios por darme cada día de vida, salud y por permitirme llegar a esta etapa de mis estudios. A mi madre por apoyarme siempre, por su cariño, amor, consejos e inculcarme que puedo lograr mis metas, te quiero mucho.

A mis amigos (Claudia, Irelui, Maribel, Virginia, Manuel, Debbie) por estar presentes en los buenos y estresantes momentos que hemos pasado juntos en el transcurso de la carrera.

A la profesora Nereida Carrión por darme la oportunidad de trabajar con usted en esta investigación. A los profesores Miguel Murillo y Andrés Escalona por ser mis excelentes tutores y guiarme en la realización del presente trabajo. Al personal que constituye el Centro de Química Analítica por su colaboración y orientación, en especial al profesor Gustavo Pérez por sus sabios consejos y bendiciones.

Finalmente, gracias a todas aquellas personas que de una u otra manera me apoyaron y me mostraron sus buenos deseos.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
Historia del mercurio.....	1
Propiedades físicas del mercurio.....	3
Especies del mercurio.....	4
Fuentes del mercurio.....	7
A.- Fuentes Naturales.....	7
B.- Fuentes Antropogénicas.....	9
• Industria minera.....	10
• Industria del cloro.....	11
• Industria del papel.....	11
• Industria eléctrica y pintura.....	12
• Otras fuentes.....	13
Ciclo del mercurio.....	13
Contaminación del mercurio en el ambiente.....	18
Efectos del mercurio en el ambiente.....	22
• Acumulación de mercurio.....	24
• Bioacumulación y biomagnificación.....	24
Toxicología del mercurio.....	24
• Metilmercurio.....	25
• Mercurio elemental y compuestos inorgánicos.....	25
Uso del mercurio.....	26
Minería a nivel mundial.....	27
Minería en Venezuela.....	28
Suelos en Venezuela.....	30
Descripción de “El Callao”.....	36
Técnicas de análisis para la determinación de mercurio.....	39
• Espectrometría de absorción atómica con vapor frío.....	40
ANTECEDENTES	45
OBJETIVOS	58

• General.....	58
• Específicos.....	58
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	60
I.- Recolección de muestras.....	60
II.- Determinación de mercurio total por CV-AFS.....	66
• Método 1631 EPA.....	66
• Método de suelos y lodos.....	67
III.- Determinación de mercurio inorgánico por CV-AFS.....	68
IV.- Características del equipo.....	69
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	72
• MERCURIO TOTAL.....	72
I.- Optimización del método de digestión.....	72
II.- Curva de calibración.....	74
III.- Figuras de mérito.....	75
IV.- Validación del método.....	75
V.- Aplicación del método optimizado para el análisis de muestras reales...	76
• MERCURIO INORGÁNICO.....	81
I.- Curva de calibración.....	81
II.- Validación del método de extracción del mercurio inorgánico.....	82
III.- Concentración en las muestras.....	83
• MERCURIO ORGÁNICO.....	87
CONCLUSIONES.....	92
RECOMENDACIONES.....	93
BIBLIOGRAFÍA.....	94
ANEXOS.....	99

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Aplicación de mercurio en diferentes épocas.....	1
Tabla 2.- Propiedades físicas del mercurio elemental.....	3
Tabla 3.- Concentración de Hg en diferentes tipos de materiales de la corteza terrestre.....	5
Tabla 4.- Concentraciones máximas permisibles de mercurio a nivel mundial.....	22
Tabla 5.- Concentración máxima de mercurio permitida en los suelos de diferentes países.....	46
Tabla 6.- Diferentes solventes usados para la determinación de mercurio total en suelos y sedimentos.....	55
Tabla 7.-Determinación de especies de mercurio en suelos y sedimentos (extracción simple).....	55
Tabla 8.- Condiciones instrumentales.....	71
Tabla 9.- Concentración promedio de mercurio en muestras de suelo tratadas por los métodos: 1631 EPA y Zagal y Sadzawka.....	72
Tabla 10.- Prueba de significancia de los métodos de digestión para determinar mercurio total.....	73
Tabla 11.- Patrones y su señal a partir de los cuales se construyó la curva de calibración.....	74
Tabla 12.- Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ).....	75
Tabla 13.- Porcentaje de recuperación.....	76
Tabla 14.- Concentración promedio de mercurio total en muestras de suelos.....	76
Tabla 15.- Concentración de mercurio total en las escuelas.....	79
Tabla 16.- Patrones y su señal a partir de los cuales se construyó la curva de calibración.....	82
Tabla 17.- Porcentaje de recuperación para mercurio inorgánico.....	83
Tabla 18.- Concentración de mercurio inorgánico en muestras de suelos.....	83
Tabla 19.- Concentración de mercurio inorgánico en los colegios.....	86
Tabla 20.- Concentración de mercurio orgánico en las muestras.....	87
Tabla 21.- Concentración de mercurio total, inorgánico y orgánico por escuela.....	89

Tabla 22.- Porcentaje de mercurio inorgánico y orgánico por escuela.....	90
Tabla I.- Señal obtenida de mercurio total en las muestras de suelos, empleando la espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS).....	102
Tabla II.- Señal obtenida de mercurio inorgánico en las muestras de suelos, empleando la espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS).....	105

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Representación del ciclo del mercurio.....	15
Figura 2.- Proceso de formación de los suelos.....	31
Figura 3.- Características de los horizontes y componentes de los suelos.....	32
Figura 4.- Diagrama esquemático del equipo de vapor frío.....	42
Figura 5.- Esquema óptico del equipo de fluorescencia atómica con vapor frío.....	43
Figura 6.- Diagrama de la U.E.N. “Nicolás Farreras”.....	60
Figura 7.- Diagrama de la U.E.N. “La Ramona”.....	61
Figura 8.- Diagrama de la U.E.N. “El Caratal”.....	61
Figura 9.- Diagrama de la U.E.N. “José Solano”.....	62
Figura 10.- Diagrama de la U.E.N. “San Pedro y San Pablo”.....	62
Figura 11.- Diagrama de la U.E.N. “Nacupay”.....	63
Figura 12.- Diagrama de la U.E.N. “José Agosto Méndez”.....	63
Figura 13.- Diagrama de la U.E.N. “123 El Perú”.....	64
Figura 14.- Diagrama de la U.E.N. “El Chocó”.....	64
Figura 15.- Diagrama de la U.E.B. “Alfredo Machado”.....	65
Figura 16.- Espectrómetro de fluorescencia atómica con vapor frío.....	70

INDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1.- Curva de calibración para mercurio total.....	74
Gráfico 2.- Concentración de mercurio total en muestras individuales.....	77
Gráfico 3.- Dispersión según muestra.....	78
Gráfico 4.- Caja y Bigotes.....	79
Gráfico 5.- Concentración de mercurio total por colegio.....	80
Gráfico 6.- Curva de calibración para mercurio inorgánico.....	82
Gráfico 7.- Concentración de mercurio inorgánico en las muestras.....	84
Gráfico 8.- Dispersión según muestra.....	85
Gráfico 9.- Caja y Bigotes.....	85
Gráfico 10.- Concentración de mercurio inorgánico por colegios.....	86
Gráfico 11.- Concentración de mercurio orgánico en las muestras.....	88
Gráfico 12.- Especies de mercurio por colegios.....	90

INTODUCCIÓN

Historia del mercurio

El mercurio (Hg), cuyo nombre proviene del latín *hydrargyros*, que significa “agua plateada”, es el único metal líquido a temperatura ambiente que ha sido utilizado desde tiempos remotos, junto con una de sus principales especies, el cinabrio (HgS). En el desarrollo de las primeras culturas, pueblos como China, Egipto y Asiria, ya conocían la existencia del cinabrio y su aplicación como pintura en forma de bermellón (polvo de cinabrio), como se muestra en la tabla 1.^[1]

Tabla 1.- Aplicaciones del mercurio en diferentes épocas. ^[1]

Países	Año	Uso
China	1200 a.C.	Extracción de las minas de Kwichan
Fenicios	700 a.C.	Extracción y purificación del oro
India	–	Propiedades afrodisíacas
Incas	–	(Ilampi) Pintura
Egipto	1600 – 1500 a.C.	Pintura (presencia de vasijas funerarias)
Grecia y Roma	–	Pintura y medicina (Hipócrates lo usaba como unguento)

La Alquimia es una rama de la filosofía natural que nació en el oriente helenístico hacia el siglo I de nuestra era, con el objetivo primordial de hallar el proceso natural que permitiera transformar los metales en oro. Durante la Edad Media, época en la cual la Alquimia floreció, el mercurio tuvo una singular

trascendencia. En general, la dualidad mercurio – azufre como principio formativo de los metales fue aceptada por los alquimistas árabes y posteriormente medievales.^[1]

De ese modo, durante más de veinte siglos, el mercurio había sido conocido y utilizado por diversas culturas a lo largo de todo el mundo. Sin embargo, su consumo, hasta finales del siglo XV había sido escaso y casi exclusivamente como bermellón para la fabricación de pinturas, así como en la medicina. Quien dio el primer impulso para el gran consumo de mercurio fue el sevillano Bartolomé Medina, quien propuso, en 1557, el método del Beneficio del Patio para la amalgama en frío de los minerales de plata. A partir de ese momento las aplicaciones del mercurio empezaron a multiplicarse. Así Paracelso, en el siglo XVI, introdujo su empleo en el tratamiento de la sífilis; Toricelli, en 1643, lo utilizó en su barómetro; en 1720, Fahrenheit, en su termómetro; en el siglo XVIII Lavoiser lo identificó por primera vez como elemento durante sus investigaciones sobre la composición del aire ^[4]; y Priestley, a quien sirvió de fundamentos a finales del siglo XVIII para el análisis de gases.^[1]

La continua investigación de las propiedades físicas y químicas del mercurio y sus derivados, trajo consigo la diversificación de sus usos industriales después de 1900, particularmente en la industria eléctrica, en donde la invención de la pila de mercurio, en 1944, causó inmediatamente un profundo y continuo aumento en el consumo de dicho elemento.^[4]

A través de los años el uso de productos a base de mercurio ha ido disminuyendo poco a poco. En el pasado, el cloruro mercurioso fue ampliamente usado en productos medicinales como laxantes, antiparasitarios y polvos dentales, actualmente han sido reemplazados por agentes más seguros para la salud. El metilmercurio y el etilmercurio fueron usados como fungicidas hasta la década de los setenta. Asimismo, el fenilmercurio fue usado como agente fungicida en pinturas pero fue prohibido a partir de 1991 debido a la liberación de vapores tóxicos. ^[15]

Propiedades físicas del mercurio

El mercurio, cuyo número atómico en la tabla periódica es 80, pertenece al grupo de los metales de transición, y algunas de sus propiedades se muestran en la tabla 2. ^[2]

Tabla 2.- Propiedades físicas del mercurio elemental (Hg). ^[2]

Peso atómico	200,59 g/mol
Punto de ebullición	356,72 °C
Punto de fusión	-38,87 °C
Densidad (25°C)	13,534 g/mL
Calor de vaporización (25°C)	14,652 Kcal/mol

Posee una solubilidad en agua de 0,28 μ moles/L a 25°C, es soluble en ácido nítrico e insoluble en ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido iohídrico y ácido

sulfúrico (frío). Tiene una presión de vapor de 2×10^{-3} mmHg a 25°C (o 0,16 Pa), viscosidad de 15,5 milipoise y capacidad calorífica de 6,687 cal/mol a 25°C.^[2]

Dos características como volatilidad y biotransformación, hacen del mercurio un elemento tóxico para el medio ambiente. Su volatilidad explica la alta concentración atmosférica, 20 a 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en áreas con contenidos altos en suelos (10ppm) comparado con las concentraciones atmosféricas normales de 5 ng/m^3 .^[2]

Especies del mercurio

El mercurio se genera de manera natural en el medio ambiente y se da en una gran variedad de formas, ya sea en forma metálica, de vapor o gas, combinado con otros elementos (como cloro, azufre y oxígeno) para formar sales inorgánicas o bien formando compuestos orgánicos (como metilmercurio o fenilmercurio). Al igual que el plomo y el cadmio, es un elemento constitutivo de la tierra, un metal pesado. Ocupa el lugar 67 en cantidad entre los elementos de la corteza terrestre y se encuentra en una abundancia de 0,5 ppm^[4]. Se presenta en pequeñas concentraciones en todo tipo de rocas (ígneas, sedimentarias y metamórficas), y diferentes tipos de materiales de la corteza, como se indica en la Tabla 3.^[10]

Tabla 3: Concentraciones de Hg en diferentes tipos de materiales de la corteza terrestre. ^[10]

Material	Concentración media ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	Rango ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)
Rocas ígneas	-	5 - 250
Calizas	40	40 – 220
Areniscas	55	<10 – 300
Esquistos	-	5 – 3250
Suelos	70	20 - 150

En su forma pura (Hg^0) se le conoce como mercurio elemental o metálico, y rara vez se le encuentra en dicha forma, como metal líquido; es más común en compuestos y sales inorgánicas. Puede enlazarse con otros compuestos ya que presenta dos estados de oxidación, el **ión mercurioso**: Hg_2^{+2} y el **ión mercúrico**: Hg^{2+} . A partir de este último, se pueden formar tanto compuestos orgánicos como inorgánicos. ^[3]

El mercurio elemental es un metal blando plateado brillante, en estado líquido a temperatura ambiente, que normalmente se utiliza en termómetros y en algunos interruptores eléctricos. A temperatura ambiente, y si no está encapsulado, se evapora parcialmente, formando vapores de mercurio, los cuales son incoloros e inodoros. Cuanto más alta sea la temperatura, más vapores emanarán del mercurio metálico. Algunas personas que han inhalado vapores de mercurio indican haber percibido un sabor metálico en la boca. ^[3]

Algunos de los compuestos inorgánicos de mercurio son sulfuro de mercurio o cinabrio (HgS), óxido de mercurio (HgO), cloruro de mercurio (HgCl_2), cianato de mercurio ($\text{Hg}(\text{CN})_2$) e hidróxido de mercurio ($\text{Hg}(\text{OH})_2$). A estos compuestos se les conoce como sales de mercurio, en donde la mayoría son polvos o cristales blancos, excepto el sulfuro, que es de color rojo y se vuelve negro con la exposición a la luz. Algunas sales (como HgCl_2) son lo bastante volátiles para existir como gas atmosférico. Sin embargo, la solubilidad en agua y reactividad química de estos gases inorgánicos (divalentes) de mercurio hacen que su deposición en la atmósfera sea más rápida que la del mercurio elemental. Esto significa que la vida atmosférica de los gases de mercurio divalentes es mucho más corta que la del gas de mercurio elemental. ^[3]

Cuando el mercurio se combina con carbono se forman compuestos conocidos como compuestos orgánicos de mercurio u organomercuriales, pero el más conocido de todos es el metilmercurio. Al igual que los compuestos inorgánicos, el metilmercurio y el fenilmercurio existen como sales. Cuando son puros, casi todos los tipos de metilmercurio y fenilmercurio son sólidos blancos y cristalinos. En cambio, el dimetilmercurio es un líquido incoloro. ^[3]

El enlace carbono - mercurio es químicamente estable y no se rompe en presencia de agua ni ácidos débiles o bases. La estabilidad no se debe a la fuerza del enlace carbono - mercurio sino a la poca afinidad del mercurio por el oxígeno. ^[4]

Fuentes del mercurio

El mercurio puede ser emitido al ambiente de dos formas distintas: natural o antropogénica.^[2]

A.- Fuente Natural

El mercurio natural proviene de la desgasificación de la corteza terrestre a través de los gases volcánicos que alcanzan niveles de 25.000 y 125.000 toneladas anuales, así como por la evaporación de los océanos. Existen grandes yacimientos de mercurio en zonas de actividad volcánica como son el Cinturón de Fuego en el Pacífico, la Cordillera del Pacífico Oriental, El Aro Mediterráneo, el Himalaya y la Cordillera Mesoatlántica.^[4]

El mercurio se está emitiendo de manera permanente desde regiones profundas de la corteza de La Tierra y alcanza la superficie a través de fracturas y fallas en las rocas suprayacentes. Aparece naturalmente en suelos y se considera que la mayor fuente de mercurio en ellos es el depósito atmosférico. La retención de las especies de mercurio ocurre principalmente por la absorción del metal por parte de la materia orgánica, óxidos de manganeso y hierro y minerales de arcillas en los suelos.^[2]

Se considera que las emisiones volcánicas terrestres son la fuente natural principal de Hg. Se estima, que los flujos de mercurio volcánico son de 800 ton/año para los volcanes activos y 30 ton/año para el desgaseado pasivo de los volcanes. Las emisiones de Hg globales para fuentes geotermales es de 60 ton/año.^[2]

Algunas propiedades cuyos gradientes influyen en la transferencia de mercurio a través de los límites aire – superficie son la **Temperatura, Presión y Humedad** (los suelos emiten más Hg en estado húmedo). Además, cualquier condición que favorezca la conversión de Hg (II) oxidados a especies de mercurio volátiles: luz solar y actividad bacteriana, incrementan los flujos de Hg a la atmósfera. También, los procesos que aceleran el transporte a través de la capa límite (viento, turbulencias, olas) incrementan el flujo de mercurio.^[2]

Casi toda la información referente a las tendencias históricas en las concentraciones de mercurio atmosférico o depósito, se han inferido indirectamente de los análisis de suelos, turberas y sedimentos lacustres. Estos datos sugieren que el depósito actual de mercurio es de 2 – 5 veces mayor que en la época preindustrial. Aproximadamente 2/3 de la producción total de Hg ha sido durante el siglo XX y las entradas antropogénicas al medio ambiente se han incrementado 3 veces desde el año 1900.^[2]

B.- Fuente Antropogénica.

Existen otras fuentes de emisión de mercurio al medio ambiente que son producto de actividades realizadas por el hombre llamadas fuentes antropogénicas. Estas fuentes emiten mercurio en algunas de las tres formas: Hg^0 , Hg inorgánico gaseoso (Hg^{2+}) y particulado (Hg^{2+}). Una vez que entran a la atmósfera se transforman y circulan hasta que se depositan casi exclusivamente como mercurio (II).^[2]

Las diferentes formas tienen tiempos de residencia atmosférica distintos. El Hg^{2+} tiene un tiempo de residencia en la atmósfera de horas a semanas y se deposita local o regionalmente. El ciclo global es llevado a cabo por el Hg^0 (tiempo de residencia meses a un año), que debe oxidarse para depositarse. El tiempo de residencia del mercurio en el suelo es de 500 a 1000 años en función de la textura y contenido de la materia orgánica presente.^[2]

En 1970 Klein y Goldberg estimaron que la cantidad de mercurio descargada al medio ambiente por fuentes antropogénicas era similar a la derivada de la meteorización continental.^[2]

Las industrias que liberan mercurio al medio ambiente son la industria minera, la industria del cloro, la industria de la pulpa y papel, la industria eléctrica y de pintura, entre otras.^[4]

Estudios indican que los niveles de mercurio en el ambiente son generalmente bajos, excepto en las inmediaciones de sitios mineros así como plantas dedicadas a la fabricación de cloro y sosa cáustica mediante celdas de mercurio.^[4]

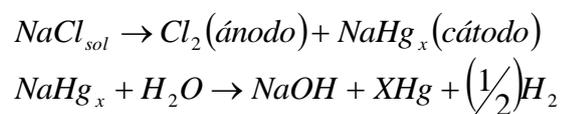
- **Industria minera.-**

La producción mundial de mercurio de la minería y de la fundición, según una estimación de 1973, es de 10.000 toneladas por año, con una tasa de crecimiento anual del 2%. Los niveles locales en agua derivada de los minerales de mercurio pueden también ser alta (superior a los 80 mg/L). La contaminación atmosférica por la producción industrial es menor que la contaminación del agua ocasionada por los jales (desechos de las actividad minera como trituración y molienda) de la minería. El compuesto de mercurio obtenido por el proceso de minería es el sulfuro mercúrico.^[4]

Las partículas de polvo emitidas a la atmósfera por escombreras de minas de oro, alcanzan entre 36 y 250 $\mu\text{gHg/g}$ polvo. El primer metro de rocas de los continentes de La Tierra contienen del orden de 32 millones de toneladas métricas de Hg. Se considera que el sustrato está enriquecido con mercurio cuando contiene más de 0,1 $\mu\text{gHg/g}$. El metilmercurio constituye entre 0,1 y 1,5 % del mercurio total existente en los sedimentos. El 92 – 96% del mercurio depositado en la superficie es retenido por el suelo. ^[2]

- **Industria del cloro.-**

La industria del cloro, cuyo proceso se basa en la electrólisis del cloruro de sodio, utiliza una celda de mercurio, en donde el cátodo es un lecho de mercurio elemental. En el proceso se lleva a cabo la siguiente reacción:^[4]



Una celda típica de mercurio de 30 m² puede contener más de 6.000 kilogramos de mercurio que circula en un sistema cerrado y se utiliza indefinidamente. Sin embargo, debido a la producción de sosa cáustica o potásica, se presentan pérdidas de 150 – 250 gramos de mercurio por kilogramos de cloro producido. Además, el hidróxido de sodio o de potasio, durante dicho proceso, contiene 4 – 5 ppm de mercurio, lo que debe tomarse muy en cuenta ya que tanto el cloro, como el hidróxido de sodio y el de potasio son materiales utilizados a gran escala en otros procesos industriales y productos, por lo que las sustancias obtenidas por esta vía son una fuente potencial de mercurio en el ambiente.^[4]

- **Industria de pulpa y papel.-**

En la industria de pulpa y papel se utilizan ampliamente los compuestos orgánicos de mercurio, principalmente los fenilmercúricos, los cuales sirven como

conservadores. Estudios han señalado que 5 al 20% del mercurio utilizado en este tipo de industrias son descargados a los cuerpos de agua, y el resto permanece en el producto.^[4]

- **Industria eléctrica y de pintura.-**

Las industrias eléctricas y de pinturas son de las más grandes consumidoras de mercurio, llegando a contabilizar 55% del consumo total. Los compuestos organomercuriales se utilizan como bactericidas y fungicidas en la industria de pinturas. El mercurio se puede liberar durante la manufactura de pintura y también durante su uso, por medio de:^[4]

- .- Descargas a los cuerpos de agua.
- .- Volatilización del mercurio de las superficies pintadas.
- .- Liberación lenta de las pinturas antihongos del fondo de las embarcaciones.
- .- Descargas de mercurio al drenaje procedentes del lavado de las brochas, rodillo, recipientes, etc.

La industria eléctrica utiliza mercurio en la fabricación de lámparas fluorescentes, rectificadores, osciladores, contactos de control de energía, tubo de cátodo caliente y algunos otros tubos utilizados en aplicaciones de alta frecuencia en los radares o radios.^[4]

- **Otras fuentes.-**

Ya que el carbón puede contener cantidades trazas de mercurio en forma natural (0,04 – 0,7 mg/Kg), los procesos de combustión en los cuales éste se emplea (como las plantas carboeléctricas, los hornos industriales y comerciales o las estufas y calentadores domésticos) se encuentran entre las fuentes importantes de emisión de este metal al aire.^[4]

También se sabe que el petróleo puede llegar a contener mercurio, aunque existe incertidumbre acerca de su contribución durante el proceso de combustión y las emisiones al aire.^[4]

En la combustión de desechos en los que está presente el mercurio se genera este tipo de emisiones, así como de la incineración de cadáveres con amalgamas dentales de mercurio, a lo cual se agrega la volatilización en los tiraderos de basura municipales en los que han desechado productos o equipos que contienen este metal, principalmente pilas.^[4]

Ciclo del mercurio

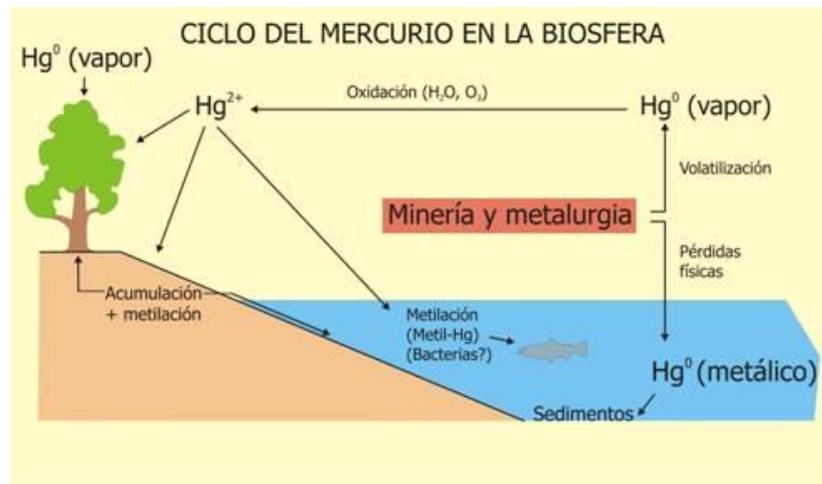
Se define como ciclo de mercurio, el flujo continuo de mercurio entre atmósfera, tierra y agua, como se muestra en la figura 1. Este ciclo está basado en el comportamiento del Hg en los diferentes medios, en las reacciones químicas

implicadas, así como los parámetros de transporte y su destino final. En cualquier punto de la Tierra, la cantidad de mercurio presente será función de:^[1]

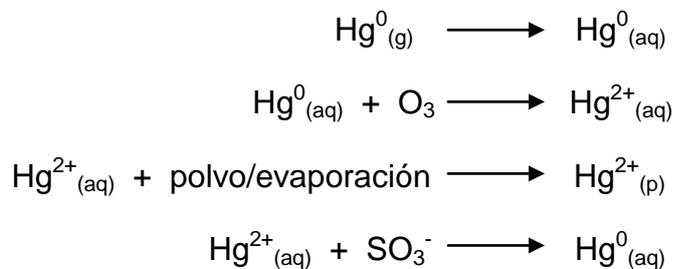
- .- El ciclo global natural.
- .- El ciclo global perturbado.
- .- Fuentes regionales de mercurio.
- .- Fuentes locales de mercurio.

Para dar valores cuantitativos a dicho ciclo, es necesario conocer las cantidades de mercurio presentes en las diferentes reservas terrestres y aportar datos acerca de la presencia antropogénica de mercurio en el medio ambiente. Debido a la gran movilidad del mercurio dentro de su ciclo, esta cuantificación se hace especialmente difícil y desde la comunidad científica se arrojan una gran cantidad de datos, mucho de ellos no demasiado coincidentes entre sí. Estudios recientes indican que 200.000 toneladas de mercurio son emitidas a la atmósfera, desde 1890; asimismo, 95% se encuentra en suelos terrestres, un 3% en aguas oceánicas y un 2% en la atmósfera. También se estima que entre el 40 y el 75% del mercurio atmosférico actual tiene como origen fuentes antropogénicas.^[1]

Figura 1.- Representación del ciclo del mercurio [5]



El mercurio llega a la atmósfera por evaporación y bajo la influencia del ozono, la humedad del aire y de los rayos ultravioletas, se oxida a sus estados mercurioso y mercúrico. [6] Esto se puede ver a través de las siguientes reacciones:[1]



El ozono es probablemente el principal oxidante. La oxidación del mercurio es un proceso lento y su tiempo de residencia en la atmósfera es de años, tiempo suficiente para que el mercurio se distribuya por todo el planeta, antes de retornar a los mares, lagos y suelos. [6]

Aunque el ión mercúrico (Hg^{2+}) producido por el ozono puede ser devuelto a la forma metálica (Hg^0) a partir de la reacción con sulfito, la segunda reacción tiene una cinética mucho más rápida por lo que el resultado final es la acumulación de Hg^{2+} . Este tipo de mecanismos abren una vía a la posible deposición de mercurio elemental presente en la atmósfera.^[1]

El mercurio una vez en el aire es transportado a los suelos y aguas mediante la lluvia. Cuando se deposita, las especies de mercurio están sujetas a un amplio abanico de reacciones químicas y biológicas. En el caso de los suelos, algunas condiciones (pH, temperatura, contenido de ácido húmico, entre otras.) son normalmente favorables para la formación de compuestos inorgánicos como HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ y compuestos organomercuriales. Aunque algunos compuestos inorgánicos de mercurio son bastante solubles (y en consecuencia, móviles), suelen formar complejos con la materia orgánica (sobre todo ácidos fúlvicos y húmicos) y arcillas de los suelos. Este comportamiento limita en gran medida su movilidad por las capas del suelo, haciendo que éstos actúen como grandes reservas de mercurio antropogénico.^[1]

Sin embargo, una parte del Hg^{+2} puede ser absorbido por ligandos orgánicos solubles y otras formas de carbono orgánico disuelto, facilitando la partición del mercurio hacia la fase acuosa.^[1]

Otra especie de mercurio presente en proporciones muy pequeñas en suelos y sedimentos, pero de gran importancia debido a su toxicidad y capacidad para la bioacumulación, es el metilmercurio. Su formación viene principalmente por varios procesos microbianos actuando sobre compuestos de Hg^{2+} , y su proporción media respecto al total de mercurio presente en suelos y sedimentos, suele ser inferior al 1%. Como en el caso de las especies de Hg^{2+} , el metilmercurio presenta una gran afinidad por la materia orgánica, hecho que limita su movilidad en el medio ambiente.^[1]

Por medio de bacterias anaeróbicas, el mercurio vuelve nuevamente a transformarse en vapor, completándose así el ciclo. Los mismo ocurre con los desechos de la minería, pueden pasar años transformarse en otras sustancias solubles, que pueden movilizarse más fácilmente y llegar a las capas subterráneas, produciendo grandes daños en el sistema, en la flora y la fauna de las aguas y con el peligro de que se produzcan bioacumulaciones en organismos que son consumidos por los seres vivos.^[1]

El metilmercurio que se encuentra en el medio ambiente no tiene un origen antropogénico sino que proviene de la conversión biótica (presencia de bacterias sulforeductoras) o abiótica (transmetilación por parte de especies organometálicas de otros metales como plomo, arsénico o estaño) del mercurio inorgánico.^[1]

Contaminación del mercurio en el ambiente

Los niveles de mercurio han aumentado de forma considerada en el medio ambiente desde el inicio de la era industrial. El mercurio se encuentra actualmente en diversos medios y alimentos (especialmente en el pescado) en todas partes del mundo, a niveles que afectan adversamente a los seres humanos y la vida silvestre.^[3]

La actividad del hombre ha generalizado los casos de exposición y las prácticas del pasado han dejado un legado de mercurio en vertederos, desechos de la minería y emplazamientos, y suelos y sedimentos industriales contaminados. Hasta las regiones donde existen emisiones mínimas de mercurio, como el Ártico, se han visto adversamente afectadas debido al transporte transcontinental y mundial del mercurio.^[3]

Aunque las condiciones locales pueden influir en la exposición al mercurio de ciertas poblaciones, la mayoría de las personas están expuestas principalmente al metilmercurio por medio de los alimentos (pescado) y a los vapores del mercurio elemental en la forma de amalgamas dentales y actividades laborales.^[3]

Se han notificado niveles elevados de mercurio elemental en el entorno de trabajo de plantas de cloro – alcali, minas de mercurio, fábricas de termómetros, refinerías, clínicas dentales, la minería y procesamiento de oro y plata extraídos con

mercurio. Los efectos relativos de la contaminación local (como minas clausuradas), la exposición ocupacional y las tradiciones locales pueden variar considerablemente de un país a otro y se sabe que son importantes en algunas zonas.^[3]

Numerosas especies de animales silvestres con dietas basadas principalmente en el pescado pueden tener niveles de mercurio elevados que aumentan el riesgo de los efectos adversos. Por otro lado, estudios recientes indican que hay suelos adversamente afectados en grandes partes de Europa y posiblemente en muchos otros lugares.^[3]

La reducción o eliminación del mercurio antropogénico requiere el control de las liberaciones procedentes de materia primas y alimentos que contienen mercurio, así como la reducción o eliminación de usos de mercurio en productos y procesos. Los métodos concretos para controlar estas liberaciones de mercurio varían mucho y dependen de las condiciones del lugar, pero en general pueden agruparse en cuatro categorías:^[3]

.- La reducción de la minería del mercurio y el consumo de materias primas y productos que generan liberaciones.

.- La sustitución de productos y procesos que contienen o usan mercurio.

.- El control de las liberaciones de mercurio al final del proceso.

.- La gestión de los desechos de mercurio.

Las dos primeras son medidas preventivas y las dos últimas son medidas de control que reducen o demoran algunas liberaciones. La gestión de los desechos de mercurio es cada vez más compleja a medida que se recoge más mercurio de una diversidad de fuentes, incluidos los productos del filtrado de gas, los sedimentos de la industria del cloro alcalino, las cenizas y los residuos minerales, así como los tubos fluorescentes, baterías y otros productos usados que con frecuencia no se reciclan. El costo de la eliminación aceptable de los desechos de mercurio en algunos países es tal, que muchos productores están estudiando la posibilidad de utilizar otros productos que no contengan mercurio. El tratamiento adecuado de los desechos de mercurio es importante para reducir las liberaciones al medio ambiente, incluidas las que se producen por derrames o las que duran algún tiempo debido a las fugas o las emanaciones de incineración de desechos.^[3]

Muchos países han adoptado medidas para limitar y prevenir usos, liberaciones y exposiciones, como las siguientes:^[3]

.- Medidas y reglamentos para controlar las liberaciones de mercurio al medio ambiente.

.- Medidas y reglamentos de control de la fabricación de productos que contienen mercurio.

.- Normas de calidad ambiental, que especifican concentraciones máximas de mercurio aceptables para diferentes medios, como el agua potable, las aguas superficiales, el aire, el suelo y los productos alimenticios como el pescado.

Hoy en día la cantidad y variedad de productos potencialmente contaminantes de los suelos es prácticamente innumerable, por lo que uno de los grupos contaminantes son los metales, los cuales se encuentran de forma natural como constituyentes del terreno en muy pequeñas cantidades (trazas), como consecuencia de la propia geoquímica de los materiales de los que proceden ^[13]. Pequeñas cantidades de elementos trazas son de interés ecológico, debido a su necesidad como nutrientes o a su toxicidad como contaminantes. Los elementos nutrientes traza incluyen magnesio, manganeso, cobre y zinc, algunos de los cuales son tóxicos a elevadas concentraciones. Otros, incluyendo los elementos pesados como el mercurio, cadmio, arsénico y plomo, que causan preocupación ambiental debido a su elevada toxicidad y a su uso industrial generalizado ^[17].

Las concentraciones de mercurio en los suelos, emitido por fuentes naturales, están en un rango de (20 – 150) $\mu\text{g Hg/Kg}$ de suelo ^[10]. La tabla 4 muestra los valores límites máximos establecidos de mercurio por algunos países u organizaciones a nivel mundial. ^[19 y 3]

Tabla 4.- Concentraciones máximas permisibles de mercurio a nivel mundial.^[2] y 3]

País u organización	Concentración de Hg (µg/Kg)	Tipo de suelo
Canadá	0,8	Agrícola
	2	Residencial
	10	Industrial
Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA)	70 - 300	-
Reino Unido	1 - 20	Espacios abiertos (jardines, parques, etc)

Se debe tener en cuenta que dichos valores establecidos (tabla 4) no son iguales en todo el mundo, ya que dependen del tipo de suelo, debido a que la estructura geológica de la tierra cambia en distintos países, zonas y áreas.^[3]

Efectos del mercurio en el ambiente

Los contaminantes ambientales son preocupantes porque se ha comprobado que poseen efectos adversos para la salud. Sin embargo, en el mercado se pueden encontrar actualmente 70.000 sustancias químicas diferentes y cada año se introducen otras 1500 nuevas. Esta situación plantea un gran desafío a muchos gobiernos que deben supervisar y gestionar estas sustancias potencialmente peligrosas.^[7]

Los alimentos están relacionados con los tres componentes primarios del ambiente: aire, agua y suelo, y desde ellos puede ocurrir su contaminación. El hombre se encuentra al final de muchas cadenas alimenticias, por lo que termina

expuesto a concentraciones elevadas de agentes potencialmente tóxicos, debido al proceso de bioacumulación.^[7]

El mercurio ha aumentado sus niveles en la cadena alimentaria como consecuencia del incremento de contaminación de las aguas marinas y fluviales por los vertidos industriales. El compuesto de mercurio más tóxico es su forma metilada, producida por bacterias anaeróbicas que viven en medios acuosos carentes o muy pobres en oxígeno. Sin embargo, en la cadena alimentaria terrestre son muy bajos, debido fundamentalmente a la pequeña proporción de mercurio que pasa del suelo a las plantas por vía radicular.^[7]

La acumulación de mercurio en el organismo, especialmente la forma metilada, produce degeneraciones del sistema nervioso central, ceguera, sordera e incluso malformaciones congénitas durante la gestación.^[7]

La fuente más importante de mercurio en la dieta humana es el pescado, en el que el 80% del mercurio presente está en forma de metilmercurio. En las poblaciones que basan su alimentación en el consumo de pescado puede llegar a sobrepasarse la ingesta de mercurio semanal tolerables de 5 µg/Kg de peso corporal para el mercurio total y de 3,3 µg/Kg cuando se trata de metilmercurio.^[7]

- **Acumulación de mercurio.-**

Todas las formas de mercurio pueden llegar a acumularse, pero el metilmercurio se adsorbe y acumula más que otras formas. Los peces fijan con fuerza el metilmercurio y equivale casi el 100% del mercurio que se bioacumula. La mayor parte del metilmercurio en tejidos de peces forma enlaces covalentes con grupos sulfidrilo proteínico, con lo que la vida media de eliminación resulta larga. Como consecuencia, se genera un enriquecimiento selectivo de metilmercurio cuando pasa de un nivel trófico al siguiente. ^[3]

- **Bioacumulación y biomagnificación.-**

El término bioacumulación significa la acumulación neta, en un organismo, de metales provenientes de fuentes bióticas o abióticas (aire, suelo y agua). El término biomagnificación significa la acumulación progresiva de ciertos metales pesados (y otras sustancias persistentes) de uno a otro nivel trófico sucesivo. ^[3]

Toxicología del mercurio

La toxicología del mercurio depende de su forma química y por lo tanto los síntomas y signos varían según se trate de exposición al mercurio elemental, a los compuestos inorgánicos o a los orgánicos. ^[3]

- ***Metilmercurio.-***

Ocupa un lugar especial, porque muchas poblaciones están expuestas a él, y su toxicidad está mejor caracterizada que la de otros compuestos orgánicos de mercurio. Los compuestos de alquilvercurio son similares en cuanto a toxicidad. En cambio, otros compuestos orgánicos de mercurio, se asemejan más al mercurio inorgánico en lo que respecta a toxicidad.^[3]

El metilmercurio es un neurotóxico muy bien documentado, que puede provocar efectos perjudiciales particularmente en la formación del cerebro, traspasa con facilidad la barrera placentaria y la barrera hematoencefálica; por eso es muy preocupante la exposición durante el embarazo. Algunos estudios indican que incluso un pequeño aumento en la exposición al metilmercurio puede causar efectos perjudiciales en el sistema cardiovascular y un incremento en la mortalidad.^[3]

- ***Mercurio elemental y compuestos inorgánicos.-***

La vía principal de exposición al mercurio elemental es por inhalación de sus vapores. El 80% de los vapores inhalados es absorbido por los tejidos pulmonares. Este vapor también penetra con facilidad la barrera de sangre del cerebro. La absorción intestinal de mercurio elemental es baja y puede oxidarse, en los tejidos corporales, a la forma divalente inorgánica.^[3]

Se han observado trastornos neurológicos y de comportamiento en seres humanos tras la inhalación de vapor de mercurio elemental. Algunos de los síntomas son: temblores, labilidad emocional, insomnio, pérdidas de memoria, cambios en el sistema neuromuscular y dolores de cabeza.^[3]

Uso del mercurio

Como se ha mencionado, el mercurio puede formar diferentes especies, las cuales presentan varios usos:^[3]

- Mercurio elemental
 - .- Industria cloro – alcalina.
 - .- Amalgamas dentales.
 - .- Minería del oro.
 - .- Equipos eléctricos.
 - .- Instrumentos (termómetros, barómetros).

- Mercurio Inorgánico
(Hg²⁺)
 - .- Equipos eléctricos (baterías).
 - .- Productos para cuidados de la piel.
 - .- Productos médicos.
 - .- Impregnación de madera.

- Mercurio Inorgánico
(Hg_2^{2+})
 - .- Equipos eléctricos. (baterías)
 - .- Productos médicos.

- Mercurio orgánico
 - .- Fungicidas.
 - .- Pesticidas.
 - .- Pigmentos (pinturas).
 - .- Productos médicos.

Minería a nivel mundial

La minería es la obtención selectiva de los minerales y otros materiales a partir de la corteza terrestre. Es una de las actividades más antiguas de la humanidad y corresponde a la actividad económica primaria, relacionada con la extracción de elementos.^[12] Dependiendo del tipo de material a extraer y del beneficio, la minería se divide en metálica y no metálica.^[11]

Casi desde el principio de la edad de piedra, hace 25 millones de años o más, ha venido siendo la principal fuente de materiales para la fabricación de herramientas. Todos los materiales empleados por la sociedad moderna han sido obtenidos mediante minería o necesitan productos mineros para su fabricación.^[12]

La extracción de minerales comprende los procesos que permiten obtenerlos de sus yacimientos. Los yacimientos son depósitos donde se han acumulado grandes cantidades de minerales útiles y explotables y pueden ser de varios tipos; las **minas** se usan para extraer minerales bajo tierra, las **canteras** son a cielo abierto y se extraen rocas usadas en la construcción, como el granito, mármol y pizarra; y las **menas** son depósitos minerales lo suficientemente concentrado como para hacer económicamente viable la recuperación de un metal deseado.^[12]

La minería siempre implica la extracción física de materiales de la corteza terrestre, con frecuencia en grandes cantidades para recuperar sólo pequeños volúmenes del producto deseado. Por eso resulta imposible que la minería no afecte al medio ambiente, al menos en la zona de la mina. De hecho, algunos consideran que la minería es una de las causas más importantes de la degradación medioambiental provocada por los seres humanos. Sin embargo, en la actualidad, un ingeniero de minas calificado es capaz de limitar al máximo los daños y recuperar la zona una vez completada la explotación minera.^{[11] y [12]}

Minería en Venezuela

El oro constituye una de las riquezas naturales más importantes con las que cuenta Venezuela. Los principales yacimientos se encuentran ubicados en el Estado Bolívar y su explotación data desde la llegada de los colonizadores españoles. El área de El Callao ha tenido una larga historia de explotación minera aurífera que

comienza en el siglo XVIII alcanzando una producción de 468kg en 1829 y de más de 4 millones de kg en 1940. La tecnología tradicionalmente empleada para la recuperación de las partículas finas de oro se ha basado en la molienda del material rocoso seguida de la formación de una amalgama con mercurio, que por tener un peso específico mayor que el oro, puede ser recuperado manualmente. El paso siguiente del proceso involucra la separación del mercurio por medio del calor, para lo cual se suelen emplear sopletes con los que se alcanzan temperaturas elevadas que provocan la volatilización del metal pesado.^{[8] y [9]}

En el proceso de amalgama, un exceso de Hg siempre es utilizado, alcanzándose, en la región amazónica, relaciones Hg:Au de 1,3:0.6. El exceso del metal pesado se pierde como pequeñas gotas y pasa a contaminar los suelos o los ríos, donde las colas de molinos son depositadas, produciendo los llamados puntos críticos. Asimismo, el Hg volatilizado regresa al suelo por la acción del agua de lluvia y la asociación del metal pesado con las partículas más finas hace que la erosión hídrica o eólica contribuya a su dispersión.^{[8] y [9]}

La presencia de Hg en el ambiente tiene implicaciones importantes por los efectos tóxicos que produce en los seres vivos, ya que es un metal que se acumula en los tejidos blandos y provoca enfermedades irreversibles e incluso la muerte. Por esta razón es necesario conocer los niveles del elemento en los componentes del ecosistema, a fin de identificar oportunamente posibles medidas para la remediación o inmovilización de este elemento.^{[8] y [9]}

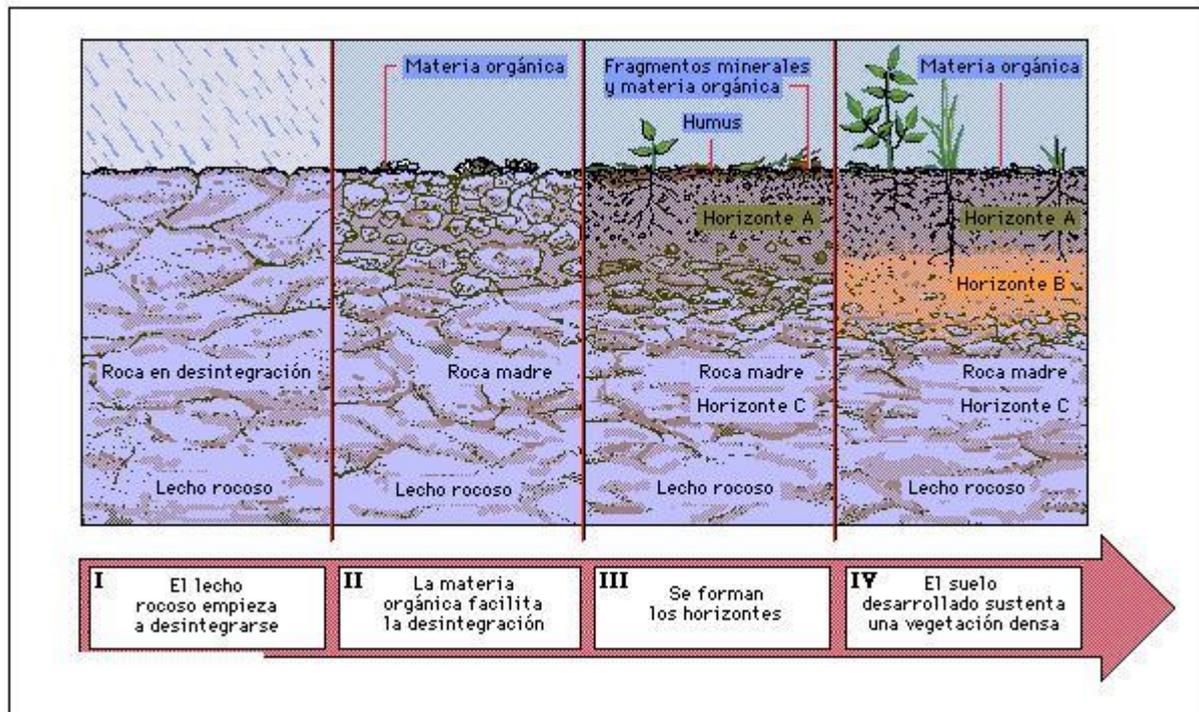
La minería artesanal comprende a los mineros pequeños, medianos, grandes, legales e ilegales que emplean procesos rudimentarios para extraer el oro de los depósitos primarios y secundarios. Se han realizado investigaciones para evaluar los niveles de contaminación en suelos del estado Bolívar. Aún cuando existen evidencias de elevadas concentraciones mercuriales en las áreas mineras, son pocos los estudios sobre el fraccionamiento químico del mercurio. En la mayoría de los casos se hace énfasis en la cuantificación de los derivados organomercuriales debido a su elevada toxicidad. Disponer de información sobre las formas químicas mercuriales presentes en los suelos y el comportamiento de las mismas, aporta elementos de análisis para la interpretación de la capacidad inmovilizadora y de almacenamiento de los suelos, así como la predicción de la biodisponibilidad del contaminante. ^{[8] y [9]}

Suelos en Venezuela

Se puede definir suelo, como la fina capa superior de la corteza terrestre (litosfera), situada entre el lecho rocoso y la superficie. Está compuesto por partículas minerales, materia orgánica, agua, aire y organismos vivos. Es uno de los componentes fundamentales del medio, ya que constituye la parte de la superficie terrestre sobre la que se asienta la vida vegetal y sobre la cual se implanta la mayor parte de las actividades humanas, siendo, además la interfaz entre la tierra, el aire y el agua, lo que le confiere capacidad de desempeñar tanto funciones naturales como de uso.^[13]

Se forma a través de un conjunto de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar sobre el medio rocoso original, produciéndose la meteorización (figura 2), que es la erosión producida en una roca por los agentes atmosféricos, cambios de temperatura y en general por la intemperie. [13]

Figura 2.- Proceso de formación de los suelos [14]

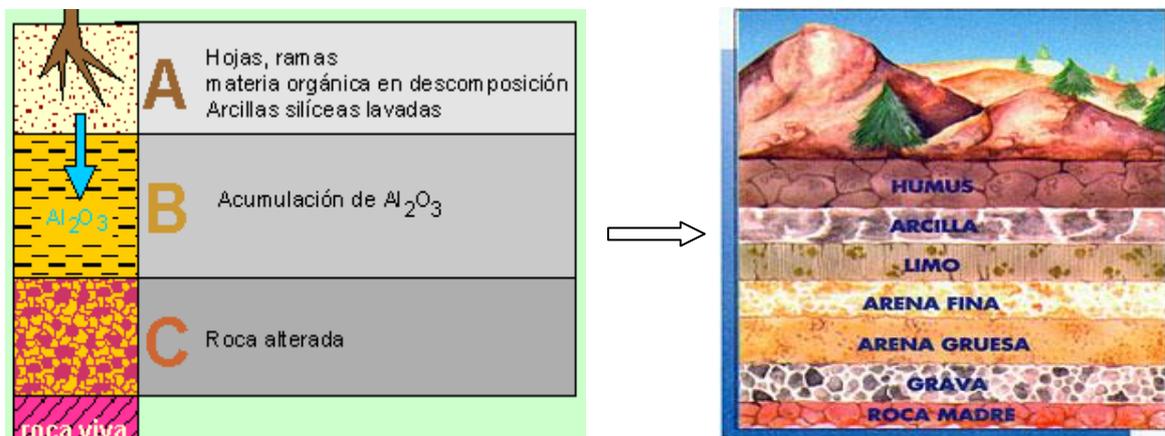


Los suelos cambian mucho de un lugar a otro. La composición química y la estructura física del suelo en un lugar dado, están determinadas por el tipo de material geológico del que se origina, por la cubierta vegetal, por la cantidad de tiempo en que ha actuado la meteorización, por la topografía y por los cambios artificiales resultantes de las actividades humanas. Las variaciones del suelo en la naturaleza son graduales, excepto las derivadas de desastres naturales. [14]

Debido a la infiltración del agua edáfica (que produce una cierta meteorización química) y a la actividad orgánica, se desarrolla una estructura secuencial en capas distintas en el suelo según la profundidad. A estas capas se les denomina horizontes y constituyen el perfil del suelo.^[13]

En un suelo se distinguen, visualmente, tres horizontes en orden decreciente con características físicas, químicas, biológicas y funciones diferentes, como se observa en la figura 3^[13]

Figura 3.- Características de los horizontes y componentes de los suelos ^[38] y ^[39]



La composición química de un suelo viene determinada por el tipo de material originario (roca: ígneas, sedimentarias y metamórficas), ya que es el material base a partir del cual se forma el suelo. Junto a este material se va añadiendo, en el transcurso del tiempo que dura la formación de un suelo, materia orgánica

procedente de organismos vivos. El contenido mineral de un suelo es el que determina su fertilidad.^[13]

Un suelo tiene la siguiente composición volumétrica:^[13]

.- 50% de materia sólida: 45% mineral y 5% orgánica.

.- 20 – 30% disolución acuosa.

.- 20 – 30% aire.

Los componentes del suelo pueden agruparse en:

.- **Componente inorgánicos.**- son los productos derivados de la meteorización y, según su tamaño y naturaleza, se clasifican en gravas, arenas y arcillas. Están constituidos por partículas minerales. Se puede considerar que existen dos componentes mayoritarios en todo tipo de suelo: silicato y óxidos.^[13]

.- **Composición orgánica o humus.**- son resultados de la descomposición de los restos de seres vivos por acción de las bacterias y los hongos. Su presencia da calidad al suelo, retiene el agua y sirve como fuente de alimento de microorganismos que fertilizan el suelo.^[13]

Los suelos se dividen en clases según sus características generales. La clasificación se suele basar en la morfología y la composición del suelo, con énfasis en las propiedades que se pueden ver, sentir o medir, por ejemplo, la profundidad, el color, la textura, la estructura y la composición química. ^[14]

La distribución de los suelos en Venezuela obedece a una serie de condiciones físico – naturales, con alturas desde el nivel del mar hasta más de 5.000 metros de altitud. Se manifiestan diferentes tipos de suelos, cada uno con características y propiedades específicas distintas, lo cual le confieren a su vez diferentes potencialidades de uso. De las once órdenes de suelos conocidos en el sistema de clasificación denominado Soil Taxonomy, nueve órdenes de suelos se conocen en el país, estos son: ^[15]

.- **Ultisoles:** son suelos con buen desarrollo del perfil, ácido, pocos salinos, pobre en nutrientes y fertilidad escasa. ^[15]

.- **Entisoles:** son suelos, con poca o ninguna evidencia de desarrollo, sin horizontes definidos a causa del poco tiempo de acción de los factores formadores, la saturación de agua por largos periodos, o por formarse en relieves de elevada pendiente, por lo que su desarrollo es muy superficial y reciente. ^[15]

.- **Alfisoles:** Están constituidos por acumulación de arcilla en el horizonte B, con moderada a alta fertilidad natural. Predominan en muchos ecosistemas del país.^[15]

.- **Inceptisoles:** Son suelos jóvenes, con débil a moderada alteración de los materiales que lo constituyen, por lo que conservan algunas semejanzas con el material parental que les ha dado origen, el cual es muy resistente.^[15]

.- **Oxisoles:** Son los suelos más evolucionados, principalmente de las regiones intertropicales, constituidos por materiales muy resistentes a la meteorización como el cuarzo, caolinita y óxidos libres, por lo que sus fertilidad natural está muy limitada.^[15]

.- **Histosoles:** Son suelos que presentan una espesa capa de materia orgánica originada por la acumulación fluvial de materia vegetal.^[15]

.- **Vertisoles:** Son suelos muy arcillosos y oscuros con grietas anchas y profundas durante algún tiempo del año, las cuales se producen como consecuencia de la expansión y contracción de las arcillas en las épocas de sequía y de lluvias, respectivamente.^[15]

.- **Aridisoles:** Son suelos de las regiones áridas y semiáridas, con poca disponibilidad de agua por lo que sus nutrientes químicos se encuentran abundantemente.^[15]

.- **Mollisoles:** Son suelos profundos con alto contenido de materia orgánica, de color oscuro y con una alta fertilidad natural que los hace aptos para la actividad agrícola.^[15]

De la clasificación mencionada, sólo los seis primeros tipos de suelos, se encuentran en el pueblo El Callao, el cual fue el área de estudio.^[15]

Descripción de “El Callao”

El Callao, el cual se encuentra ubicado hacia el Nor – Oriente del Estado Bolívar, limita al Norte con el Río Yuruari, al Sur con la Serranía de San Luis y Cerro Panamá, al Este con los Cerros El Papelón y El Calvario y al Oeste con La Quebrada Iguana.^[16]

La extensión territorial es de 256.300 hectáreas, tiene una altura de 160 metros sobre el nivel del mar y su localización geográfica viene dada por las siguientes coordenadas: 7° 22' 05" longitud norte y 61° 40' 17" longitud oeste.^[16]

Entre los aspectos ecológicos se puede mencionar:

.- **Medio físico:** El Callao se encuentra situado dentro del área cubierta por la Provincia Fisiográfica de Guayana, más específicamente en la Unidad Fisiográfica de los Llanos y Sabanas del río Yuruari.^[16]

.- **Hidrografía:** El curso del agua más importante que drena el área, lo constituye el río Yuruari, el cual a la altura de El Callao tiene una orientación Noroeste – Este. Esta subcuenca del Yuruari pertenece a la cuenca hidrográfica del Cuyuní, el cual abarca unos 50.000 km² de los cuales 12.000 aproximadamente se encuentra en Guayana.^[16]

.- **Orografía:** El poblado se encuentra emplazado sobre un valle de pequeñas dimensiones, presentando rasgos típicos de la morfología Guayanesa, como lo son las penillanuras, esta última como consecuencia de los intensos procesos de erosión sobre rocas ígneas y metamórficas del Escudo Guayanés. Este relieve en general es bastante ondulado, a pesar de esto el poblado se ha desarrollado sobre los lugares más planos del área. Hacia el Norte, Noreste y Noroeste se localizan áreas inundables. Existe al Este del poblado un relieve de colina con altura promedio de 250 m, los cuales actúan como barreras que impiden el crecimiento urbano a ese sector. Las áreas más propicias para el desarrollo físico de la población, están ubicadas al Este y Sureste del poblado, hacia los sitios denominados Cuchivero y Santa Teresa, pues en estos sectores, el relieve se presenta con suaves ondulaciones y sin impedimentos físicos, siendo propicio hasta la cota de los 200 m.^[16]

.- **Temperatura y Precipitación:** La temperatura media del área alcanza unas 26,5°C la cual es la generalizada para el Estado Bolívar; no obstante, tomando en consideración los parámetros utilizados para establecer la clasificación bioclimática, esta temperatura podría oscilar entre los 22°C y los 29°C. La precipitación media anual esta sobre los 1.400mm; no obstante, esta puede fluctuar para esta área entre los 1.000mm y los 1800mm.^[16]

.- **Climatología:** El clima es del tipo tropical lluvioso de sabana y bosques tropófilos húmedos. Es un clima isoterma, con oscilaciones inferiores a los 5°C.^[16]

.- **Vientos:** Se deja sentir la influencia de los vientos alisios del Noroeste, los cuales soplan con mayor intensidad durante los meses de junio a septiembre, alcanza una velocidad media anual de 2.7 km/h, sin embargo, en ocasiones se han registrado los vientos huracanados con velocidad de 60 km/h.^[16]

.- **Vegetación:** se encuentra ubicada dentro del denominado Bosque Seco Tropical, el cual se caracteriza por presentar tres tipos arbóreos que varían de 8 m hasta 30m de altura. Estas especies en su mayoría son deciduos y con copas redondas y semiplanas, pero la pobreza del suelo en donde se desarrollan no los hace apropiados para las actividades agrícolas.^[16]

.- **Agricultura:** la mayoría de lo que se consume es traído de otros lugares haciendo más oneroso los artículos, especialmente en lo que se refiere a verduras y hortalizas al igual que granos y otros insumos.^[16]

.- **Suelos:** los suelos de esta zona son francos arenosos, húmedos, rocosos y semi-áridos.^[16]

.- **Minería:** una de las principales actividades del pueblo es la extracción del oro, la mayoría de los pobladores son mineros (aquellos que extraen las piedras de la mina) o molineros (aquellos que muelen el material rocoso y extraen el oro con amalgamas de mercurio).^[16]

Técnicas de análisis para la determinación de mercurio

El análisis de metales, en muestras biológicas y ambientales es complicado, debido a la presencia de las diferentes especies orgánicas e inorgánicas. Para el mercurio, esta complicación dentro de la muestra, se elimina por la reducción de todo el metal a su estado elemental; sin embargo, este proceso no es adecuado cuando se quiere obtener información acerca de las especies individuales del mercurio.^[18, 34 y 35]

El mercurio tiene el problema de ser muy volátil y es fácil que se pierda durante el análisis. Por esta razón varios métodos han sido desarrollados para

determinar cantidades trazas de mercurio en muestras tanto biológicas como ambientales. [18, 34 y 35]

Para el análisis de mercurio en muestras ambientales, se han utilizado diferentes técnicas, entre las cuales se menciona, espectrometría de absorción atómica con vapor frío (CV-AAS), espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS), plasma inductivamente acoplado a espectrometría de masa (ICP-MS), plasma inducido por microondas (MIP), cromatografía de gases acoplado a masa (GC-MS) y cromatografía de líquidos de alta eficiencia acoplado a vapor frío (HPLC-CV-AAS o HPLC-CV-AFS). [18, 34 y 35]

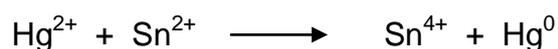
En el presente trabajo de investigación, se usó la técnica de espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS), para determinar mercurio total y mercurio orgánico en muestras de suelos procedentes de Instituciones Educativas en el pueblo El Callao, Estado Bolívar.

- **Espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS).**

Desde 1964 aproximadamente, se han llevado a cabo una gran cantidad de trabajos de investigación con el objeto de desarrollar métodos analíticos basados en la fluorescencia atómica. Estos trabajos han demostrado que esta técnica es adecuada y útil para la determinación cuantitativa de un número razonablemente

amplio de elementos. La fluorescencia tiene lugar en sistemas químicos gaseosos, líquidos y sólidos, tanto sencillos como complejos.^[35]

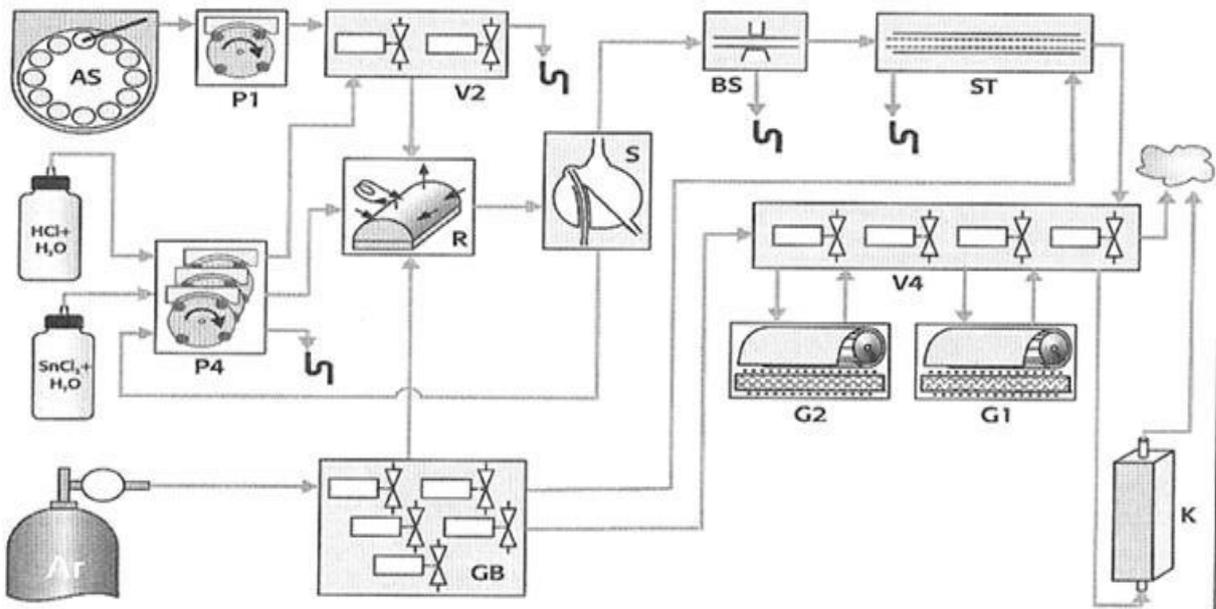
Para la determinación de mercurio total y orgánico se usó la técnica de espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío, en la cual se hace reaccionar una muestra acuosa acidificada, que contiene el analito en su forma iónica (el mercurio), con un agente reductor, como cloruro de estaño (SnCl_2), para llevarlo a su forma elemental, como se observa en la siguiente reacción:^[35]



Esta reacción genera mercurio elemental, volátil a temperatura ambiente, el cual es transportado a un separador gas/líquido por un gas inerte (Argón). El gas de mercurio luego pasa a la celda de fluorescencia, en donde es irradiado con una lámpara de mercurio (tubo de cuarzo herméticamente cerrado, relleno de vapor de mercurio), cuya longitud de onda es 253,7 nm, en donde los átomos excitados emiten la radiación absorbida para regresar a su estado fundamental, esto se conoce como fluorescencia. La señal es observada a un ángulo de 90 grados respecto al haz de excitación (figura 5); a otros ángulos la dispersión producida por la disolución y las paredes de la cubeta aumenta y se producen grandes errores en la medida de la intensidad.^[35]

El espectrómetro de fluorescencia atómica con vapor frío, como se observa en la figura 4, está constituido por:^[19]

Figura 4.- Diagrama esquemático del equipo de vapor frío. ^[19]



AS: Auto-muestreador.

SnCl₂: Agente reductor.

HCl: Ácido Clorhídrico.

G1 y G2: trampas de oro.

BS: censor de burbujas.

ST: tubo desecador.

P1 y P4: bombas peristálticas.

R: reactor.

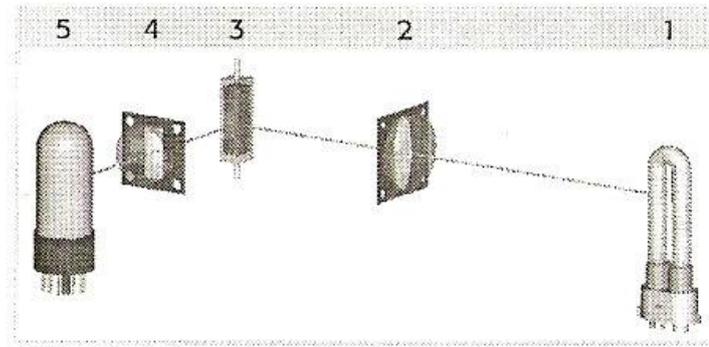
S: separador gas/líquido.

K: celda de cuarzo.

V-2 y V-4: juego de válvulas.

GB: recipiente donde se almacena el gas.

Figura 5.- Esquema óptico del equipo de fluorescencia atómica con vapor frío.^[19]



1: Lámpara de mercurio

2: lente de cuarzo

3: celda

4: lente de cuarzo

5: detector

Esta técnica se diferencia de la absorción atómica en que posee una alta sensibilidad, selectividad y posee un amplio rango lineal de concentraciones. Las variables que influyen en la señal son la acidez del medio de reacción, concentración del reductor, flujo de muestra, flujo del reductor y flujo del gas de arrastre.^[35]

Los detectores más utilizados en espectrometría atómica son los detectores de fotones, como: celda fotovoltaica, fototubo, fotomultiplicador, fotodiodos de silicio y detectores de transferencia de carga. Estos equipos, detectan la señal proveniente del analito y la transforman en una señal eléctrica. El detector utilizado por el equipo es un fotomultiplicador, un tubo de vidrio que contiene un cátodo, a partir del cual se emiten electrones de su superficie cuando se expone a una cierta radiación. Dentro del tubo también hay unos electrodos adicionales denominados dínodos, a través de los cuales se hace pasar una corriente determinada que los hace más positivos y atraen a los electrones liberados del cátodo. Al chocar los

fotodectrones contra la superficie de un dínodo, aumenta el número de electrones. Después de repetir el proceso varias veces, la cascada de electrones es recogida en un ánodo y la corriente resultante se amplifica electrónicamente y se mide, obteniéndose así la señal. ^[35]

Durante los últimos años, varios trabajos, a nivel mundial y en Venezuela, han sido realizados para conocer el nivel de mercurio en los suelos y su grado de contaminación en el ambiente, utilizando diferentes técnicas para el análisis. A continuación se mencionaran algunos de dichos trabajos.

ANTECEDENTES

T. Tomiyasu y colaboradores (1996) ^[20], propusieron un método para la determinación de las especies de mercurio orgánico e inorgánico en muestras ambientales y biológicas, basado en extracciones sucesivas y empleando la técnica de espectrometría de absorción atómica con vapor frío (CV-AAS). Para la extracción de la especie de mercurio se usó una solución de ácido clorhídrico 1M con cloruro de sodio al 3% en presencia de cloruro de cobre (I). Para la separación del mercurio orgánico se añadió cloroformo y ditizona 0,2%, creándose dos fases, en la fase acuosa se encontraban las especies de mercurio inorgánico y en la fase orgánica el mercurio orgánico. Posteriormente, se separó la fase orgánica y se le agregó una mezcla ácida de ácido nítrico : ácido perclórico, para romper el enlace carbono – mercurio. Este método fue exitoso para la determinación de especies de mercurio en sedimentos, suelos y peces ya que se obtuvo una recuperación del 90% de las especies.

M. Inácio y colaboradores (1998) ^[21], estudiaron el grado y la extensión de la contaminación de mercurio en los suelos arenosos de los alrededores del Complejo Químico de Estarreja (CQE), localizada en la villa de Estarreja en Portugal, empleando la técnica de espectrometría de absorción con vapor frío (CV-AAS). Dicho complejo está constituido por varias industrias dentro de las cuales figura la industria de cloro alcalino, la cual ha sido considerada la emisora de grandes cantidades de mercurio. Este estudio reporta un amplio rango de concentraciones de

Hg, (0,117 a 49,233) mg/Kg, los cuales fueron obtenidos al tratar las muestras con una mezcla ácida de ácido nítrico 4M y ácido clorhídrico 0,7M y realizar una serie de extracciones sucesivas. El patrón de distribución de perfiles de Hg total, junto con los resultados obtenidos por la extracción secuencial, sugirió que el elemento fue fuertemente retenido por los componentes del suelo, específicamente por su capa superficial (aproximadamente entre 10 – 20 cm de profundidad), en donde se encuentra la materia orgánica. Un límite para los niveles de mercurio aceptables para esta área fue propuesto, basado en las estrategias y directrices de reglamentación de otros países (tabla 5). Según la Comisión de Comunidades Europeas las concentraciones de mercurio permitidas varían entre (1 – 1.5) mg/Kg. El método geoestadístico usado delimitó la zona como de fuerte contaminación.

Tabla 5.- Concentración máxima de mercurio permitida en los suelos de diferentes países.

Country	Land Use/other details	Hg (mg kg ⁻¹)	Remarks
UK ^a	Gardens, allotments	1	Based on effects on human health
Canada ^a	Parks, open space	20	Above these values, remediation is required
	Agriculture	0.8	
Netherlands ^a	Residential	2	Above 2 mg kg ⁻¹ , investigation is required
	Industrial	10	
	A—Reference	0.5	
Germany ^b	B—Test requirement	2	Based on background values
	C—Intervention value	10	
	Reference	0.1–1	
Canada ^c (Ontario)	Acceptable	2	Based on effects on human health
	Agriculture, urban areas		
	(1) Medium to fine texture	1	
	(2) Coarse texture	0.8	
	Commercial and industrial		
	(1) Medium to fine texture	2	
	(2) Coarse texture	1.5	

^aAlloway (1993).

^bEnvironmental Protection Agency (1992).

^cMonenco Consultants (1989).

J. Qian y colaboradores (2000) ^[22], demostraron la eficiencia del método de extracción con solventes para la determinación de mercurio total y metilmercurio en suelos forestales. Para mercurio total se utilizó una mezcla ácido nítrico y clorhídrico y se empleó la técnica de espectrometría atómica con vapor frío (CV-AAS). Posteriormente, para el metilmercurio se compararon dos métodos de extracción (butilación y etilación) y utilizando la técnica de cromatografía de gases acoplado a plasma inducido por microondas y espectrometría de emisión atómica (GC-MIP-AES), concluyeron que la mejor extracción del metilmercurio fue con el método de butilación, ya que se obtuvo un 87,5% de recuperación al contaminar diferentes tipos de suelos con el analito. Las muestras fueron tratadas con una solución de sulfato de cobre (II) 0,03M, bromuro de potasio 0,38M y ácido sulfúrico 5%, se añadieron 5 mL de tolueno y cloruro de butilmagnesio en tetrahidrofurano para obtener un derivado volátil. La afinidad del ión cobre (II) por la materia orgánica y la del ión bromuro (Br^-) por los iones de mercurio, garantizó la extracción de las especies del mercurio de los suelos.

R. Álvarez y colaboradores (2005) ^[10], estudiaron las anomalías de mercurio en suelos de las minas abandonadas en Asturias, España, obteniendo concentraciones de mercurio entre (81 – 527) mg/Kg, utilizando una mezcla ácida diluida de ácido nítrico: clorhídrico (HNO_3 : HCl : H_2O 3:2:1) y la técnica de espectrometría de absorción atómica con vapor frío (CV-AAS). De acuerdo a valores de referencia, las concentraciones de mercurio en suelos, en todo el mundo, según la legislación de Canadá, varía entre (0,01 – 0,50) mg/Kg. Dicho análisis indicó que

los suelos del entorno de las instalaciones mineras y metalúrgicas están fuertemente enriquecidos en mercurio, debido a anomalías naturales y antrópicas.

P. Bolívar y colaboradores (2005) ^[23], sugirieron el uso del cultivo de vetiver como una posibilidad de extraer el mercurio de suelos contaminados por actividad minera. La planta vetiver (*Vetiveria zizanoides*) presentó un crecimiento rápido en suelos contaminados, con una altura promedio inferior a la de la planta en suelos no contaminados, con hojas rígidas y de coloración verde oscura. La mayor concentración de mercurio fue acumulada en las raíces en un rango de (0,99 – 86,90) mg/Kg, aunque parte del mismo se observó, en menor proporción en las partes aéreas de la planta (hoja). La técnica empleada para el análisis fue espectrometría de absorción atómica con vapor frío (CV-AAS).

M. Almeida y colaboradores (2005) ^[24], reportaron el efecto que causa el tipo de suelos en la distribución del mercurio en el Amazonas debido a la deforestación. Las concentración de mercurio en los suelos forestales estuvo en un rango de (128 – 150) ng/g, a una profundidad entre 60 – 80 cm. Los suelos de prado estuvieron en un rango ente (69 – 135) ng/g. La extracción del mercurio se logró usando una solución de agua regia ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 1:3) y luego se analizó por la técnica de espectrometría de absorción atómica con vapor frío (CV-AAS).

S. Remy y colaboradores (2006) ^[25], monitorearon la concentración de mercurio total y metilmercurio en los suelos cercanos a la industria de cloro alcalino,

ubicada cerca de la cuenca del Río Thur, en Alsace, Francia. Tres tipos de suelos fueron analizados y de acuerdo a sus características y localización, estos fueron: suelo industrial, suelo de pastizal y suelo aluvial. Los resultados obtenidos indicaron que las concentraciones de mercurio total y metilmercurio fueron importantes en las cercanías de la planta, especialmente en los suelos aluviales e industriales. Las concentraciones de metilmercurio, fueron determinadas por cromatografía de HPLC en fase reversa acoplado al espectrómetro de fluorescencia atómica con vapor frío CV-AFS, usando una columna C18 (250 x 4.6 mm) y una fase móvil que consistía en una mezcla 70:30 acetonitrilo:agua junto con un buffer 0,5mM de acetato de amonio (pH 6), obteniéndose como resultado un rango de (27 – 29000) ng/g. La extracción del mercurio total se logró usando una solución de ácido nítrico concentrado, ácido clorhídrico concentrado y 0,2 mM de BrCl (mezcla de bromuro de potasio y bromato de potasio en ácido clorhídrico) en una relación de 8:2:2, se analizó por la técnica de espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS), cuyas concentraciones fueron entre (2600 – 22000) ng/g, y se comprobó que el mercurio fue fuertemente retenido en la capa superficial de los suelos, en donde se encuentran las especies de azufre, materia orgánica y arcillas. Estos resultados fueron superiores al límite permitido por el Instituto Nacional Francés de Riesgos y Ambiente Industrial (INERIS), cuyos intervalos son 27 a 300 ng/g para el Hg total y 23 ng/g para el MeHg.

J. Gray y colaboradores (2006) ^[26], estudiaron la especiación y transformación microbiana del mercurio, en las minas abandonadas del distrito de Terlingua, al

Suroeste de Texas, para evaluar el potencial de producción de metilmercurio y su degradación. Las muestras fueron recolectadas en un rango de 25 – 50 cm de profundidad, para evitar las altas oxidaciones cerca de la superficie. El mercurio total fue extraído con una solución de agua regia (ácido nítrico y clorhídrico concentrado 1:3) y analizado por la técnica de espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS), por otro lado, el metilmercurio fue determinado por el método de isótopos trazas. Las concentraciones de mercurio total y metilmercurio fueron respectivamente de 19000 µg/g y 1500 ng/g, las cuales son las concentraciones más altas reportadas en todo el mundo. Sin embargo, poco mercurio es emitido desde la mina a los alrededores debido al clima árido, a la falta de precipitaciones en la zona y a la presencia de mayores especies de sales de azufre y materia orgánica en los suelos.

L. Boszke y A. Kowalski (2007) ^[27], determinaron la distribución espacial de mercurio en los suelos de la llanura del Río Warta, cerca de la ciudad de Poznan en Polonia. Se recolectaron 11 muestras localizadas antes, después y cerca de la ciudad, a distancias entre 1 a 50 m del río. Para la extracción del mercurio total se usó una solución de agua regia (HNO₃:HCl 1:3) y se empleó la técnica de espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS). La distribución del mercurio en las muestras fue uniforme, sin embargo, altas concentraciones se encontraron en las muestras recolectadas lejos de la ciudad en un rango de (75 – 884) ng/g. Según la legislación de Polonia, los niveles de mercurio permitidos están

entre (50 – 150) ng/g y al compararlos con los resultados obtenidos, existe cierta contaminación de mercurio en la zona.

E. Zagal y A. Sadzawka (2007) ^[28], propusieron un protocolo de métodos para los análisis físicos y químicos de lodos y suelos, que se basa en diferentes tratamientos y digestiones de muestras para la determinación de la cantidad total de ciertos metales como arsénico, cadmio, zinc, cobre, mercurio, níquel, plomo y selenio. Para la determinación de mercurio, propusieron realizar una extracción con agua regia, seguida de la adición de permanganato de potasio y peróxido de hidrógeno, y su posterior análisis por espectrometría de absorción atómica con vapor frío (CV-AAS).

P. Li y colaboradores (2008) ^[29], determinaron el grado de contaminación de mercurio en los restos de una mina abandonada localizada en el distrito de Tongren (Guizhou, China), recolectando muestras de suelos, agua, musgos y materia orgánica, en áreas cercanas y lejanas de la mina. La extracción de mercurio total fue realizada usando una solución de agua regia y se analizó por espectrometría de absorción atómica con vapor frío (CV-AAS). Los resultados obtenidos, indicaron que el patrón de distribución del mercurio fue mayor en la capa superficial del suelo, debido al depósito de las partículas de mercurio que están presentes en el aire, las cuales fueron emitidas durante la actividad minera artesanal y no fueron de origen geológico. Igualmente, la materia orgánica presente en el suelo, tuvo una tendencia parecida, debido a su fuerte capacidad de acomplejarse con el Hg. Se obtuvo un

intervalo de concentración de mercurio de (0,18 – 47,00) mg/Kg, los cuales fueron comparados con las concentraciones de la línea base de Tongren (0,2 – 1,0)mg/Kg, determinándose que los suelos de estudio fueron contaminados con mercurio. También se obtuvo una concentración de metilmercurio de 7,9 ng/L usando la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (GC-CVAFS).

X. Yin y colaboradores (2009) ^[30], investigaron el grado de contaminación del suelo, de la ciudad de Fuyang, situada en Zhejiang al Suroeste de China, por mercurio antropogénico debido a la presencia de una industria de cobre fundido. La extracción del mercurio total se logró usando ácido nítrico concentrado y agua (relación 5:5) y fue analizado por la técnica de espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS). Los resultados demostraron que los niveles de mercurio aumentaban en las cercanías de la industria. La acumulación de mercurio total en la superficie de estudio, de 10,9 Km², fue de aproximadamente (365 – 561) Kg, de los cuales (346 – 543) Kg fueron debido a emisiones antropogénicas.

A. García y colaboradores (2009) ^[31], estudiaron una mina de cinabrio (HgS) ubicada a 2 Km al Oeste de la Villa de Usagre al Sur de la provincia de Badajoz en España, para evaluar los niveles de contaminación de mercurio. El contenido mundial de mercurio en los suelos está en un rango de (0,01 – 0,20) mg/Kg, según la legislación de Canadá. En este caso, la concentración total de mercurio en las muestras tomadas se consideró como críticas (por encima del límite permitido de

toxicidad de mercurio), ya que se obtuvo un rango de (5 – 778) mg/Kg, utilizando la técnica de vapor frío (CV-AAS). También altos niveles de mercurio elemental fueron encontrados cerca de la mina, (sobre 8mg/Kg). Algunas plantas del lugar fueron analizadas y se encontró que poseían altos contenidos de mercurio. Reportes confirmados indican que el mercurio dentro de las mismas se encuentra en un rango de (0,057 – 37,600) mg/Kg, aunque muchos tipos de plantas exponen contenidos de compuestos en rangos de (0,1 – 10,0)mg/Kg. Las plantas presentes en el área son perennes (son aquellas que viven por más de dos años) y anuales (aquellas que viven un año). Ambos tipos poseen tamaño mediano y son clasificadas como especies herbáceas. La *Marrubium vulgare*, *Bromus madritensis* y *Trifolium angustifolium* fueron las plantas con alto contenido de mercurio: (37,6 , 12,7 y 9,0) mg/Kg respectivamente.

W. Alves y colaboradores (2009) ^[32], investigaron los niveles de contaminación de mercurio en una mina abandonada, ubicada en el área rural de Descoberto, Brasil, cuyos habitante observaron la presencia de “bolas de plata” en el suelo. Diferentes muestras de suelos y sedimentos fueron analizados para determinar mercurio total, materia orgánica y otras especies de mercurio. Los resultados obtenidos mostraron concentraciones de mercurio en un rango de (0,0371 – 161,0000) mg/Kg usando la técnica de espectrometría de absorción atómica con vapor frío (CV-AAS). Dichos resultados se encontraron por encima del valor permitido por La Compañía de Tecnología de Sanidad Ambiental (CETESB) para suelos de agricultura (2,5 mg/Kg), indicando así la alta contaminación de

mercurio en la zona. Sin embargo, aunque el mercurio presente en el área tuvo su origen por la actividad minera, el análisis por termodesorción indicó que parte del mercurio, que ha estado presente por lo menos durante 50 años, ha sido oxidado y absorbido por el suelo en muchas formas.

N. Issaro y colaboradores (2009) ^[33], estudiaron diferentes reactivos químicos (como ácido nítrico, mezcla de ácidos, agentes oxidantes, etc) para comprobar cual permite obtener una mejor extracción del mercurio y sus especies (tablas 6 y 7). El mercurio presente en suelos y sedimentos contaminados, puede ser extraído por distintos reactivos, proporcionando así información importante sobre la toxicidad, biodisponibilidad y reactividad bioquímica. Los resultados indicaron que para la separación de las diferentes especies de mercurio, se debe tener en cuenta la naturaleza de los suelos y sedimentos, así como la de las especies, ya que los reactivos químicos reaccionan según la selectividad y afinidad que tengan con un determinado compuesto.

Tabla 6.- Diferentes solventes usados para la determinación de mercurio total en suelos y sedimentos.

Reagent(s)	Author(s)	Proportion/concentration	Temperature (°C)	Time (min)
HNO ₃	Rahman and 'Skip' Kingston [27] Acher and Hogson [31]	4 M	100	10
	Sloan et al. [32] Bargagli et al. [33]	Concentrated Concentrated	140 120	180 480
HNO ₃ + H ₂ SO ₄	Bloom et al. [16] Mailman and Bodaly [34] Skylberg et al. [35]	7:3 7:3	130 70	1080/50
	Bowles and Apte [36] Bloom [37]	7:3 5:2	90	120
HNO ₃ + HCl (aqua regia)	Wei Gu et al. [2] Biester and Zimmer [20] Bloom et al. [25] Quain et al. [29] Biester et al. [38] Biester and Nehrke [39] Pedron [40] Telmer et al. [41] Appleton et al. [42] Hissler and Probst [43] Berzas Nevado et al. [44] Hammerschmidt and Fitzgerald [45]	14%(v/v): 1 mL 3:10 4 mL:5 drops 1.5:4.5 1:3	160 160 Room temp. 160 160 Room temp. Room temp./105 90 200 Microwave oven	180 120 Overnight 180 180 Overnight Overnight/120 840 15 5
H ₂ SO ₄ + HNO ₃ + HCl HNO ₃ + HCl in excess and reduced by NH ₂ OH Sulfonitric + KMnO ₄ + KSO ₄	Stewart and Bettany [46] EPA method 7471 [47] Baize et al. [48] Valle et al. [49]		60	
HNO ₃ + H ₂ O ₂ Aqua regia + HF	Bannerman et al. [50] Fañandez-Martínez and Rucandio [51] Denkor et al. [52] Fernández-Martínez et al. [53] Sanchez et al. [54]	10:4		60
HNO ₃ + H ₂ SO ₄ + HClO ₄	Revis et al. [55] Neculita et al. [56]	10:5:10 1:5:1	350-450 250	1140 60
H ₂ SO ₄ + HNO ₃ + V ₂ O ₅ HF HNO ₃ + H ₂ SO ₄ + KMnO ₄ HNO ₃ + HF + HCl HNO ₃ + H ₂ SO ₄ + BrCl BrCl HNO ₃ + HCl + BrCl	Liu et al. [57] Rémy [58] Wang et al. [59] Horvat et al. [60] Munth et al. [61] Munth and Hultberg [62] Remy et al. [63]	2:1, few drops of conc. HCl 7:3:1 mL 8:2:2	Room temp. then 100°C 90	720 360 480 Overnight

Tabla 7.- Determinación de especies de mercurio en suelos y sedimentos (extracción simple).

Reference	Hg-forms defined in % of total mercury				Sample	Reagent(s) used
	MeHg	Hg ^S	Hg ⁰	Organically bound mercury		
Bloom et al. [16]	0.3-0.5				Sandy sediment	KBr/H ₂ SO ₄ /CuSO ₄ and extraction into CH ₂ Cl ₂
	0.04-0.25				Boggy sediment	
Qian et al. [29]	3.87				Soil	CuSO ₄ /KBr/H ₂ SO ₄ /toluene or CH ₂ Cl ₂
Mailman and Bodaly [34]	0.37				Soil	CuSO ₄ /KBr/CH ₂ Cl ₂
Revis et al. [52]	0.01	7	88		Soil	MeHg: CuSO ₄ /NaBr/toluene/benzene Hg ^S : Na ₂ S Hg ⁰ : H ₂ SO ₄ /HNO ₃
Neculita et al. [56]	0.0017 0.00008		88 15		Contaminated soils	Hg ⁰ : HNO ₃ /H ₂ SO ₄ /HClO ₄ MeHg: aqueous phase ethylation
	0.00017		98			
Liu et al. [57]	0.2-1.2				Peat bog soil	HCl/CuSO ₄ /benzene
Biester et al. [71]		>80		<15	River sediment	Hg ^S : thermal desorption technique
				>40	Flooded soils	Organically bound Hg:
				>55	Sediment of the Gulf of Trieste	HNO ₃ /H ₂ O ₂
Shi et al. [80]	0.9	39	46.5		Sediment	MeHg: HCl/CH ₂ Cl ₂ Hg ^S : HNO ₃ /HCl (last step of the sequential extraction) Hg ⁰ : HNO ₃ (before the last step of sequential extraction)
Liu et al. [81] Bowles and Apte [82]	1.87-3.12		10.0-30.0		Soil Sediment	Thermal desorption technique KCl/H ₂ SO ₄ /Cu(NO ₃) ₂ and Sodium tetrathylborate
Canario et al. [83]	0.02-0.4				Sediment	KOH/MeOH and pre-concentrated in dithiozone/toluene solution
Dmytriw et al. [84]				>80 >85 40-60	Soils Lake sediments Forest podzol	NaOH
Kot et al. [85]				58-96	Forest soils	H ₂ SO ₄ /KMnO ₄

A. Carrasquero y M. Adams (2002) ^[8], determinaron el contenido de mercurio en los suelos de la carretera La Ramona y algunos molinos del lugar, ubicados en el pueblo El Callao, estado Bolívar, Venezuela, mediante la comparación de dos métodos: el método de vapor frío por absorción atómica (CVAAS) y el analizador automático de mercurio (AMA). La exactitud de la técnica AMA fue estimada por el análisis de rocas de referencia, comprobándose que fue de exactitud y precisión satisfactoria. Se comprobó que ambas técnicas produjeron resultados equivalentes sin errores sistemáticos.

Otro trabajo realizado por los mismos autores ^[9] (2003), consistió en el estudio del fraccionamiento químico del mercurio en muestra de suelos provenientes de la misma región, mediante dos procedimientos de extracción secuencial (el de Wallischlager (1998) y el de Tessier (1979)), para obtener información sobre su movilidad y biodisponibilidad potencial. El contenido de mercurio total se ubicó en un intervalo de (0,20 – 20,10) µg Hg/g suelo. Los valores más altos correspondieron a depósitos de colas de molino contaminados. Alrededor del 80% del mercurio total está fuertemente retenido por la materia orgánica y los sulfuros del suelo, lo que sugiere una baja movilidad del metal pesado. Asimismo, la fracción débilmente retenida representa cerca del 10% en las muestras contaminadas, mientras que en las de menores concentraciones de Hg asciende hasta el 20%.

Como se ha observado hasta ahora, el mercurio y sus diferentes especies son sustancias nocivas y tóxicas para la salud del hombre y el medio ambiente. Los trabajos realizados se han enfocado en evaluar los niveles de mercurio en las zonas minera y otras industrias. Sin embargo, no se han hecho estudios acerca del impacto que ha tenido el mercurio en las poblaciones cercanas a dichas zonas, específicamente en los niños (por ser el futuro) y en los centros educativos en donde estos se desenvuelven. Por ello, en el presente trabajo de investigación se planteó los siguientes objetivos.

OBJETIVOS

- **GENERAL.-**

.- Evaluar los niveles de mercurio total y mercurio orgánico en muestras de suelos procedentes de Instituciones Educativas del pueblo “El Callao”, Estado Bolívar, Venezuela.

- **ESPECÍFICOS.-**

.- Seleccionar las Instituciones Educativas a las cuales se va evaluar los niveles de mercurio total y orgánico.

.- Recolectar las muestras de suelos en los jardines de las escuelas seleccionadas, a una profundidad de 15 cm.

.- Determinar las figuras de mérito: límites de detección y límite de cuantificación, para la evaluación de mercurio total en las muestras de suelos mediante el uso de la técnica de espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS).

.- Determinar la concentración del mercurio inorgánico empleando la técnica de espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS).

.- Determinar la concentración de mercurio orgánico, por diferencia entre el mercurio total y el mercurio inorgánico.

.- Interpretar los resultados tomando en consideración la ubicación de las escuelas y las fuentes de emisión de mercurio.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

I.- *Recolección y preservación de las muestras.-*

Entre los meses de Febrero y Marzo del año 2010, se recogieron un total de 43 muestras de suelos, provenientes de los jardines de diez Instituciones Educativas ubicadas en el pueblo El Callao. Se seleccionaron diferentes puntos para recoger las muestras, tomando como criterio el centro del área escogida, por ser una mejor representación del lugar. Posteriormente, se midió a que distancia del edificio fue recolectada la muestra (para tener un punto de referencia) y a que distancia estuvo una muestra de otra, para establecer muy bien los puntos de muestreos, como se representa en las figuras 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 y 15.

Figura 6.- Diagrama de la U.E.N. "Nicolás Farreras".

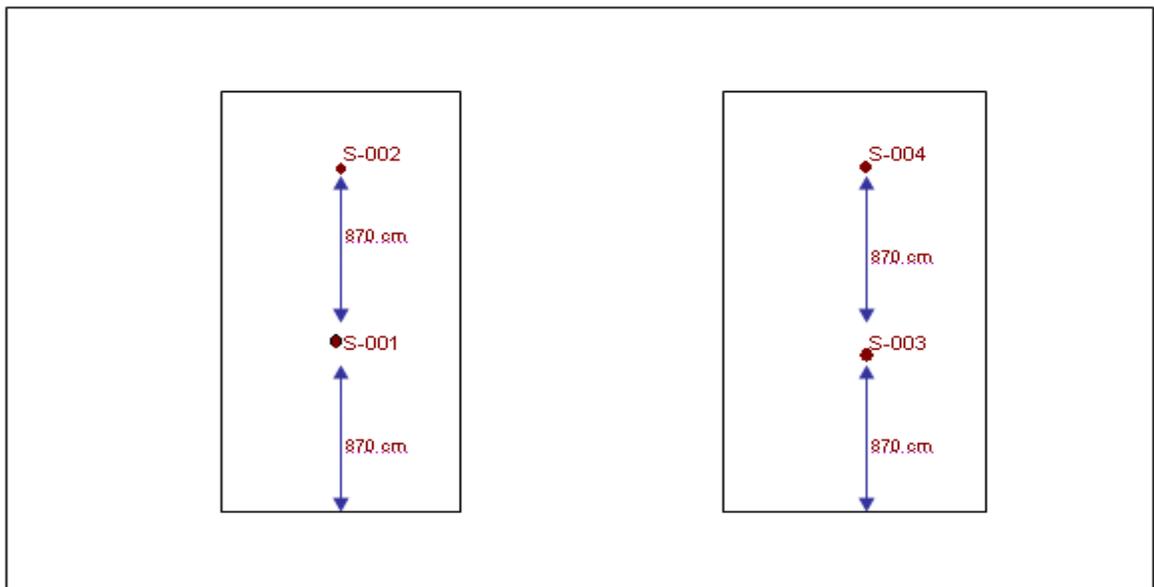


Figura 7.- Diagrama de la U.E.N. "La Ramona".

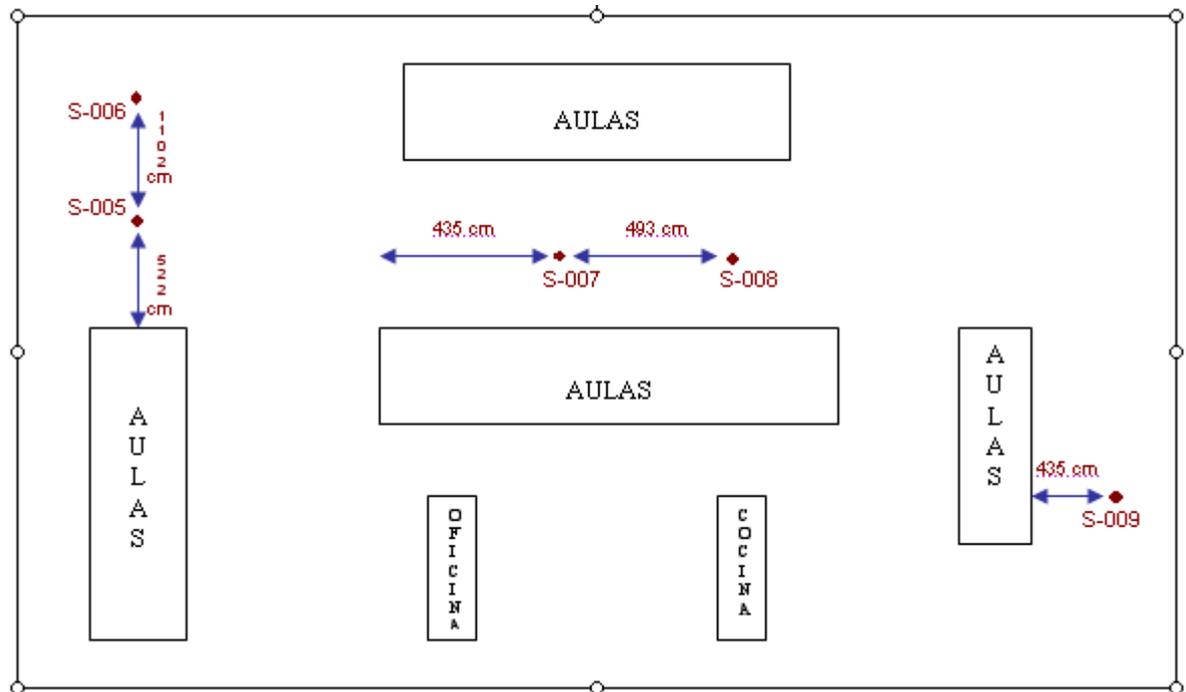


Figura 8.- Diagrama de la U.E.N. "El Caratal"

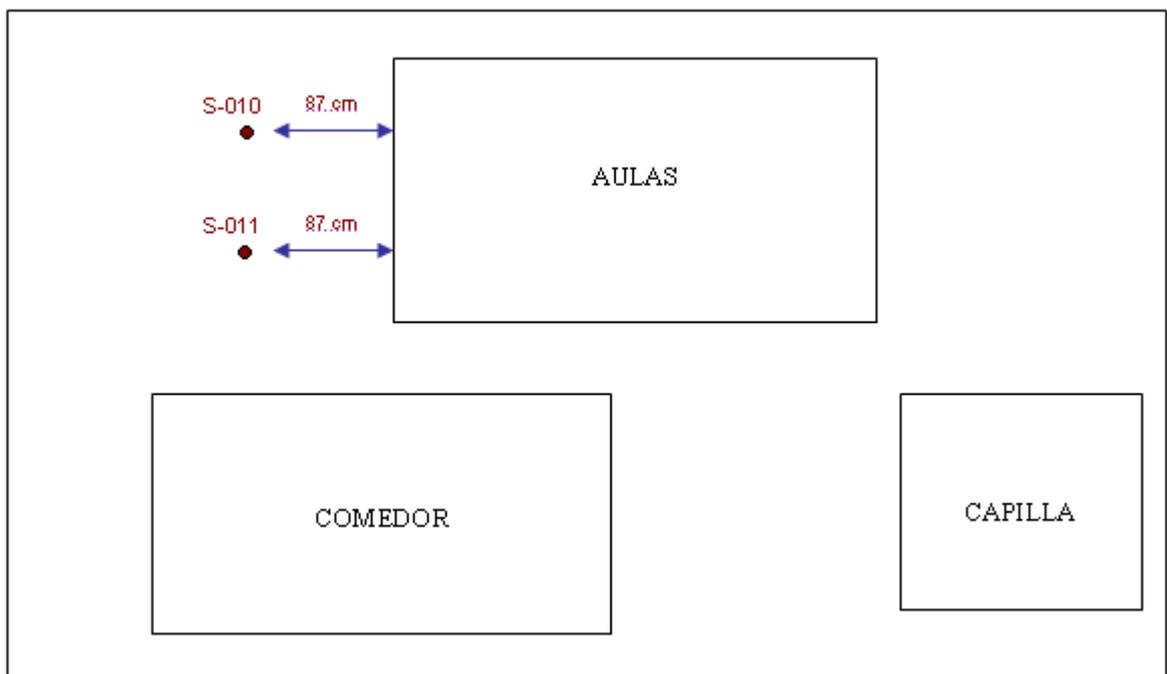


Figura 9.- Diagrama de la U.E.N. "José Solano".

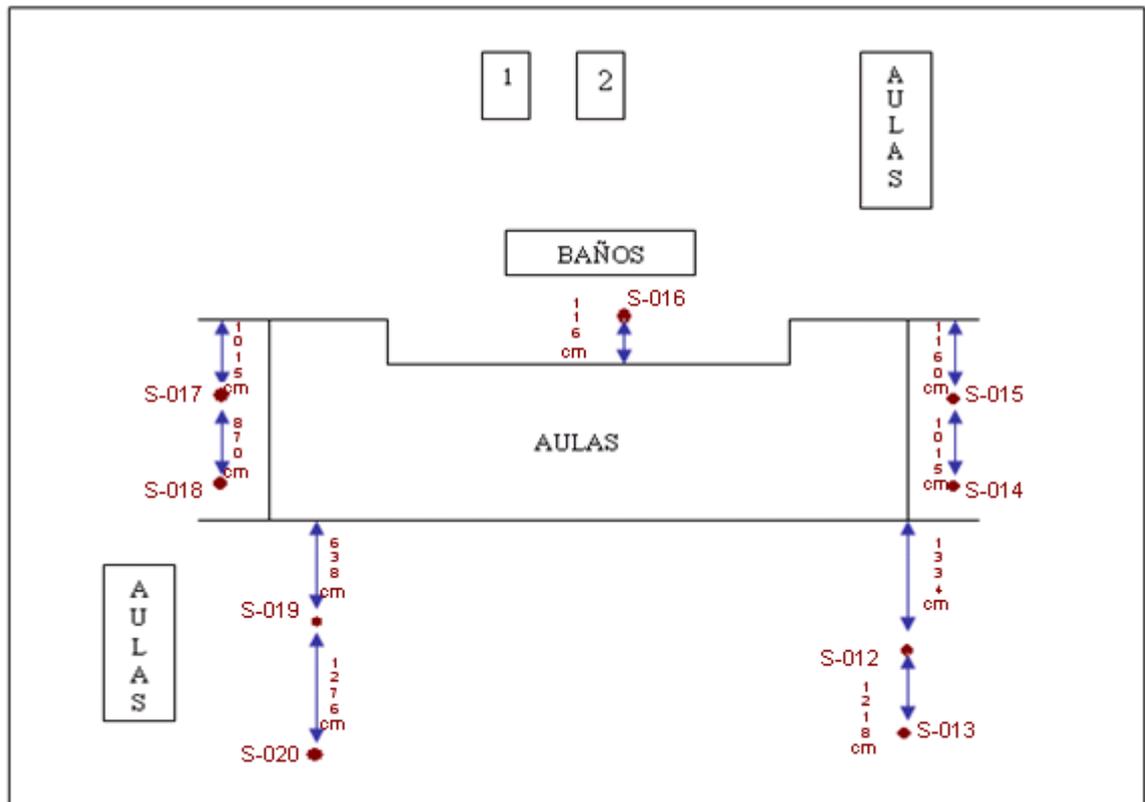


Figura 10.- Diagrama de la U.E.N. "San Pedro y San Pablo".

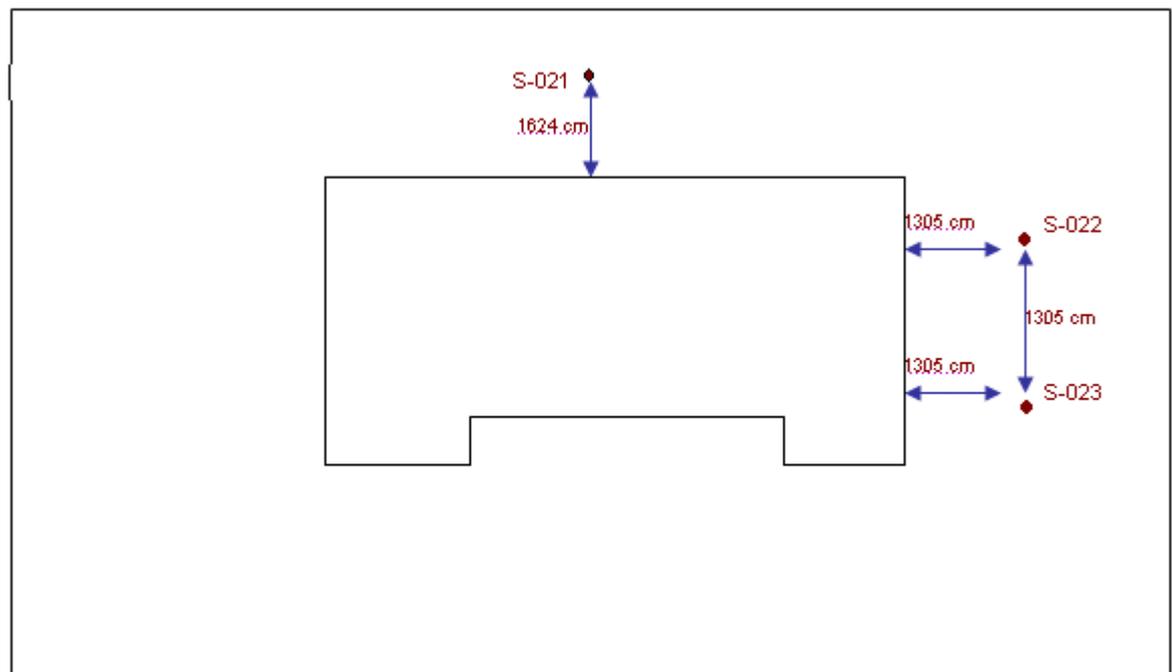


Figura 11.- Diagrama de la U.E.N. "Nacupay".

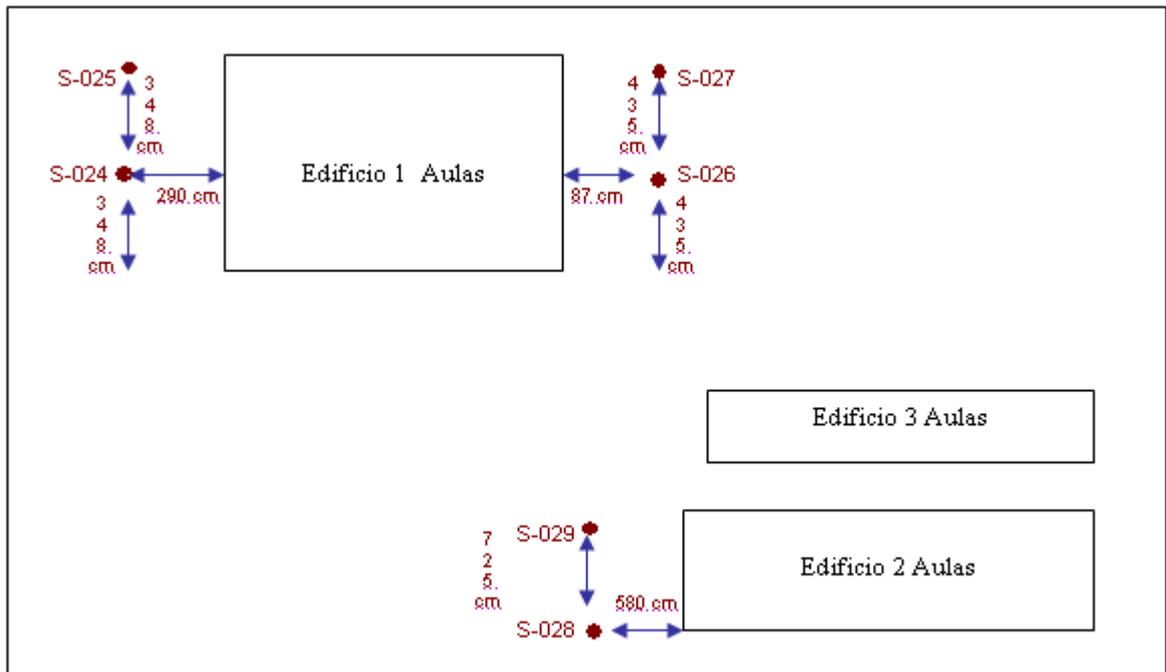


Figura 12.- Diagrama de la U.E.N. "José Agosto Méndez".

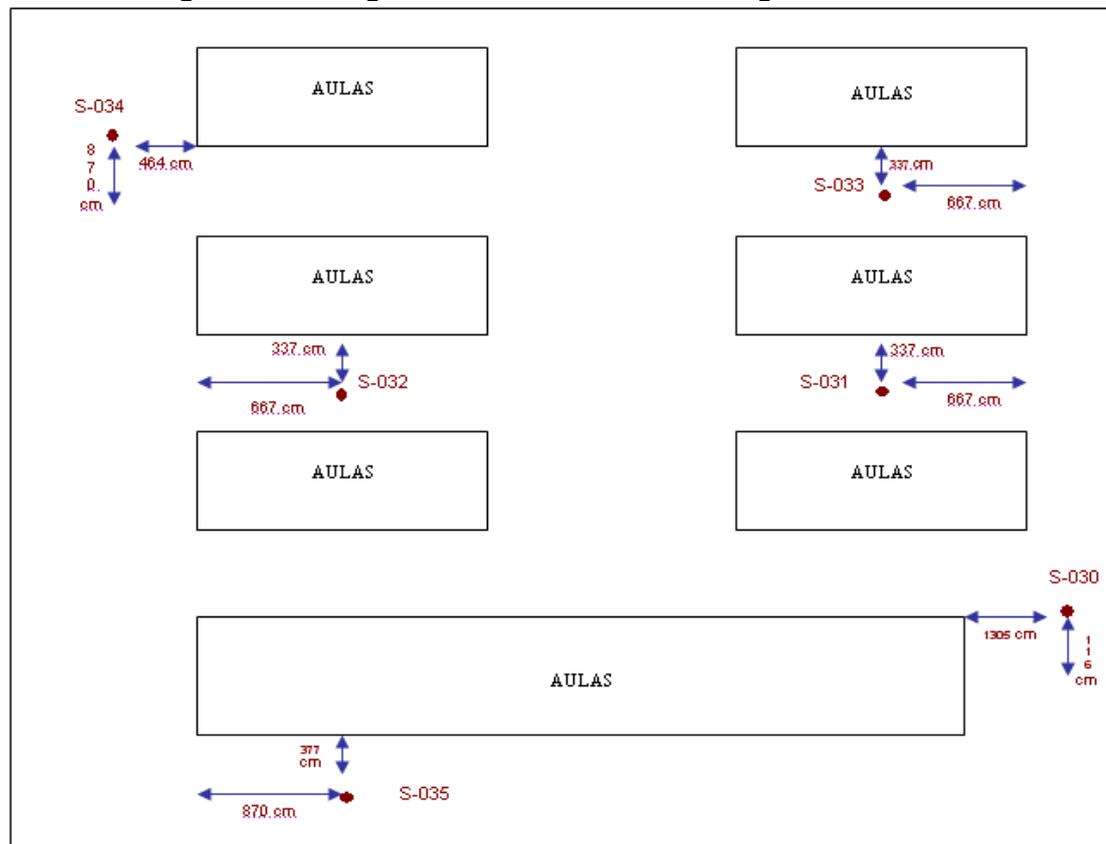


Figura 13.- Diagrama de la U.E.N. "123 El Perú".

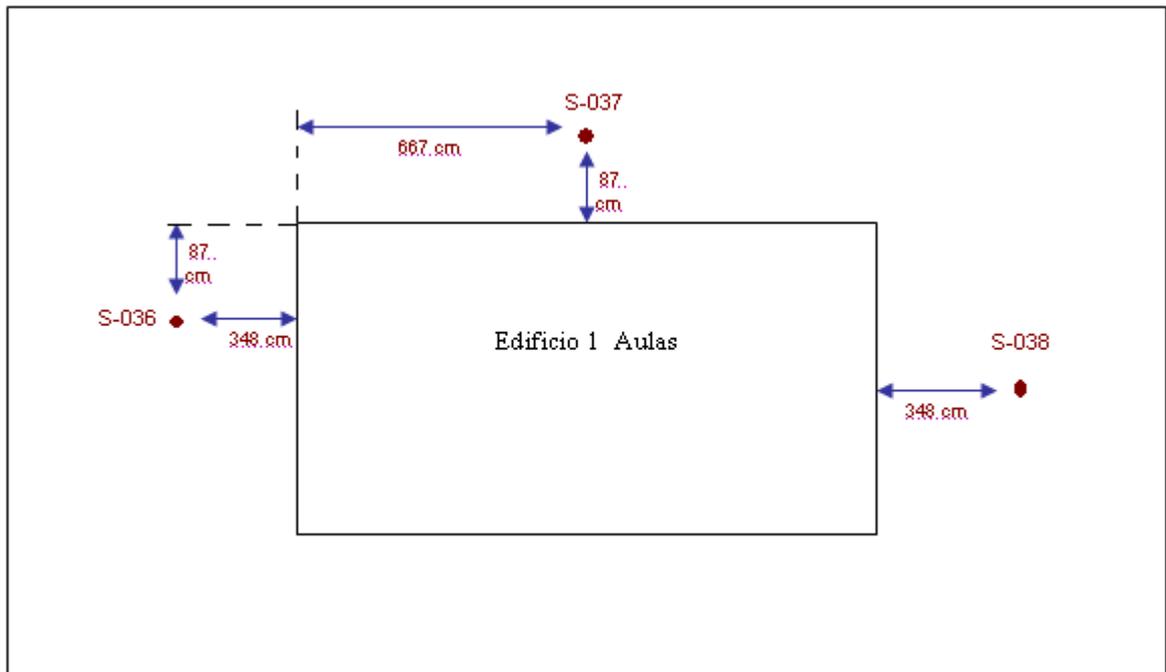


Figura 14.- Diagrama de la U.E.N. "El Chocó".

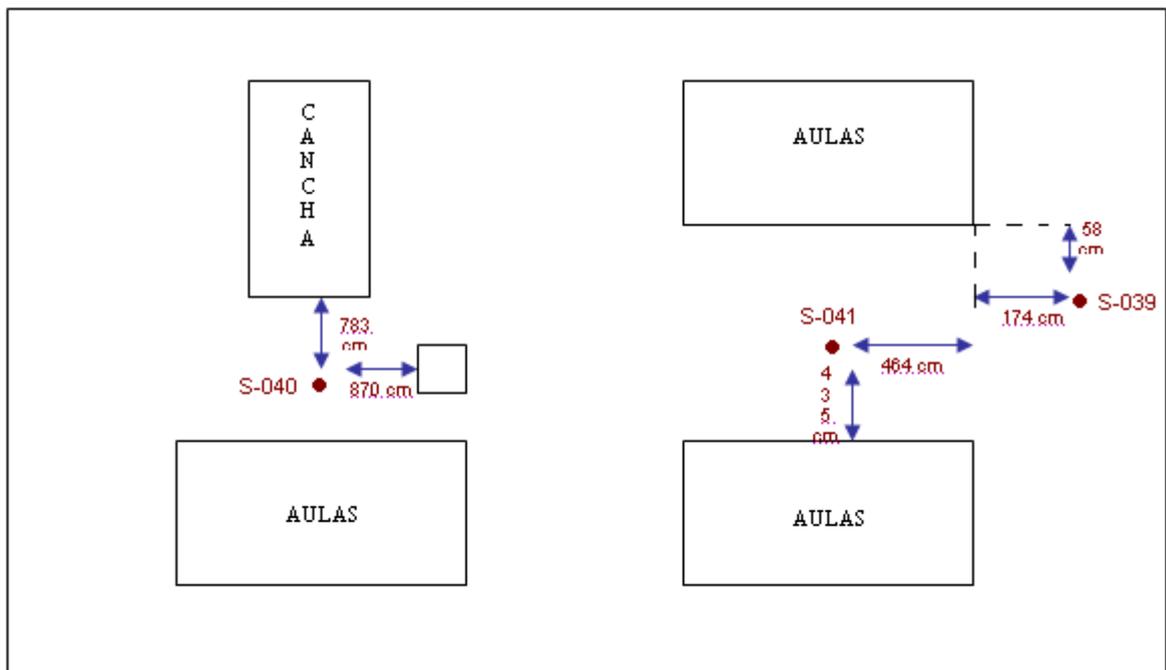
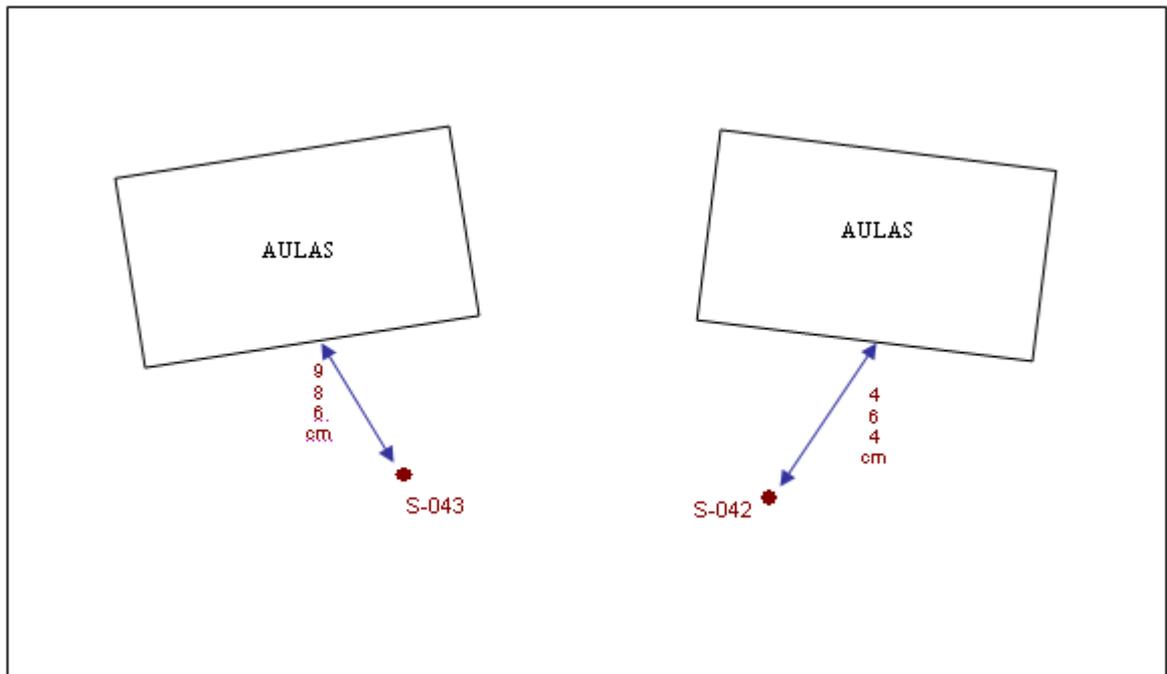


Figura 15.- Diagrama de la U.E.B. "Alfredo Machado".



Las muestras fueron recogidas a una profundidad de 15 cm aproximadamente, siguiendo los criterios encontrados en la bibliografía consultada ^[21] y ^[26], donde se indica que entre 10 y 20 cm de profundidad es donde se encuentra la mayor concentración de mercurio, debido a la presencia de ciertos materiales como materia orgánica (humus), óxidos de hierro y manganeso, entre otros, ubicados en la capa superficial, y que son los responsables de absorber la mayoría de las especies de mercurio. Por otro lado, por ser éste un metal pesado y fácilmente retenido por dicha capa, su concentración va disminuyendo a medida que se profundiza, debido a su poca movilidad en los suelos.

Las muestras se almacenaron en bolsas de plástico Ziploc, se le extrajo el aire y fueron transportadas a temperatura controlada (aire acondicionado) para evitar la pérdida del analito de estudio por evaporación.

Una vez en el laboratorio, se dejaron secar las muestras a temperatura ambiente por una semana dentro de la sala blanca (ambiente controlado), se pasaron por un tamiz de 2000 μm ^[36] y ^[37] y finalmente se guardaron en bolsas de plástico hasta el momento de su análisis.

II.- Determinación de mercurio total por CV-AFS.

Dos métodos de digestión para la determinación de mercurio total fueron planteados, el método 1631 de la EPA^[37] (agencia de protección ambiental) y el método propuestos por *E. Zagal* y *A. Sadzawka* ^[28] con algunas modificaciones. Todos emplean agua regia para la extracción del mercurio, sin embargo, utilizan diferentes reactivos para garantizar que todo el mercurio este bajo la forma del ión mercúrico (Hg^{2+}) y así poder analizarlo en el equipo.

- **Método 1631 EPA** ^[37].-

.- Se pesaron 0,5 g de muestra en tubos de ensayo y se les añadió 5mL de agua regia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1).

.- Se agitó en el equipo de ultrasonido por una hora.

.- Se agregó 100 μL de una solución de bromato de potasio-bromuro de potasio (0,54g KBr + lentamente se añadió 0,76g KBrO_3) en ácido clorhídrico (50mL) a cada tubo y se agitó nuevamente en el ultrasonido por una hora.

.- Se añadieron 15 μL de cloruro de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH HCl}$), se dejó reposar por una noche para completar la reacción, se filtró el líquido y se llevó a un volumen final de 15 mL con agua destilada.

.- Finalmente, se midieron las muestras en el espectrómetro de fluorescencia atómica con vapor frío, marca Analytik Jena modelo Mercur Issue (figura 16).

.- Se utilizó una solución estándar de cloruro de mercurio (II) (HgCl_2) para la preparación de los patrones, los cuales estuvieron en un rango entre (0,5 – 5,0) $\mu\text{g/L}$ o ppb (partes por billón) y se les realizó el mismo tratamiento de las muestras.

- **Método de suelos y lodos por E. Zagal y A. Sadzawka (modificado)** ^[28].-

.- Se pesaron 0,5 g de muestra en tubos de ensayo y se les añadió 5mL de agua regia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1).

.- Se agitó en el equipo de ultrasonido por una hora.

.- Se agregó 1mL de permanganato de potasio (KMnO_4) 1% p/v a cada tubo y se agitó nuevamente en el ultrasonido por una hora.

.- Se añadieron unas gotas de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) concentrado hasta decolorar el exceso de permanganato, se dejó reposar por una noche para completar la reacción, se filtró el líquido y se llevó a un volumen final de 15 mL con agua destilada.

.- Finalmente se midieron las muestras en el espectrómetro de fluorescencia atómica con vapor frío, marca Analytik Jena modelo Mercur Issue (figura 16).

.- Se utilizó una solución estándar de cloruro de mercurio (II) (HgCl_2) para la preparación de los patrones, los cuales estuvieron en un rango entre (0,5 – 5,0) $\mu\text{g/L}$ o ppb (partes por billón) y se les realizó el mismo tratamiento de las muestras.

III.- Determinación de mercurio inorgánico por CV-AFS.

El método escogido para la determinación de mercurio inorgánico fue el propuesto por T. Tomiyasu y col.^[20] combinado con la digestión usada por J. Qian y col.^[22], y se presenta en el siguiente esquema:

0,5 g de muestra en tubos de vidrio + 6 mL de una solución de 0,03 M CuSO_4 ,

0,38 M KBr y ácido sulfúrico 5%.

↓
Agitó en ultrasonido por 1 h

5 mL de cloroformo, se agitó por 1 h más y se separaron las fases

Fase acuosa

Fase orgánica

llevó a un volumen final
de 15 mL con agua destilada
y se midió en el equipo

(no analizada ya que requiere
de más tiempo para el análisis
y se gasta más cantidad reactivos)

En la fase acuosa se encuentran todas las especies inorgánicas de mercurio. Los patrones fueron preparados en un rango de (0,5 – 5,0) $\mu\text{g/L}$ a partir de una solución estándar de HgCl_2 y se le realizó el mismo tratamiento de las muestras.

IV.- Características del equipo.^[19]

El equipo usado para la determinación de mercurio total y mercurio inorgánico está representado en la figura 16.

Figura 16.- Espectrómetro de fluorescencia atómica con vapor frío.



Los parámetros bajo los cuales se trabajó en el equipo de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS) son los mostrados en la tabla 8 ^[19]. Las muestras fueron diluidas en su mayoría 8 veces (1,25mL de muestra y se llevaron a 10 mL) para que la intensidad de su señal estuviera dentro del rango utilizado en la curva de calibración y poder determinar la concentración de mercurio en las muestras. El máximo valor de concentración medido por el equipo es de 5 ug/L o ppb. El programa utilizado fue el Win AAS 03.22.0 bajo el método de Without enrichment /FBR/0-5ug/L (sin enriquecimiento).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- **MERCURIO TOTAL.**

I.- Optimización del método de digestión.

Se tomaron tres muestras al azar, las cuales fueron analizadas por los dos métodos de digestión propuestos en la metodología experimental. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 9.

Tabla 9.- Concentración promedio de mercurio en muestras de suelo tratadas por los métodos: 1631 EPA y Zagal y Sadzawka.

Muestras	Método 1631 EPA ^[37]			Método Zagal y Sadzawka ^[28]		
	Concentración ($\mu\text{g Hg / Kg suelo}$)	C.V*	L.C* ² 95%	Concentración ($\mu\text{g Hg / Kg suelo}$)	C.V*	L.C* ² 95%
21	(141 \pm 10)	7,21	\pm 30,90	(155 \pm 4)	2,64	\pm 12,44
27	(991 \pm 10)	1,00	\pm 30,16	(1001 \pm 7)	0,71	\pm 21,78
38	(703 \pm 14)	1,97	\pm 42,10	(736 \pm 6)	0,81	\pm 18,12

* C.V: coeficiente de variación

*² L.C: límite de confianza al 95%

Para conocer si existían diferencias estadísticamente significativas entre ambos métodos, se aplicó la prueba de significancia ^[41], comparando los valores promedios de las concentraciones y sus desviaciones estándar, con el fin de establecer si las desigualdades existentes eran por errores aleatorios y/o por errores sistemáticos. Al comparar las desviaciones estándar de las muestras por ambos métodos, se determinó que son estadísticamente iguales (F crítica es mayor que la F calculada) como se muestra en la tabla 10. Por otro lado, al comparar los promedios de las muestras por los dos métodos, se encontró que también son similares (t crítico > t calculado), concluyéndose que ambos métodos son estadísticamente iguales y que cualquiera de los dos puede ser empleado para el tratamiento de las muestras.

Tabla 10.- Prueba de significancia de los métodos de digestión para determinar mercurio total.

Muestra	F calculada	F crítica ^[41]	t calculada	t crítica ^[41]
21	6,17	39	2,28	4,30
27	1,92	39	1,47	4,30
38	5,40	39	3,80	4,30

En ambos métodos se trataron las muestras con agua regia, la cual es una solución altamente corrosiva, capaz de extraer tanto las especies inorgánicas como orgánicas de mercurio para oxidarlas a ión mercúrico (Hg^{2+})^[37].

Para escoger el método adecuado de digestión, se tomó en consideración las diferencias existentes entre los agentes reductores y agentes oxidantes utilizados, así como el tiempo empleado en su preparación. Tanto el permanganato de potasio como la mezcla bromato - bromuro de potasio, son fuertes agentes oxidantes cuyas constantes de potencial estándar son $\varepsilon = 1,50\text{V}$ y $\varepsilon = 1,44\text{V}$, respectivamente. Se escogió el método con permanganato de potasio por ser un reactivo capaz de prepararse en poco tiempo, de reaccionar rápidamente con el analito y de utilizarse en poca cantidad, a diferencia del otro agente oxidante, el cual requirió de mayor tiempo y mayor cantidad de reactivo para su preparación.

Por otro lado, el peróxido de hidrógeno y el cloruro de hidroxilamina son fuertes agentes reductores, que fueron usados para eliminar el exceso de agente oxidante. Sin embargo, la velocidad de reacción con el peróxido de hidrógeno fue mayor que con hidroxilamina, no se perdió tiempo en su preparación y se consumió menor cantidad de reactivo.

Con todo lo antes mencionado, se decidió que el método de digestión a utilizar sería el de *Zagal y Sadzawka*^[28], ya que se emplean reactivos económicos, fáciles de preparar o que ya están listos en el laboratorio y que reaccionan rápidamente con el analito.

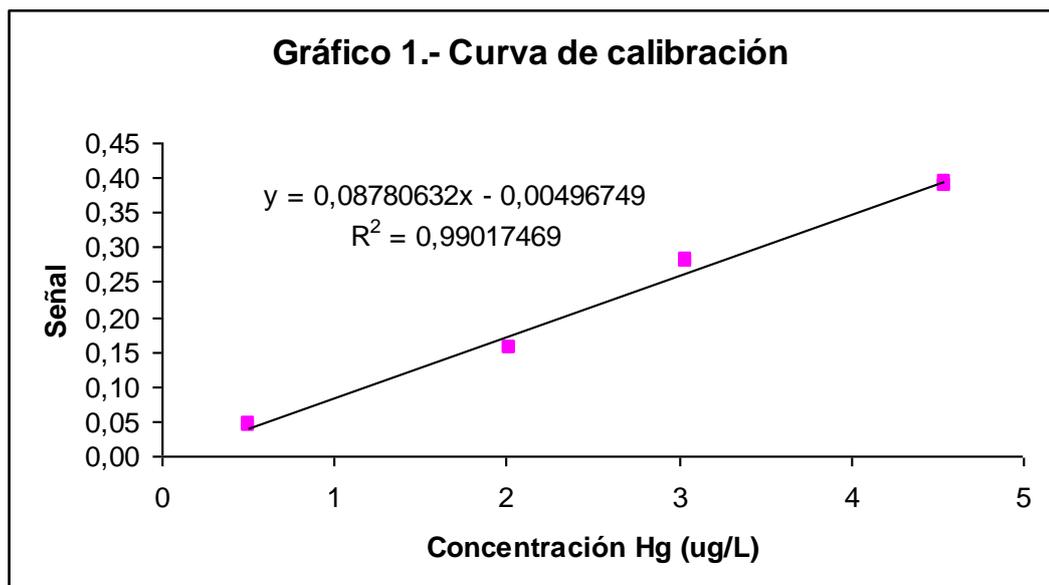
II.- Curva de calibración.

Para determinar la concentración de mercurio total en cada una de las muestras, se utilizó el método de regresión lineal (gráfico 1) y se prepararon patrones a partir de una solución estándar de mercurio (HgCl_2) (tabla 11).

Tabla 11.- Patrones y su señal a partir de los cuales se construyó la curva de calibración.

Patrón (ug/L)	Señal	Señal corregida*
(0,51 ± 0,04)	0,0579	0,0451
(0,51 ± 0,04)	0,0569	0,0440
(0,51 ± 0,04)	0,0560	0,0432
(2,02 ± 0,02)	0,1695	0,1566
(2,02 ± 0,02)	0,1669	0,1540
(2,02 ± 0,02)	0,1672	0,1543
(3,04 ± 0,02)	0,2906	0,2777
(3,04 ± 0,02)	0,2928	0,2799
(3,04 ± 0,02)	0,2937	0,2808
(4,55 ± 0,04)	0,3997	0,3868
(4,55 ± 0,04)	0,4014	0,3885
(4,55 ± 0,04)	0,4075	0,3946

* señal menos señal promedio del blanco.



III.- Figuras de mérito: Límite de detección y Límite de cuantificación.

Tanto el límite de detección (LOD) como el límite de cuantificación (LOQ) se determinaron mediante la medición del blanco, que contiene todos los reactivos utilizados para la digestión menos el analito de interés. El blanco fue medido 10 veces y se calculó el promedio de la señal más su desviación estándar.

El límite de detección, se determinó conociendo el promedio de la señal del blanco más tres veces su desviación estándar ($y + 3S$); por otro lado, el límite de cuantificación se calculó conociendo el promedio de la señal del blanco más 10 veces su desviación estándar ($y + 10S$). Dichos valores en concentración (ver Anexo I) se muestran en la tabla 12 y representan las figuras de mérito de la técnica empleada.

Tabla 12.- Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ).

Promedio de la señal del blanco	0,013
Desviación estándar	0,002
Límite de detección (LOD) ($\mu\text{g/L}$)	0,069
Límite de cuantificación (LOQ) ($\mu\text{g/L}$)	0,351

IV.- Validación del método.

Para la validación del método, se determinó el porcentaje de recuperación. Se escogieron dos muestras al azar, se les agregó $(30,0 \pm 0,1) \mu\text{g/L}$ de HgCl_2 y fueron tratadas por el método escogido. La tabla 13 muestra el porcentaje de recuperación en cada muestra.

Tabla 13.- Porcentaje de recuperación.

Muestra	Réplica	Concentración ($\mu\text{g/L}$) (muestra + HgCl_2 añadido)	Concentración muestra ($\mu\text{g/L}$)	Porcentaje de recuperación
38	1	(60 \pm 2)	(28,8 \pm 0,9)	(98 \pm 10) %
	2	(60 \pm 2)	(32,6 \pm 0,9)	
40	1	(34 \pm 1)	(3,4 \pm 0,9)	(104 \pm 4)%
	2	(35 \pm 1)	(2,9 \pm 0,9)	

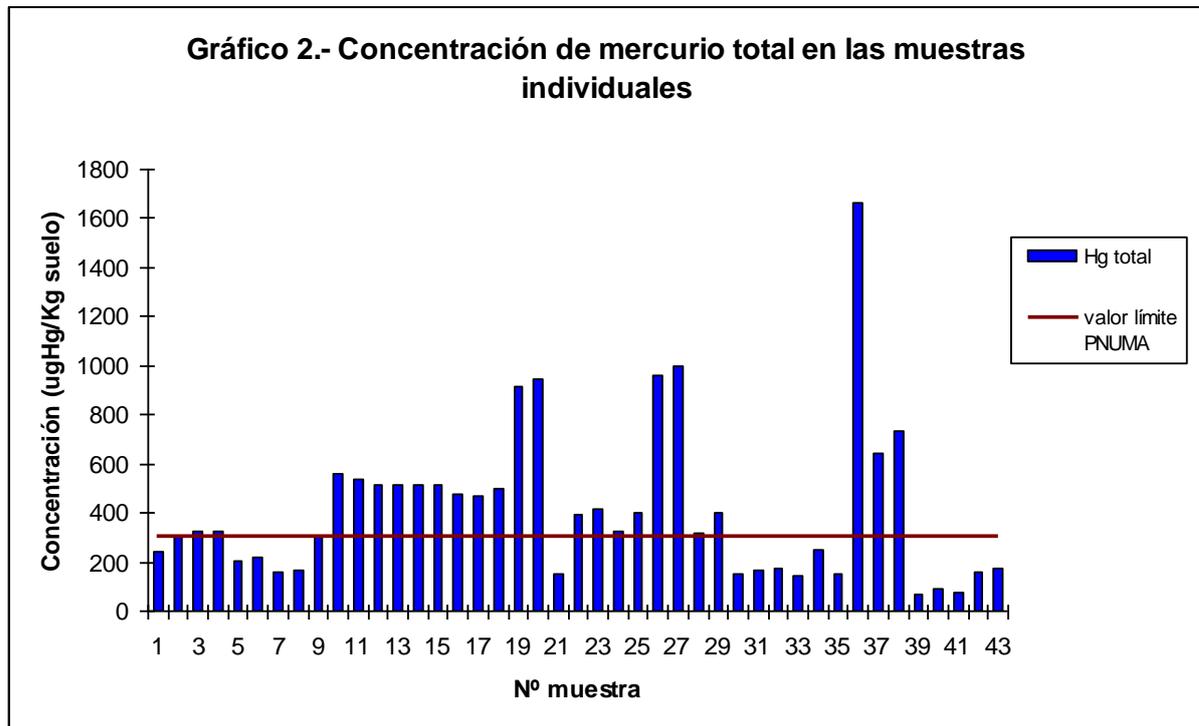
La bibliografía ^[28] y ^[2] establece que el porcentaje de recuperación en muestras de suelos debe estar entre 80 a 120%.

V.- Aplicación del método optimizado para el análisis de muestras reales.

Las muestras fueron digestadas por duplicado, se midieron en el espectrómetro de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS) y se obtuvieron las concentraciones mostradas en la tabla 14, las cuales fueron representadas en el gráfico 2.

Tabla 14.- Concentración promedio de mercurio total en muestras de suelos.

Nº muestra	Concentración ($\mu\text{gHg / Kgsuelo}$)	Nº muestra	Concentración ($\mu\text{gHg / Kgsuelo}$)	Nº muestra	Concentración ($\mu\text{gHg / Kgsuelo}$)
1	(239 \pm 28)	16	(490 \pm 29)	31	(165 \pm 29)
2	(304 \pm 34)	17	(472 \pm 32)	32	(172 \pm 31)
3	(327 \pm 31)	18	(501 \pm 34)	33	(146 \pm 32)
4	(322 \pm 33)	19	(917 \pm 36)	34	(253 \pm 31)
5	(204 \pm 34)	20	(942 \pm 36)	35	(155 \pm 29)
6	(220 \pm 33)	21	(155 \pm 41)	36	(1662 \pm 34)
7	(162 \pm 31)	22	(392 \pm 32)	37	(644 \pm 32)
8	(168 \pm 30)	23	(418 \pm 33)	38	(736 \pm 30)
9	(303 \pm 35)	24	(328 \pm 29)	39	(65 \pm 27)
10	(557 \pm 34)	25	(400 \pm 31)	40	(88 \pm 31)
11	(534 \pm 34)	26	(962 \pm 30)	41	(78 \pm 28)
12	(516 \pm 34)	27	(1001 \pm 30)	42	(156 \pm 26)
13	(514 \pm 33)	28	(315 \pm 32)	43	(172 \pm 30)
14	(512 \pm 35)	29	(401 \pm 32)		
15	(512 \pm 34)	30	(154 \pm 34)		

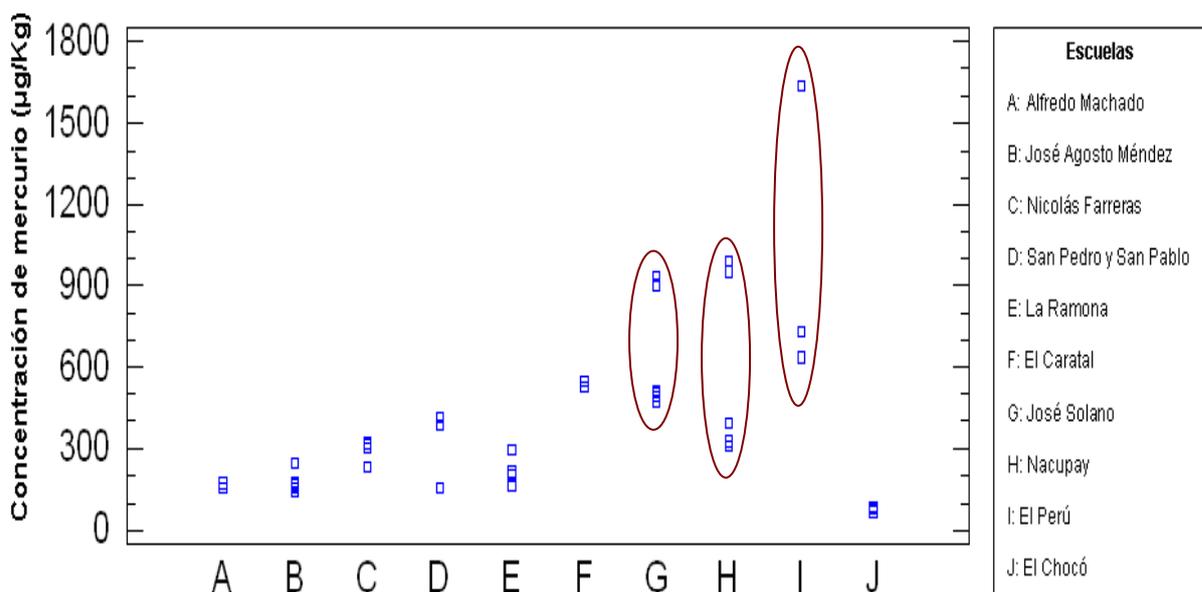


Según el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), los suelos presentan concentraciones naturales de mercurio entre (20 – 150) $\mu\text{g Hg/Kg}$ suelos, por otro lado, los valores máximos de mercurio debido a actividades antropogénicas, están entre (70 – 300) $\mu\text{g Hg/Kg}$ suelo seco. Se escogieron estos últimos valores como límite porque representan un estimado de los valores máximos de mercurio permitidos a nivel mundial.

Como se observa en el gráfico 2, algunas muestras superaron el valor máximo de mercurio en los suelos. Al agrupar dichos valores, se encontró cierta dispersión entre las muestras pertenecientes a una misma escuela, como se representa en el gráfico 3 ^[43], probablemente debido a la mayor presencia de especies de azufre, materia orgánica y arcillas, que constituyen la capa superficial de los suelos y que son responsables de la retención del mercurio en unas zonas más que en otras, como ha sido reportado en los trabajos realizados por algunos autores consultados ^[21, 25, 26 y 29]. También cabe mencionar, como indican otros autores, que algunas condiciones climáticas influyen en la

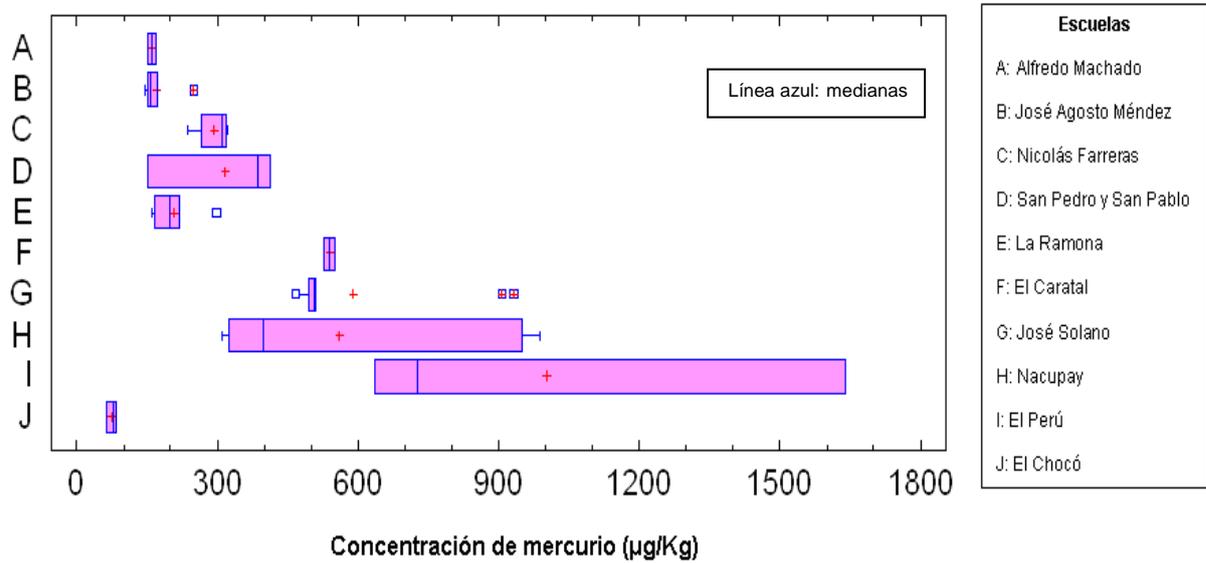
retención del mercurio en los suelos como son las elevadas temperatura y la baja humedad.^[1] En el gráfico 3 ^[43] se observa que la escuela El Perú (letra I), presenta una mayor dispersión entre sus muestras, seguida por las escuelas Nacupay (letra H) y José Solano (letra G).

Gráfico 3.- Dispersión según Muestra



Por otro lado, debido a la dispersión encontrada en la mayoría de las escuelas, las muestras no presentaron una distribución normal o simétrica alrededor de un valor promedio. El gráfico 4 ^[43] proporciona una visión general de la distribución asimétrica de los datos, indicando que la mejor manera de obtener una concentración representativa de mercurio por escuela es mediante la determinación de las medianas y no de los promedios.^[41]

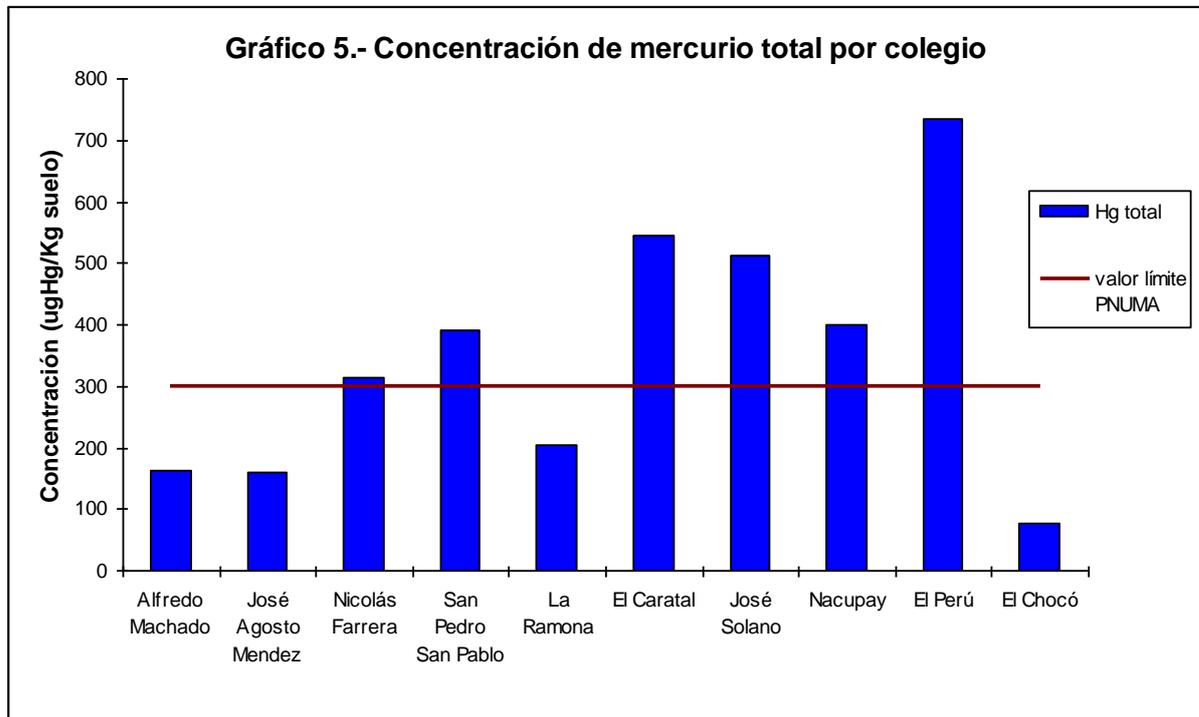
Gráfico 4.- Cajas y Bigotes



La tabla 15 muestra los valores de las medianas de las concentraciones de mercurio para cada escuela analizada y el gráfico 5 es la representación en barra de las mismas.

Tabla 15.- Concentración de mercurio total en las escuelas.

Escuelas	Hg total (µg Hg / Kg suelo)
Alfredo Machado	(164 ± 40)
José Agosto Méndez	(160 ± 36)
Nicolás Farrera	(313± 47)
San Pedro y San Pablo	(392 ± 31)
La Ramona	(204± 34)
El Caratal	(546 ± 48)
José Solano	(512 ± 34)
Nacupay	(401 ± 44)
El Perú	(736 ± 55)
El Chocó	(78 ± 27)



En el gráfico 5, se observa que las escuelas Alfredo Machado, José Agosto Méndez (al lado del hospital) y Nicolás Farreras, ubicadas en el casco central del pueblo, presentaron concentraciones por debajo del valor límite o cercanos a éste, quizás por la ausencia de molinos y minas en sus alrededores. Por otro lado, las escuelas como El Caratal (al lado del molino de Minerven), José Solano y Nacupay (cerca del río Yuruari), que se encuentran fuera del casco central y próximas a los molinos, mostraron concentraciones por encima del valor máximo, tal vez por encontrarse cerca de los sitios que utilizan y emiten mercurio durante el proceso de extracción del oro.

Es importante resaltar, que la escuela El Perú, ubicada en las afueras del pueblo y en cuyos alrededores hay minas y molinos, fue la que reportó los mayores niveles de mercurio en sus jardines. Por otra parte, la escuela con menor concentración de mercurio fue El Chocó, que se encuentra muy alejada del pueblo y en sus cercanías se práctica más la agricultura que la minería.

En la escuela La Ramona se obtuvieron concentraciones de mercurio por debajo del valor límite, resultado que no se esperaba, debido a la presencia de molinos en sus zonas aledañas, esto quizás pudo deberse a que sus suelos fueron removidos de un lugar a otro durante el proceso de construcción y posiblemente en sus capas superiores no se ha depositado suficiente mercurio proveniente de los molinos.

La escuela San Pedro y San Pablo presentó concentraciones de mercurio por encima del valor límite. Se encuentra ubicada cerca del casco central del pueblo y a pesar de que en sus alrededores no hay minas ni molinos cercanos, se consideró que podría ser el viento el principal responsable del transporte del mercurio desde la zona de los molinos hacia la escuela, puesto que el mismo soplaba en dicha dirección.

- ***MERCURIO INORGÁNICO.***

Debido a las altas concentraciones de mercurio total reportadas, se quiso conocer la concentración del mercurio orgánico en los suelos, por presentar una mayor toxicidad. En el presente trabajo de investigación se determinó la concentración de mercurio inorgánico en las muestras, debido al largo tiempo y el mayor gasto de reactivos requeridos para determinar mercurio orgánico.

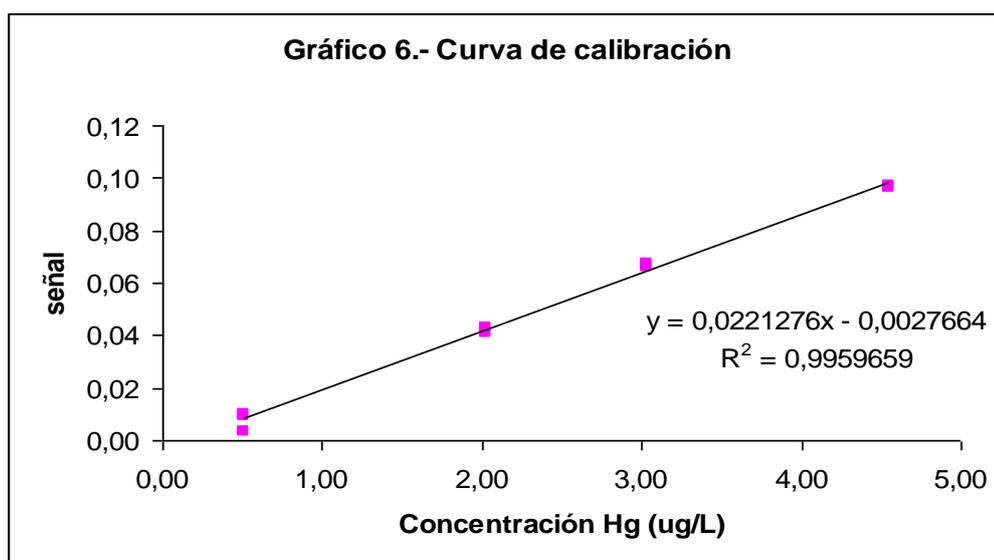
I.- Curva de Calibración.

Se construyó una curva de calibración (tabla 16 y gráfico 5) a partir de la cual se pudo determinar la concentración de mercurio inorgánico en las muestras. Los patrones fueron preparados a partir de una solución estándar de cloruro de mercurio (II) (HgCl_2).

Tabla 16.- Patrones y su señal a partir de los cuales se construyó la curva de calibración.

Patrón ($\mu\text{g/L}$)	Señal	Señal corregida*
(0,50 \pm 0,04)	0,0148	0,0094
(0,50 \pm 0,04)	0,0155	0,0102
(0,50 \pm 0,04)	0,0087	0,0034
(2,02 \pm 0,02)	0,0461	0,0408
(2,02 \pm 0,02)	0,0475	0,0421
(2,02 \pm 0,02)	0,0483	0,0430
(3,04 \pm 0,02)	0,0716	0,0663
(3,04 \pm 0,02)	0,0718	0,0665
(3,04 \pm 0,02)	0,0723	0,0669
(4,55 \pm 0,04)	0,1016	0,0963
(4,55 \pm 0,04)	0,1023	0,0970
(4,55 \pm 0,04)	0,1022	0,0969

* señal menos señal promedio del blanco



II.- Validación del método de extracción del mercurio inorgánico.

Para la validación del método se determinó el porcentaje de recuperación, contaminando dos muestras al azar con $(30,0 \pm 0,1) \mu\text{g/L}$ de HgCl_2 , obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 17. El rango reportado en la bibliografía para el porcentaje de recuperación en muestras de suelos es de $(80 - 120) \%$ [28] y [2].

Tabla 17.- Porcentaje de recuperación.

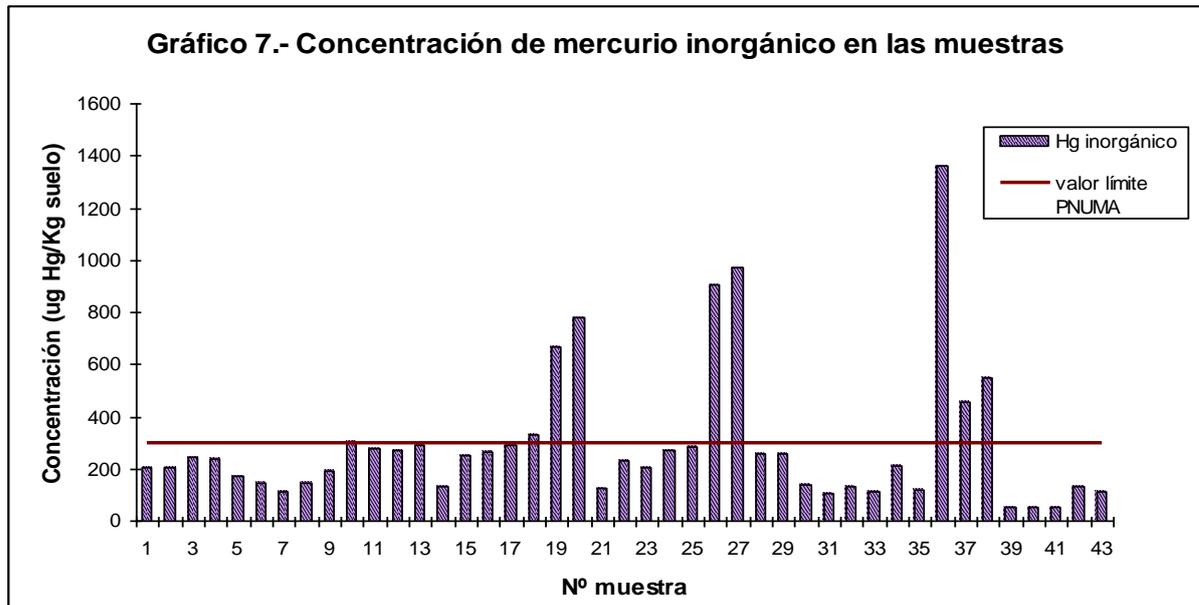
Muestra	Réplica	Concentración ($\mu\text{g/L}$) (muestra + HgCl_2 añadido)	Concentración muestra ($\mu\text{g/L}$)	Porcentaje de recuperación
38	1	(53 \pm 1)	(18,4 \pm 0,5)	(114 \pm 4) %
	2	(55 \pm 1)	(22,0 \pm 0,6)	
40	1	(37 \pm 1)	(2,2 \pm 0,5)	(115 \pm 4)%
	2	(36 \pm 1)	(2,1 \pm 0,5)	

III.- Concentración en las muestras.

El mercurio inorgánico se determinó usando la metodología propuesta por T. Tomiyasu y col.^[20] La afinidad de los iones de cobre (II) (Cu^{2+}) por la materia orgánica y la de los iones de bromuro (Br^-) por los iones de mercurio, permitió la extracción de las especies de mercurio.^[22] Una vez digestadas, se analizó la fase acuosa en el equipo de CV-AFS, y los resultados se representaron en la tabla 18 y el gráfico 7.

Tabla 18.- Concentración de mercurio inorgánico en muestras de suelos.

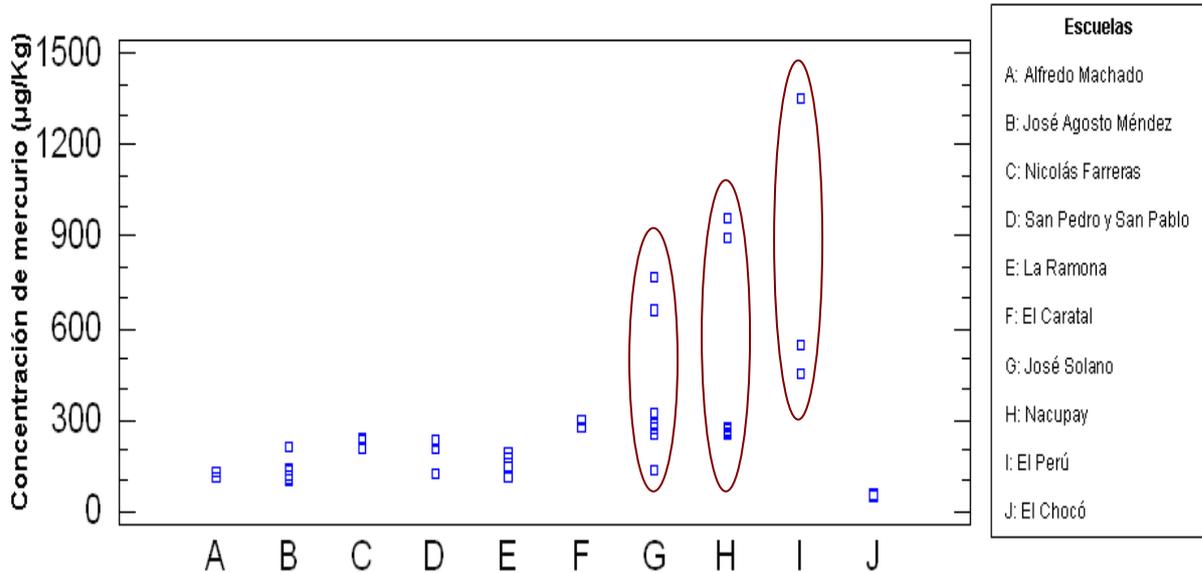
Nº muestra	Concentración ($\mu\text{gHg / Kgsuelo}$)	Nº muestra	Concentración ($\mu\text{gHg / Kgsuelo}$)	Nº muestra	Concentración ($\mu\text{gHg / Kgsuelo}$)
1	(208 \pm 18)	16	(264 \pm 18)	31	(106 \pm 14)
2	(206 \pm 18)	17	(291 \pm 19)	32	(134 \pm 14)
3	(243 \pm 18)	18	(329 \pm 20)	33	(110 \pm 13)
4	(240 \pm 18)	19	(665 \pm 21)	34	(212 \pm 21)
5	(174 \pm 19)	20	(778 \pm 25)	35	(118 \pm 19)
6	(148 \pm 22)	21	(125 \pm 23)	36	(1364 \pm 35)
7	(112 \pm 20)	22	(232 \pm 13)	37	(457 \pm 22)
8	(145 \pm 22)	23	(207 \pm 14)	38	(551 \pm 22)
9	(193 \pm 17)	24	(269 \pm 20)	39	(54 \pm 19)
10	(302 \pm 20)	25	(283 \pm 21)	40	(56 \pm 19)
11	(280 \pm 18)	26	(908 \pm 28)	41	(53 \pm 19)
12	(274 \pm 19)	27	(972 \pm 26)	42	(133 \pm 18)
13	(291 \pm 19)	28	(258 \pm 20)	43	(114 \pm 20)
14	(133 \pm 21)	29	(259 \pm 17)		
15	(252 \pm 19)	30	(140 \pm 13)		



Según el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), los valores máximos de mercurio total están comprendidos entre (70 – 300) $\mu\text{g Hg / Kg suelo}$. Se tomaron dichos valores como límites, debido a que en la bibliografía consultada no se reportan concentraciones permisibles de mercurio inorgánico.

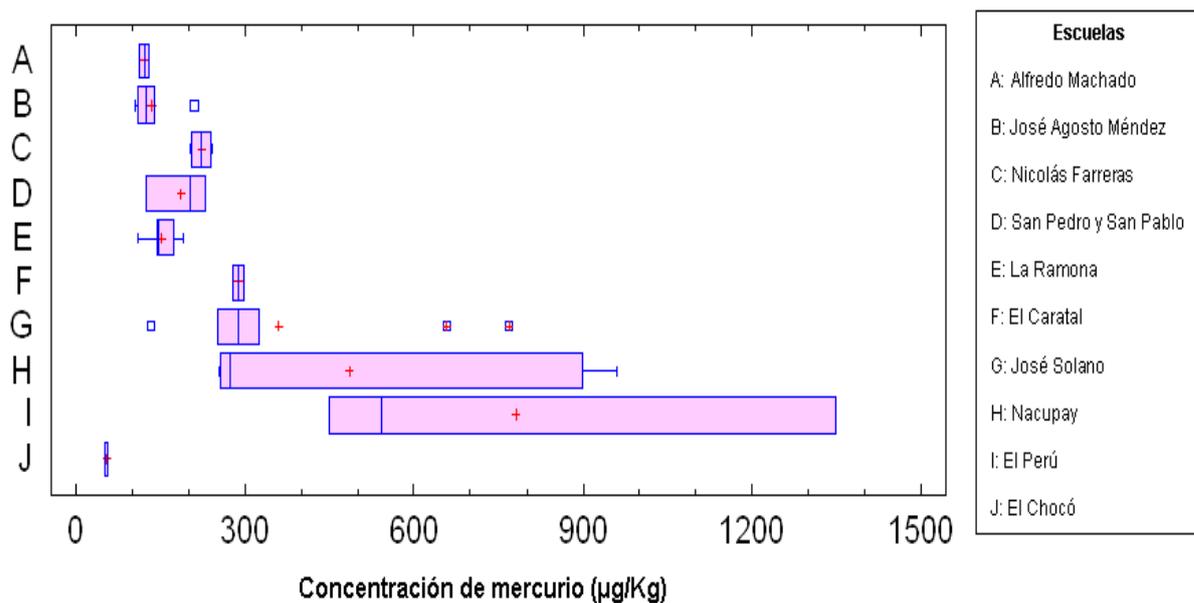
En el gráfico 7, se observa que algunas muestras sobrepasan el valor máximo permitido de mercurio en los suelos. Al agrupar los valores, se encontró la misma dispersión observada en el caso de mercurio total, como se representa en el gráfico 8 ^[43], y como ya se había mencionado, esto quizás puede ser debido a la presencia de mayores especies de azufre, materia orgánica y arcillas, que constituyen la capa superficial de los suelos ^[21, 25, 26 y 29]. En el gráfico 8, la escuela El Perú (letra I) es la que presenta mayor dispersión entre sus muestras, seguida por las escuelas Nacupay (letra H) y José Solano (letra G).

Gráfico 8.- Dispersión según Muestra



Debido a la dispersión encontrada, las muestras no mostraron una distribución normal o simétrica alrededor de un valor promedio. El gráfico 9 ^[43] es una representación de la distribución asimétrica de los resultados, indicando que la mejor forma de obtener un estimado de las concentraciones de mercurio por escuela es mediante el uso de las medianas.

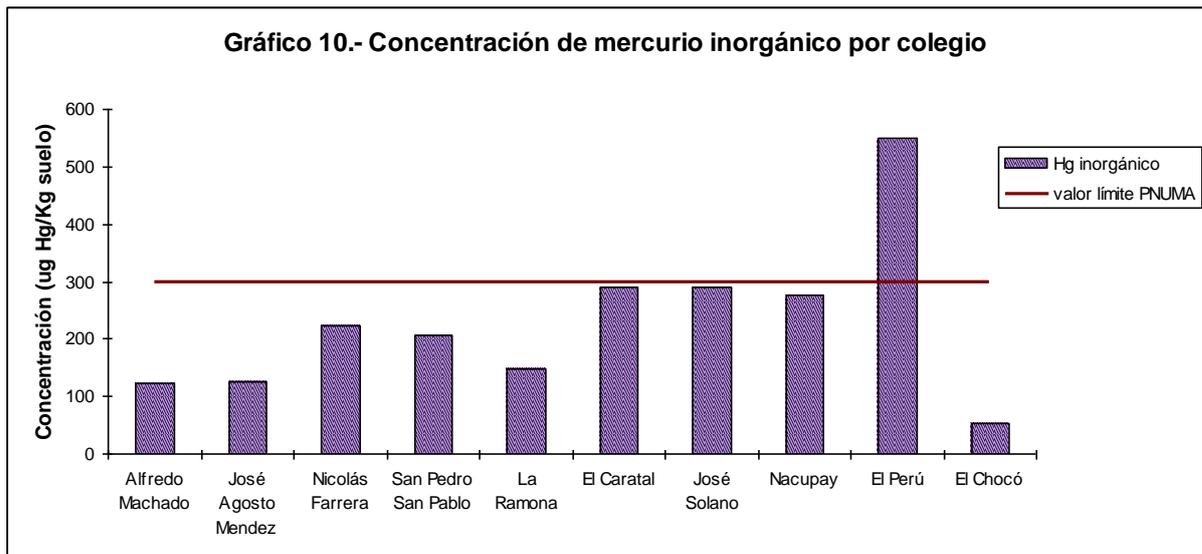
Gráfico 9.- Cajas y Bigotes



En la tabla 19 y en el gráfico 10 se muestran los valores de las medianas determinadas para cada escuela.

Tabla 19.- Concentración de mercurio inorgánico en los suelos de los colegios.

Escuelas	Hg inorgánico ($\mu\text{g Hg / Kg suelo}$)
Alfredo Machado	(124 \pm 27)
José Agosto Méndez	(126 \pm 24)
Nicolás Farrera	(224 \pm 25)
San Pedro y San Pablo	(207 \pm 14)
La Ramona	(148 \pm 19)
El Caratal	(291 \pm 27)
José Solano	(291 \pm 19)
Nacupay	(276 \pm 29)
El Perú	(551 \pm 22)
El Chocó	(54 \pm 19)



El gráfico 10 es la representación en barras de las concentraciones de mercurio inorgánico agrupadas por escuela. Las Instituciones Educativas ubicadas en el casco central del pueblo como Alfredo Machado, José Agosto Méndez y Nicolás Farreras, presentaron concentraciones por debajo del valor límite, posiblemente debido a la ausencia de minas y molinos en sus alrededores. La

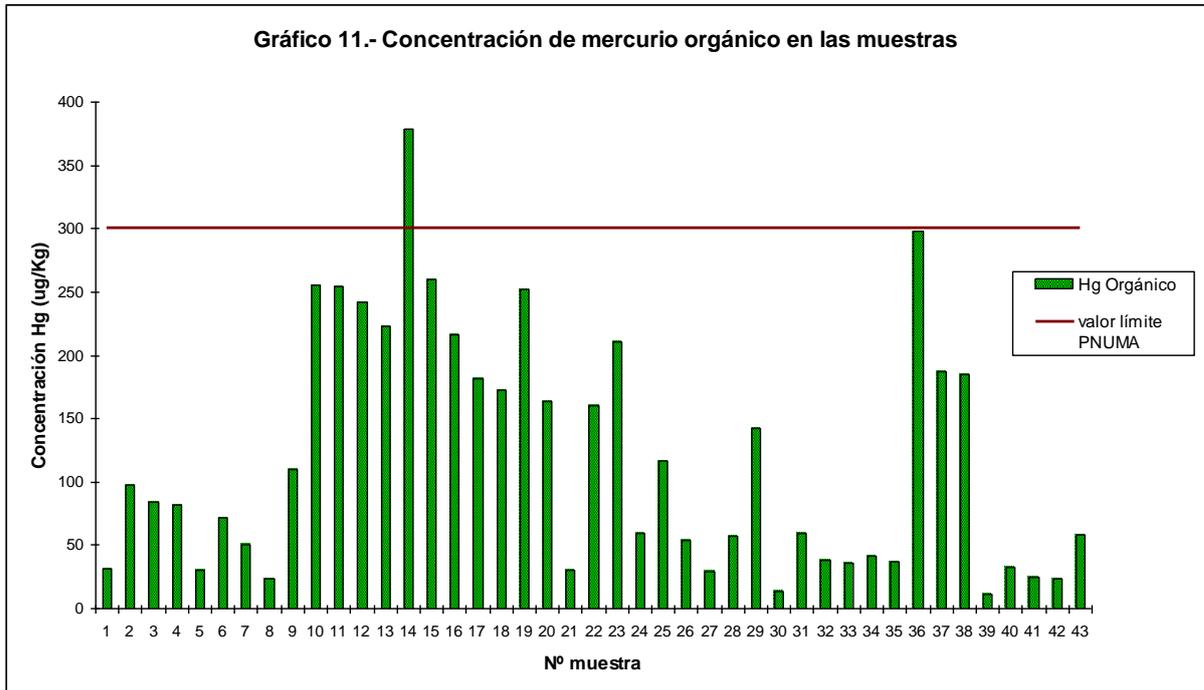
escuela El Perú, fue la que presentó mayores concentraciones de mercurio inorgánico, tal vez por la presencia de minas y molinos en sus cercanías.

- **MERCURIO ORGÁNICO.**

Tanto el mercurio total como el inorgánico se determinaron en forma directa en cada una de las muestras y por diferencia se pudo conocer las concentraciones de mercurio orgánico, las cuales se presentan en la tabla 20 y gráfico 11.

Tabla 20.- Concentración de mercurio orgánico en las muestras de suelos.

Nº muestra	Concentración (µgHg / Kgsuelo)	Nº muestra	Concentración (µgHg / Kgsuelo)	Nº muestra	Concentración (µgHg / Kgsuelo)
1	(31 ± 33)	16	(216 ± 33)	31	(59 ± 25)
2	(98 ± 38)	17	(181 ± 37)	32	(38 ± 33)
3	(84 ± 36)	18	(172 ± 39)	33	(36 ± 34)
4	(82 ± 38)	19	(252 ± 41)	34	(41 ± 38)
5	(30 ± 40)	20	(164 ± 44)	35	(37 ± 35)
6	(72 ± 40)	21	(30 ± 44)	36	(298 ± 49)
7	(50 ± 38)	22	(160 ± 34)	37	(187 ± 39)
8	(23 ± 35)	23	(211 ± 36)	38	(185 ± 59)
9	(110 ± 38)	24	(59 ± 34)	39	(11 ± 32)
10	(255 ± 39)	25	(117 ± 37)	40	(32 ± 33)
11	(254 ± 38)	26	(54 ± 41)	41	(25 ± 33)
12	(242 ± 40)	27	(29 ± 38)	42	(23 ± 32)
13	(223 ± 38)	28	(57 ± 39)	43	(58 ± 36)
14	(379 ± 38)	29	(142 ± 36)		
15	(260 ± 40)	30	(14 ± 36)		



El valor máximo utilizado fue el establecido por la PNUMA para mercurio total, debido a que en la literatura consultada no se reportan concentraciones límites de mercurio orgánico.

Como se observa en el gráfico 11, en la mayoría de los casos, la concentración de mercurio orgánico es menor al valor máximo permitido, sólo en el caso de la muestra 14 ocurrió lo contrario, quizás por la presencia de mayor cantidad de bacterias anaeróbicas, humedad, materia orgánica, entre otros, capaces de transformar el mercurio inorgánico en orgánico, como se ha establecido en los trabajos realizados. [21, 25 y 26]

Al agrupar las muestras por escuela (tabla 21 y gráfico 12), se observó la distribución del mercurio total, inorgánico y orgánico en las mismas.

Tabla 21.- Concentración de mercurio total, inorgánico y orgánico por escuela.

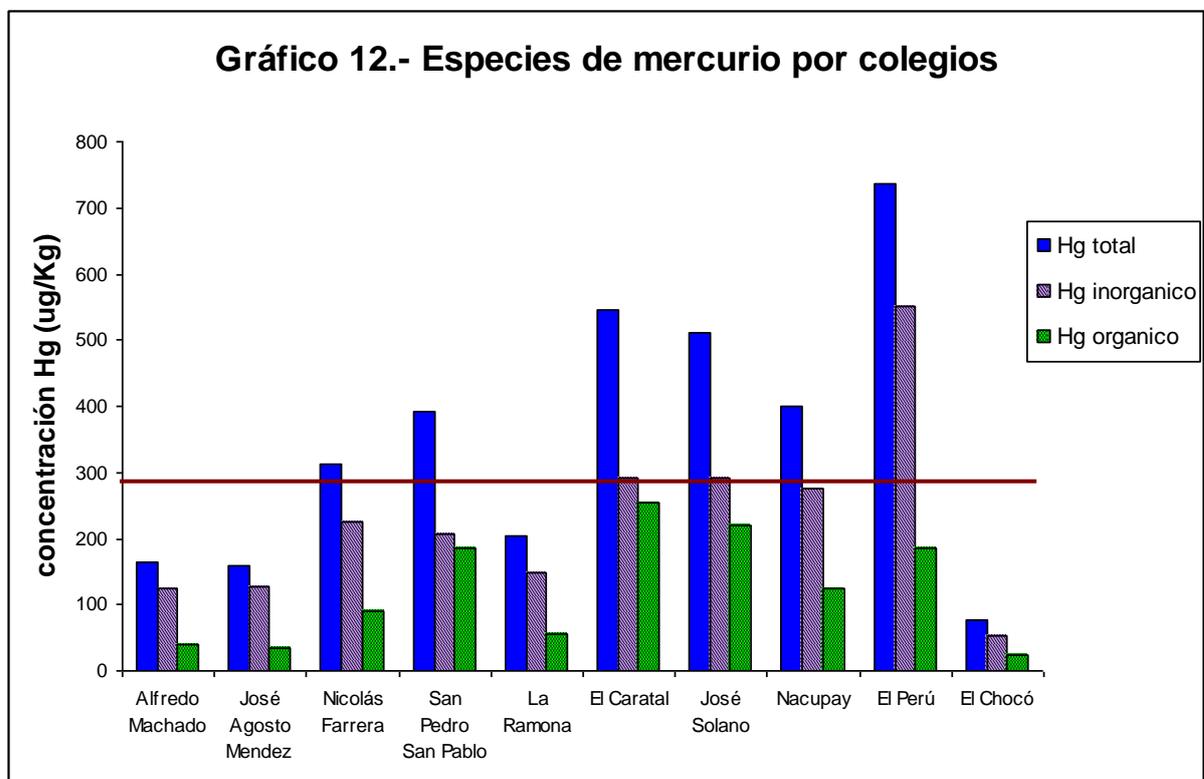
Escuelas	Concentración Hg total ($\mu\text{g Hg / Kg suelo}$)	Concentración Hg inorgánico ($\mu\text{g Hg / Kg suelo}$)	Concentración Hg orgánico ($\mu\text{g Hg / Kg suelo}$)
Alfredo Machado	(164 \pm 40)	(124 \pm 27)	(41 \pm 48)
José Agosto Méndez	(160 \pm 36)	(126 \pm 24)	(34 \pm 43)
Nicolás Farrera	(313 \pm 47)	(224 \pm 25)	(89 \pm 53)
San Pedro y San Pablo	(392 \pm 31)	(207 \pm 14)	(185 \pm 34)
La Ramona	(204 \pm 34)	(148 \pm 19)	(56 \pm 39)
El Caratal	(546 \pm 48)	(291 \pm 27)	(255 \pm 55)
José Solano	(512 \pm 34)	(291 \pm 19)	(221 \pm 39)
Nacupay	(401 \pm 44)	(276 \pm 29)	(125 \pm 53)
El Perú	(736 \pm 55)	(551 \pm 22)	(185 \pm 59)
El Chocó	(78 \pm 27)	(54 \pm 19)	(24 \pm 33)

La tabla 22 representa la distribución en porcentaje de cada forma de mercurio: inorgánico y orgánico, para conocer en que proporción se encuentran en los suelos.

Tabla 22.- Porcentaje de mercurio inorgánico y orgánico por escuela.

Escuelas	Porcentaje p/p de Hg inorgánico ($\mu\text{g Hg Inorg}/ \mu\text{g Hg total}$)	Porcentaje p/p de Hg orgánico ($\mu\text{g Hg Org} / \mu\text{g Hg total}$)
Alfredo Machado	76	24
José Agosto Méndez	79	21
Nicolás Farrera	72	28
San Pedro y San Pablo	53	47
La Ramona	73	27
El Caratal	53	47
José Solano	57	43
Nacupay	69	31
El Perú	75	25
El Chocó	69	31

Gráfico 12.- Especies de mercurio por colegios



En el gráfico 12 se muestra la distribución del mercurio total y las dos formas de mercurio: inorgánico y orgánico en cada una de las escuelas. La pequeña concentración de mercurio orgánico en los suelos de las escuelas podría ser debido a la poca presencia de bacterias anaeróbicas, que son las encargadas de la formación del enlace mercurio – carbono, y a la baja humedad de los suelos ^[21, 25, 26, 29, 30 y 32]. El gráfico también muestra que la contaminación de los suelos por mercurio es debido a la presencia mayoritaria de especies inorgánicas, y que la escuela con mayor concentración de mercurio total e inorgánico fue El Perú, debido posiblemente a la proximidad de minas, molinos y a las actividades realizadas en sus alrededores.

Estas concentraciones de mercurio (total, inorgánico y orgánico) encontradas en los jardines de la Instituciones Educativas son preocupantes, ya que los niños están expuestos constantemente a las emisiones de mercurio proveniente de los suelos, puesto que ellos juegan con esas tierras, realizan diferentes actividades en los jardines y el mercurio puede entrar a su cuerpo a través de las vías respiratorias, la boca y por los poros de la piel, causando serios daños en su salud. Con estos resultados obtenidos, se pudo concluir:

CONCLUSIONES

.- El factor de recuperación indicó que los métodos de extracción de mercurio total e inorgánico fueron adecuados, por encontrarse dentro del rango establecido (80 – 120)%.

.- Por medio del gráfico de caja y bigotes se pudo mostrar la distribución no simétrica de los valores obtenidos y la mejor forma de representar los resultados fue mediante el uso de las medianas y no de los promedios.

.- La mayor parte del mercurio presente en los suelos fue encontrado bajo la forma de mercurio inorgánico en un rango entre (53 – 79)% p/p.

.- La baja concentración de mercurio orgánico, fue quizás debido a la poca presencia de bacterias anaeróbicas y humedad en los suelos.

.- Los colegios que presentaron mayor concentración de mercurio total y mercurio inorgánico fueron aquellos que se encuentran ubicados cerca de las minas y molinos, superando los valores límites establecidos por la PNUMA, (70 – 300) ug Hg / Kg suelo.

RECOMENDACIONES

.- Tomar en consideración, para futuros trabajos, la medición de la dirección del viento, con los instrumentos adecuados, por ser de gran importancia en el transporte de mercurio y su depósito en los suelos.

.- El empleo de plantas capaces de absorber metales pesados, pueden ser utilizadas en las escuelas que presentaron concentraciones elevadas de mercurio para disminuir la contaminación en los suelos como se ha reportado en algunos trabajos realizados ^[23 y 31].

BIBLIOGRAFIA

- [1].- X. Matínez. “El mercurio como contaminante global: Desarrollo de metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación al medio ambiente”. Universidad de Barcelona. Departamento de Química. Marzo 2004.
- [2].- Mayasa. “Documento informativo para la Evaluación Mundial del Mercurio”.
- [3].- PNUMA. “Evaluación mundial sobre mercurio”. Diciembre 2002.
- [4].- M. Ramírez; A. García y J. Castro “La contaminación por mercurio en México”. Autónoma del Estado de México. Gaceta Ecológica número 072, (2004) pp. 21-34.
- [5].- P. Higuera y R. Oyarzum. “Contaminación, reales decretos y el legado minero de España” Universidad Castilla –La Mancha. Departamento de Cristalografía y Mineralogía.
- [6].- F. Morel; A. Kraepiel y M. Amyot. “The Chemical Cycle and Bioaccumulation of Mercury”. Annual Reviews. 1998. 543 – 566.
- [7].- E. Viñuela “Características generales de los elementos trazas. Evaluación según Codex Alimentarius”.
- [8].- A. Carrasquero y M. Adams “Comparación de métodos para el análisis de mercurio en suelos procedentes de El Callao, Estado Bolívar, Venezuela”. Facultad de Agronomía UCV.APR , Vol 27 (2002) N°4.

- [9].- A. Carrasquero y M. Adams “Fraccionamiento de mercurio en suelos de áreas contaminadas de El Callao, Estado Bolívar, Venezuela”. *Agronomía Tropical*. vol 53 N°3. (2003).
- [10].- R. Álvarez, A. Ordóñez, J. Loredó. “Anomalías de mercurio en suelos de Asturias. Comparación con los niveles de fondo” Departamento de Exploración y Prospección de Minas. España. (2005).
- [11].- “Minería” <http://es.wikipedia.org/wiki/Miner%C3%ADa> [citado Octubre 2009].
- [12].- “Minería” http://es.encarta.msn.com/encyclopedia_761575410/Miner%C3%ADa.htm [citado Octubre 2009].
- [13].- M. Sabroso y A. Pastor. “Guía sobre suelos contaminados”. Zaragoza 2004.
- [14].- D. Galdames “Contaminación de los Suelos”. Universidad de Santiago de Chile.[http://www.fortunecity.es/expertos/profesor/171/suelos.html#CONTAMINACION DE LOS SUELOS](http://www.fortunecity.es/expertos/profesor/171/suelos.html#CONTAMINACION_DE_LOS_SUELOS). Chile (2004) [citado Mayo 2010]
- [15].- “Taxonomía de los suelos de Venezuela”
http://www.mipunto.com/venezuelavirtual/mapas/mapa_taxonomia_suelos.html
[citado Mayo 2010]
- [16].- “Región de Guayana, El Callao” <http://es.wikipedia.org/wiki/Callao>. [citado Octubre 2009]
- [17].- A. Fernández y G. Cañón “Mercurio: Una solución venenosa”. Universidad Politécnica de Madrid. *Environmental Science and Technology* (2006).
- [18].- D. Díaz “Contribución al desarrollo de métodos de análisis para la especiación de compuestos mercuriales en tejidos de peces”. Tesis de Maestría. Universidad Central de Venezuela. Noviembre (2005).

[19].- Espectrómetro de fluorescencia atómica con vapor frío. Analytikjena. “Manual Mercur Issue”. Año 2003.

[20].- T. Tomiyasu; A. Nagano; H. Sakamoto y N. Yonehara. “Differential Determination Of Organic Mercury and Inorganic Mercury in Sediment, Soil and Aquatic Organisms by Cold – Vapor Atomic Absorption Spectrometry”. Analytical Science. Volumen 12 (1996) pág 477 – 481.

[21].- M. Inácio; P. Pereira y M.S. Pinto “Mercury contamination in sandy soils surrounding an industrial emission source (Estarreja , Portugal)”. Geoderma Volumen 85 (1998) pág 325 – 339.

[22].- J. Qian; U. Skjellberg y W. Bleam “Efficiency of solvent extraction methods for the determination of methylmercury in forest soils” Fesenius Journal Analytical Chemical. Volumen 367 (2000) pág 467 – 473.

[23].- P. Bolívar, F. Contreras, E. Adams, A. García, F. Santos y M. Adams. “Acumulación de mercurio por Vetiver en condiciones de invernadero en suelos contaminados de El Dorado, Estado Bolívar” Facultad de Agronomía UCV. Universidad de Salamanca España. (www.vetiver.com/ICV4pdf.s/BA21es.pdf). [citado Septiembre 2009]

[24].- M. Almeida; L. Lacerda; R. Bastos y J. Herrmann. “Mercury loss from soils following conversion from forest to pasture in Rondonia, Western Amazon, Brasil”. Environmental Pollution Volumen 137 (2005) pág 179 – 186.

[25].- S. Remy, P. Prudent y J. Probst “Mercury speciation in soils of the industrialised Thur River catchment (Alsace, France). Applied Geochemistry Volumen 21 (2006) pág 1855 – 1867.

- [26].- J. Gray, M. Hines y H. Biester. "Mercury methylation influenced by areas of past mercury mining in the Terlingua district , Southwest Texas, USA". Applied Geochemistry Volumen 21 (2006) pág 1940 – 1954.
- [27].- L. Boszken; A. Kowalski "Total Mercury in Floodplain Soils of the Warta River, Poland" Polish. J. of Environ. Stud. Volumen 16 (2007) pág 517 – 523.
- [28].- E. Zagal y A. Sadzawka. "Protocolo de métodos de análisis para suelos y lodos" Universidad de Concepción. Facultad de Agronomía, Chillán. Gobierno de Chile (2007).
- [29].- P. Li; X. Feng; L. Shang; G. Qiu; B. Meng; P. Liang y H. Zhang. "Mercury pollution from artisanal Mercury mining in Tongren, Guizhou, China". Applied Geochemistry volumen 23 (2008) pág 2055 – 2064.
- [30].- X. Yin; C. Yao; J. Song; Z. Li; C. Zhang; W. Qian; D. Bi; C. Li; Y. Teng; L. Wu; H. Wan y Y. Luo. "Mercury contamination in vicinity of secondary copper smelters in Fuyang, Zhejiang Province, China: levels and contamination in topsoils". Environmental Pollution Volumen 157 (2009) pág 1787 – 1793.
- [31].- A. García; A. Murciego; E. Álvarez; I. Santa y M. Rodríguez. "Mercury in soils and plants in an abandoned cinnabar mining area (SW Spain)". Journal of Hazardous Materials Volumen 168 (2009) pág 1319 – 1324.
- [32].- W. Durao; H. Leombart; M. Campos; O. Aquino; C. Carvalho; P. Fleming; J. Borba y C. Carvalhinho. "Speciation, distribution and transport of Mercury in contaminated soils from Descoberto, Minas Gerais, Brazil" Journal of the Environmental Monitoring. Volumen 11 (2009) pág 1056 – 1063.

- [33].- N. Issaro; C. Abi-Ghanem y A. Bermond “Fractionation Studies of Mercury in soils and sediments: A review of the Chemicals reagents used for Mercury extraction”. *Analytica Chimica Acta*. Volumen 631 (2009) pág 1 – 12.
- [34].- E. Bailey. “Mercury Analytical Methods”. Pág 487 – 505. Archivo pdf [citado Julio 2009]
- [35].-D. Skoog; F. Holler y T. Nieman. “Principios de Análisis Instrumental” 5º Edición. Editorial Mc Graw Hill. España 2003. Pág 269 – 289, 537 – 573 y 730 – 799.
- [36].- K. H. Tan. “Soil Sampling, Preparation and Analysis” 2º Edición. Editorial Marcel Dekker, Inc. New York 2005. Pág 21 – 24.
- [37].- EPA Methods “Appendix to Method 1631. Total Mercury in tissue, sediment and soil by acid digestion and BrCl oxidation” January 2001.
- [38].- <http://suelooh.blogspot.es> [citado Octubre 2009]
- [39].- <http://www.safa.edu.uy/suelo/capitulo1.htm> [citado Octubre 2009]
- [40].- D. Skoog; D. West; F Holler y S. Crouch “Química Analítica”. 7ª Edición. Editorial Mc Graw Hill. México 2000. Pág 159 – 164.
- [41].-J. Miller y J. Miller. “Estadística y Quimiometría para Química Analítica“. 4º Edición. Editorial Prentice Hall. España 2005. pág 45 – 54, 158 – 161 y 263 – 265.
- [42].- Programa “Statgraphics Plus”. Versión 5.1 (2009).

ANEXO I

- **Ecuaciones utilizadas.-**

.- **señal LOD** = $\bar{y} + 3s$ \bar{y} = promedio de la señal del blanco.
 s = desviación estándar del blanco.

.- **señal LOQ** = $\bar{y} + 10s$

.- **Concentración del LOD** = $\frac{\text{señalLOD} - \bar{y}}{\text{pendiente}}$

.- **Concentración del LOQ** = $\frac{\text{señalLOQ} - \bar{y}}{\text{pendiente}}$

.- **Sxx** = $\sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}$

.- **Syy** = $\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}$

.- **Desviación estándar de la regresión (Sr):**

$$Sr = \sqrt{\frac{Syy - m^2 Sxx}{N - 2}}$$

.- **Desviación estándar de los resultados analíticos (Sc):**

$$Sc = \frac{Sr}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(y_c - \bar{y})^2}{m^2 Sxx}}$$

- **Simbología:**

x_i = concentración.

\bar{x} = promedio de las concentraciones.

y_i = señal.

\bar{y} = promedio de las señales.

m = pendiente de la curva de calibración.

N = número de puntos de la curva de calibración.

M = número de réplicas de las muestras.

- **Modelo de cálculo**

Muestra 1.1.-

Señal promedio = 0,0987

Promedio y = 0,2172

Promedio x = 2,53

Curva de calibración: $y = 0,08780632 x - 0,00496749$

$$x = \frac{(0,0987 + 0,00496749)}{0,08780632} = 1,1811 \mu\text{g} / \text{L}$$

$$S_c = \frac{0,01411525}{0,08780632} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{12} + \frac{(0,0987 - 0,2172)^2}{(0,08780632)^2 26,04}} = \pm 0,114899$$

Concentración de la dilución: $(1,2 \pm 0,1) \mu\text{g} / \text{L Hg}$

$$\text{Hg real en muestra} = \frac{(1,2 \mu\text{g} / \text{L} \times 10 \text{mL} \times 0,0015 \text{L} \times 1000 \text{g})}{(1,25 \text{mL} \times 0,5883 \text{g} \times 1 \text{Kg})} = 240,908867 \mu\text{gHg} / \text{Kg suelo}$$

$$\Delta S = 240,908867 \sqrt{\left(\frac{0,1}{1,2}\right)^2 + \left(\frac{0,1 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}}\right)^3 + \left(\frac{3,5 \times 10^{-6}}{1,25 \times 10^{-3}}\right) + \left(\frac{0,1 \times 10^{-3}}{15 \times 10^{-3}}\right)^2 + \left(\frac{0,0001}{0,5883}\right)^2} =$$

$$\Delta S = \pm 20,294707$$

Concentración de Hg real en la muestra 1.1 = (241 ± 20) $\mu\text{g Hg / Kg suelo seco}$

Concentración de Hg real en muestra 1.2 = (238 ± 20) $\mu\text{g Hg / Kg suelo seco}$

Promedio muestra 1 = $239,197194$ $\mu\text{g Hg / Kg suelo seco}$

Desviación estándar = $2,420671$

Propagación de errores = $\sqrt{(20)^2 + (20)^2} = \pm 28,28427$

Concentración Hg en muestra 1 = (239 ± 28) $\mu\text{g Hg / Kg suelo seco}$

ANEXO II

Tabla I.- Señal obtenida de **mercurio total** en las muestras de suelos, empleando la espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS).

Nº muestra	Réplica	Masa ($\pm 0,0001$) g	Señal		
1	A	0,5883	0,1130	0,1101	0,1116
	B	0,6315	0,1176	0,1177	0,1175
2	A	0,5026	0,1207	0,1206	0,1209
	B	0,5131	0,1212	0,1214	0,1211
3	A	0,5303	0,1381	0,1386	0,1383
	B	0,5746	0,1414	0,1413	0,1419
4	A	0,5211	0,1250	0,1298	0,1264
	B	0,5250	0,1300	0,1304	0,1302
5	A	0,5219	0,0892	0,0895	0,0893
	B	0,5159	0,0813	0,0825	0,0801
6	A	0,5050	0,0948	0,0939	0,0901
	B	0,5001	0,0829	0,0872	0,0846
7	A	0,5155	0,0648	0,0678	0,0659
	B	0,5582	0,0762	0,0762	0,0798
8	A	0,5192	0,0755	0,0737	0,0761
	B	0,5870	0,0761	0,0760	0,0762
9	A	0,5086	0,1208	0,1184	0,1127
	B	0,5102	0,1215	0,1222	0,1285
10	A	0,5060	0,2233	0,2132	0,2134
	B	0,5134	0,2139	0,2150	0,2145
11	A	0,5010	0,2136	0,2049	0,2019
	B	0,5516	0,2204	0,2201	0,2204
12	A	0,5313	0,2115	0,2115	0,2086
	B	0,5092	0,1940	0,2004	0,1995
13	A	0,5540	0,2111	0,2194	0,2246
	B	0,5127	0,1988	0,1977	0,1990
14	A	0,5020	0,1970	0,1934	0,1932
	B	0,5148	0,2045	0,2010	0,2020
15	A	0,5054	0,1991	0,1989	0,1981
	B	0,5276	0,2041	0,2045	0,2022
16	A	0,7363	0,2630	0,2633	0,2637
	B	0,5472	0,2043	0,2027	0,2007
17	A	0,5525	0,2007	0,2008	0,2010
	B	0,5363	0,1907	0,1913	0,1919
18	A	0,5234	0,2023	0,2017	0,2015
	B	0,5013	0,1997	0,1894	0,1891
19	A	0,5291	0,3605	0,3603	0,3608
	B	0,5034	0,3506	0,3445	0,3476

Tabla I (continuación).- Señal obtenida de **mercurio total** en las muestras de suelos, empleando la espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS).

Nº muestra	Réplica	Masa ($\pm 0,0001$) g	Señal		
20	A	0,5033	0,3537	0,3603	0,3570
	B	0,5504	0,3809	0,3844	0,3904
21	A	0,5003	0,2144	0,2163	0,2154
	B	0,5382	0,2084	0,2093	0,2094
22	A	0,5574	0,2870	0,2862	0,2857
	B	0,5487	0,2895	0,2866	0,2896
23	A	0,5065	0,2862	0,2838	0,2901
	B	0,5620	0,2987	0,2904	0,2950
24	A	0,5753	0,2773	0,2742	0,2720
	B	0,6343	0,2798	0,2827	0,2815
25	A	0,6011	0,3004	0,3007	0,3020
	B	0,5402	0,2898	0,2823	0,2844
26	A	0,5347	0,3158	0,3185	0,3190
	B	0,5372	0,3136	0,3194	0,3175
27	A	0,5198	0,2496	0,2454	0,2462
	B	0,5136	0,2444	0,2469	0,2495
28	A	0,5461	0,2770	0,2570	0,2634
	B	0,5392	0,2566	0,2656	0,2646
29	A	0,5507	0,2902	0,2852	0,2890
	B	0,5390	0,2885	0,2889	0,2890
30	A	0,5013	0,2175	0,2170	0,2168
	B	0,5446	0,2232	0,2163	0,2150
31	A	0,5723	0,2215	0,2251	0,2241
	B	0,5745	0,2284	0,2247	0,2254
32	A	0,5439	0,2246	0,2254	0,2277
	B	0,6000	0,2294	0,2278	0,2283
33	A	0,5419	0,2178	0,2177	0,2185
	B	0,5078	0,2122	0,2143	0,2134
34	A	0,5409	0,2524	0,2430	0,2477
	B	0,5519	0,2460	0,2502	0,2436
35	A	0,5802	0,2222	0,2202	0,2210
	B	0,6328	0,2278	0,2296	0,2260
36	A	0,6457	0,2492	0,2494	0,2499
	B	0,5686	0,2411	0,2406	0,2413
37	A	0,6351	0,3905	0,3825	0,3890
	B	0,5164	0,3492	0,3394	0,3483
38	A	0,5906	0,3976	0,3986	0,3972
	B	0,6608	0,4209	0,4302	0,4298
39	A	0,6731	0,2004	0,2012	0,2002
	B	0,5208	0,1921	0,1917	0,1938

Tabla I (continuación).- Señal obtenida de **mercurio total** en las muestras de suelos, empleando la espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS).

Nº muestra	Réplica	Masa ($\pm 0,0001$) g	Señal		
40	A	0,5628	0,2047	0,2024	0,2015
	B	0,5325	0,1988	0,1987	0,1985
41	A	0,6251	0,2039	0,2004	0,2048
	B	0,5906	0,1983	0,1987	0,1989
42	A	0,5803	0,2325	0,2184	0,2222
	B	0,6973	0,2317	0,2280	0,2300
43	A	0,5020	0,2213	0,2228	0,2219
	B	0,7360	0,2392	0,2383	0,2397

Tabla II.- Señal obtenida de **mercurio inorgánico** en las muestras de suelos, empleando la espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS).

Nº muestra	Réplica	Masa ($\pm 0,0001$) g	Señal	
1	A	0,5929	0,02909	0,02907
	B	0,5544	0,02890	0,02885
2	A	0,5603	0,02860	0,02824
	B	0,5940	0,02972	0,02907
3	A	0,5226	0,03120	0,03188
	B	0,5940	0,03344	0,03375
4	A	0,6104	0,03558	0,03510
	B	0,5313	0,03016	0,03087
5	A	0,5409	0,02295	0,02273
	B	0,5317	0,02309	0,02392
6	A	0,5053	0,01963	0,01995
	B	0,5458	0,01965	0,01958
7	A	0,5623	0,01637	0,01604
	B	0,5495	0,01615	0,01669
8	A	0,5335	0,02052	0,02026
	B	0,5240	0,01854	0,01870
9	A	0,5485	0,2328	0,02393
	B	0,6400	0,03278	0,03275
10	A	0,5263	0,03822	0,04026
	B	0,5223	0,03695	0,03522
11	A	0,5909	0,03804	0,03884
	B	0,5706	0,03804	0,03884
12	A	0,5214	0,03521	0,03538
	B	0,5463	0,03455	0,03474
13	A	0,5575	0,03836	0,03808
	B	0,5540	0,03841	0,03860
14	A	0,5055	0,01824	0,01820
	B	0,5818	0,01870	0,01895
15	A	0,5987	0,03242	0,03308
	B	0,5481	0,03396	0,03356
16	A	0,5414	0,03656	0,03676
	B	0,6262	0,03606	0,03631
17	A	0,5626	0,03845	0,03891
	B	0,5580	0,03870	0,03864
18	A	0,5042	0,03927	0,04108
	B	0,5188	0,03969	0,03919
19	A	0,6064	0,09090	0,09130
	B	0,6688	0,10220	0,10180
20	A	0,5170	0,09016	0,09360
	B	0,5030	0,09019	0,09077

Tabla II (continuación).- Señal obtenida de **mercurio inorgánico** en las muestras de suelos, empleando la espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS).

Nº muestra	Réplica	Masa ($\pm 0,0001$) g	Señal	
21	A	0,5081	0,01706	0,01655
	B	0,5038	0,01665	0,01601
22	A	0,5233	0,02839	0,02786
	B	0,5909	0,02956	0,02951
23	A	0,5322	0,02590	0,02542
	B	0,5382	0,02545	0,02507
24	A	0,5442	0,02222	0,02272
	B	0,5513	0,02347	0,02382
25	A	0,5107	0,02251	0,02220
	B	0,5303	0,02380	0,02370
26	A	0,5412	0,06680	0,06620
	B	0,5462	0,06250	0,06980
27	A	0,5163	0,06980	0,06260
	B	0,5230	0,06930	0,06920
28	A	0,5267	0,02628	0,02068
	B	0,5389	0,01992	0,02043
29	A	0,6770	0,02603	0,02914
	B	0,6785	0,02537	0,02568
30	A	0,5132	0,01825	0,01879
	B	0,6117	0,02038	0,02018
31	A	0,5117	0,01483	0,01454
	B	0,5374	0,01550	0,01539
32	A	0,5140	0,01713	0,01701
	B	0,5175	0,01825	0,01808
33	A	0,5247	0,01562	0,01512
	B	0,5876	0,01669	0,01692
34	A	0,5004	0,01782	0,01758
	B	0,5096	0,01806	0,01875
35	A	0,5551	0,01313	0,01341
	B	0,5455	0,01245	0,01231
36	A	0,5503	0,09920	0,09330
	B	0,5709	0,10630	0,10160
37	A	0,5220	0,03280	0,03860
	B	0,5240	0,03302	0,03349
38	A	0,5176	0,03940	0,03870
	B	0,5781	0,04680	0,04480
39	A	0,5524	0,00843	0,00859
	B	0,5879	0,00845	0,00849
40	A	0,5565	0,00861	0,00885
	B	0,5635	0,00877	0,00830

Tabla II (continuación).- Señal obtenida de **mercurio inorgánico** en las muestras de suelos, empleando la espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS).

Nº muestra	Réplica	Masa ($\pm 0,0001$) g	Señal	
41	A	0,5896	0,00883	0,00869
	B	0,5548	0,00819	0,00821
42	A	0,6362	0,01423	0,01436
	B	0,6464	0,01458	0,01556
43	A	0,5280	0,01242	0,01230
	B	0,5493	0,01242	0,01228