



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Estudio de los métodos de especiación
química secuencial de mercurio en jales de
minería”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

PRESENTA:

JOSÉ DE JESÚS OLMOS ESPEJEL



MÉXICO D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	Pedro Villanueva González.
Vocal	Irma Cruz Gavilán García.
Secretario	Victor Manuel Luna Pabello.
1er. Suplente	Ma. del Carmen Urzúa Hernández
2do. Suplente	Thalina Alejandra Rodríguez Fernández

Sitio donde se desarrolló el tema:

Unidad de Gestión Ambiental, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, UNAM*.

Asesor del tema:

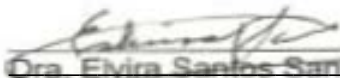
Asesor del tema:



M. en I. Irma Cruz Gavilán García.

Supervisor técnico:

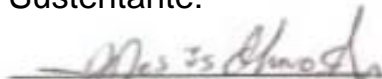
Supervisor técnico:



Dra. Elvira Santos Santos.

Sustentante:

Sustentante:



José de Jesús Olmos Espejel

José de Jesús Olmos Espejel

*Este trabajo fue realizado con el apoyo de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico mediante el proyecto PAPIIT **IN218305**.

Los mejores caminos
Siempre tienen muchas piedras.

FERNANDO GARCÍA TAMAYO, *Los Brujos del tercer milenio*

Desde el principio hasta el final
No hay ni una sola cosa recta.
Solamente es posible una pregunta:
¿Juegas?

DAVID GROSSMAN, *Chico Zigzag*

A mi hermano **Giovanny Olmos**, por darnos todo este tiempo alegrías y satisfacciones. Fuimos afortunados de nacer en una familia con tantas libertades y sé que al momento de elegir un camino lo harás con la misma sabiduría con que mis padres y la vida nos han guiado, sólo observa a tu alrededor y verás que muchas cosas en la vida de los demás se pueden repetir en la tuya y de ti depende que se hagan realidad. Nunca olvides que **tu principal apoyo son los tuyos.**

Todos confiamos en ti y nada de lo que hagas podrá hacernos cambiar.

“Con mi familia y en mi casa, se me respeta”
DR. WAGNER

Dedicatorias

A Dios, a Jesucristo y a la Virgen María, por ponerme en este camino, con esta compañía y por darme la oportunidad de sentirme diferente.

A mi abuelita Saturnina Velázquez y a mi mamá Virginia Espejel, muchas gracias por sus abrazos, sus rezos, sus noches de desvelo, por darme tanto cariño y por enseñarme el verdadero amor y la bondad de una madre por sus hijos. Gracias a ustedes aprendí que solo trabajando se puede salir adelante. Cada vez que siento que el camino es muy difícil pienso en ustedes y me doy cuenta que eso no importa, siempre que al final de ese camino estén esperando por mí.

Las amo y las admiro más de lo que se imaginan.

A mi papá Camilo Olmos, espero que algún día pueda corresponder tu gran amor de la forma que esperas, gracias por tus consejos, por soñar con verme algún día aquí. Aunque no fui capaz de aprender todo lo que quisiste enseñarme, aprendí lo más importante que es: ser feliz y seguir en el camino. **Te quiero mucho.**

A mi hermana Tania Olmos, por compartir tantos años de juegos y de escuela. Por ser un gran apoyo en los momentos difíciles de mi vida. Soy mayor que tú y debería ser al revés, pero eres un gran ejemplo para mí, admiro tu fuerza y deseo que seas muy feliz.

A mi sobrina Danna Paola Luna Olmos, por dar luz a nuestras vidas y esperanza.

Ustedes son mi corazón y si la vida me diera otra oportunidad, volverían a ser mi familia.

A mi tía Amalia Espejel, por cuidarme tanto tiempo y por ser tan buena conmigo.

A mis abuelitos Teresa Colín y Sabino Olmos, por enseñarme la importancia del respeto en la familia, por sus consejos y su confianza.

A las familias Espejel Velázquez y Olmos Colín.

A mis primos Luís, Katya, Ivette, Arely y Sinthia, tengo muchas esperanzas en ustedes, gracias por hacerme recordar lo feliz que es ser niño.

Para Arturo Iván Arzate (†), en algún tiempo, en algún lugar en el cielo te volveré a ver. Siempre estarás en nuestras oraciones.

A la música de Rock & Roll, por estar siempre en mi cabeza, ya sea en los momentos tristes de soledad como en los momentos alegres con toda la banda.

"Mi colección es de más de tres mil discos
Y cada vez que tengo feria... me compro más"
ALEX LORA, *Vicioso*

*"Puedo estar sin trabajo en la ciudad...
Pero nunca me verás un minuto sin tocar"*
REAL DE CATORCE, *Pájaro Loco*

Al Club América de fútbol, por tantos momentos de pasión y gloria.

"Siempre yo te sigo a todas partes,
a veces yo no puedo pero quiero, agradezco la alegría que me das.
Siempre yo te sigo a todas partes,
a veces yo no puedo aunque lo deseo, pero yo te quiero de verdad"
LOS CALZONES ROTOS, *Yo te sigo*

Todo lo que soy es gracias a ustedes.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, E. N. P. 6 “Antonio Caso” y Facultad de Química; por darme la oportunidad de conocer tantas cosas, tantos lugares y tantas personas.

A mis amigos y hermanos: Ricardo Hernández “Richy”, Roberto Rodríguez “Chinto” y Carlos Lozada “Pavo”; por ser los mejores con los que pude haberme encontrado, cuántas fiestas, cuántas horas de risas, cuántos viajes. Me siento feliz y afortunado por conocerlos y por poder crecer junto a ustedes desde la preparatoria.

A mis amigos de la Prepa 6: Fernando Bluesette “Blues”, Saúl, Aarón, Ernesto, Mauricio, Iván Romeo “el mono”; por disfrutar juntos la libertad de la preparatoria, los partidos de fútbol, el frontón ilegal. Ustedes completan mi grupo de amigos de la prepa, la banda.

Gracias por hacer de esos tres años los mejores de mi vida.

A mis amigas: Rosa Elena Hernández y Ruth Téllez; por ser tan alegres y por compartir tantos momentos conmigo, las quiero mucho.

A mis amigos de la Facultad de Química: Mario Candelario, Paulo César Ruíz, Griselda Pérez, Martha Enriquez, Josefina, Karina Castro, Soledad Quezada, Elisa Tapia, Eder Sánchez; por pasar varios días de diversiones, sufrimientos y desvelos. Fue difícil, gracias por estar a mi lado en diferentes momentos, sin cada uno de ustedes no habría sido igual.

Para Ángeles C. Tecalco; por ser una persona muy importante en mi vida en la Facultad de Química, gracias por estar tantos días a mi lado, gracias por hacerme sentir tantas cosas al mismo tiempo.

A mis compañeros en “El Boxito”, Job Lozada, César “Greñas”; por hacer más relajantes las horas de trabajo con la música y el cotorreo.

A los señores Ricardo Hernández y María Elena Miramontes; por permitirme pasar muchos días entre su familia, he aprendido mucho, los respeto y los quiero.

A Joana Ríos, Ana Laura Martínez y Aurelio; por hacer que las clases de inglés no fueran tan aburridas como siempre me habían parecido.

A Carlos Castro; por sus pláticas y sus consejos en los momentos que más los necesitaba.

A mis compañeros de laboratorio en la Unidad de Gestión Ambiental: Susana, Daniel, Edgar, Jorge, Osiris, Erika, Berenice, Isabel, Arturo y en especial a Adriana; por ser tan buena onda conmigo y por su gran apoyo en mi trabajo.

A la I. Q. Sara Suárez; por enseñarme varias cosas, resolver mis dudas y ayudarme en el trabajo de laboratorio. Me dió mucho gusto poder trabajar contigo.

Al Dr. René Rosiles y la señora Aura del Departamento de Toxicología de la Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia; por el apoyo recibido en la realización de este trabajo.

A la maestra Guillermina Salazar así cómo a los señores Margarito y Ambrosio, del Lab. 2-E/F; por su trato amable y sus palabras de aliento.

A la M. en I. Irma Cruz Gavilán García; por darme la oportunidad y la confianza para de trabajar en este equipo, por sus consejos, por tener siempre tiempo para resolver mis dudas, guiandome en la realización de este trabajo. Me siento afortunado de haber trabajado con usted, aprendí muchas cosas.

A la Dra. Elvira Santos Santos; por sus recomendaciones y sus consejos que enriquecieron mi aprendizaje y el contenido del trabajo.

A los integrantes del jurado, por sus valiosas aportaciones en la revisión de este trabajo.

A la Dirección General de investigación Sobre la Contaminación Urbana, Regional y Global del Instituto Nacional de Ecología, por su apoyo en la realización de este trabajo.

ÍNDICE

CAPÍTULO.	Pág.
I. Introducción	8
II. Antecedentes	10
II.1 Historia de la minería en México.....	10
II.1.1 <i>El procedimiento mexicano de amalgamación</i>	10
II.1.2 <i>El beneficio de patio</i>	11
II.2 Mercurio como contaminante.....	12
II.2.1 <i>Propiedades del mercurio y sus compuestos</i>	13
II.2.2 <i>Fuentes naturales y antropogénicas de contaminación de mercurio</i>	16
II.2.3 <i>Toxicidad del mercurio</i>	17
II.2.4 <i>Límites máximos permitidos por Organismos Internacionales para el mercurio y sus compuestos</i>	18
II.3 Estudios de suelo en Zacatecas.....	21
II.4 Definición de “Especiación”.....	22
II.4.1 <i>Especie Química y Especiación Química</i>	23
III. Técnica instrumental para la cuantificación de metales	24
III.1 Espectrofotometría de absorción atómica.....	24
III.2 Absorción Atómica de Vapor Frío (AAVF) para el análisis de mercurio.....	25
III.3 Interferencias químicas.....	28
III.4 Resumen de los pasos del análisis por absorción atómica de vapor frío.....	29
III.5 Preparación de muestras para Absorción Atómica por medio de Microondas..	29
IV. Revisión de los métodos de especiación	32
V. Desarrollo Experimental	36
V.1 Descripción del trabajo realizado con las sales de patrón de mercurio.....	36
V.1.1 <i>Método de Biester</i>	36
V.1.2 <i>Método de Bloom</i>	38
V.1.3 <i>Método de Lacerda</i>	39
V.2 Aplicación de los métodos de especiación en jales de minería.....	40
V.2.1 <i>Método de Bloom</i>	41
V.2.2 <i>Método de Lacerda</i>	41
VI. Análisis de resultados	43
VI.1 Pruebas realizadas utilizando sales de mercurio estándar.....	43
VI.1.1 <i>Método de Biester</i>	43
VI.1.2 <i>Método de Bloom</i>	47
VI.1.3 <i>Método de Lacerda</i>	51
VI.1.4 <i>Resumen comparativo de la extracción química secuencial de las sales y métodos de especiación probados</i>	56
VI.2 Resultados de los métodos de especiación aplicados en jales de minería.....	57
VII. Conclusiones y recomendaciones	64
BIBLIOGRAFÍA	66
ANEXO I Diagramas de especiación química secuencial	69

CAPÍTULO I

Introducción

En la época de la colonia (entre 1546 a 1800), la minería en Zacatecas se caracterizó por el uso del proceso de amalgamación con mercurio (Hg) para la extracción de oro y plata. Este proceso generó grandes cantidades de residuos con alto contenido de metales, los cuales se dispersaron en los alrededores de la ciudad de Zacatecas. Estos residuos se han mantenido en la zona a lo largo de los años y se les denominan jales. Sin embargo, el importante contenido de oro y plata residual en los jales provocó desde 1920 el interés de varios grupos por la recuperación de dichos metales mediante actividades de beneficio secundario.

La preocupación a nivel internacional por la contaminación ocasionada por el uso de sustancias tóxicas persistentes, como el mercurio, motivó que se realizaran diversas acciones para su control. En el ámbito trilateral, Estados Unidos, Canadá y México, la Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte, CCA, elaboró un Plan de Acción para reducir la contaminación por mercurio en América del Norte. Dentro de las acciones incluidas en este plan, el gobierno de México se comprometió a evaluar el grado de contaminación por mercurio en la zona minera del estado de Zacatecas como acción principal y a partir del año 2004, el Instituto Nacional de Ecología y la Unidad de Gestión Ambiental de la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, iniciaron un proyecto para desarrollar una metodología de especiación química, la cual permitiera identificar las especies químicas de mercurio predominantes en los jales y su grado de peligrosidad.

Se han efectuado varias investigaciones sobre la contaminación por metales pesados en la región, sin embargo no se han realizado estudios para identificar las especies químicas presentes, ni sobre el riesgo ambiental y a la salud que estos compuestos pueden representar para toda la región. Cabe señalar que los niveles totales de contaminantes en suelo no necesariamente indican el riesgo a la salud o al ambiente, ya que pueden encontrarse en especies químicas estables con bajo grado de disponibilidad.

El objetivo de este trabajo de tesis es el estudio de los métodos de especiación química secuencial para mercurio, así como su aplicación en suelos contaminados del estado de Zacatecas e identificar el tipo de especies de mercurio presentes. Se considera que los resultados de este trabajo permitirán establecer las bases para determinar los riesgos a la salud y al ambiente de la población en la zona, lo que apoyará a las autoridades responsables en la toma de decisiones sobre las acciones de remediación adecuadas en caso de ser necesarias, así como para dar cumplimiento a los acuerdos internacionales suscritos por México en materia de contaminantes tóxicos y persistentes de atención prioritaria considerados dentro del marco de la CCA y de la Convención de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes.

A continuación se describen brevemente los capítulos que conforman este trabajo:

En el capítulo de antecedentes se revisa brevemente el inicio de la minería en México, en especial, del proceso de amalgamación. En este mismo capítulo, se describen las propiedades físicas, químicas y toxicológicas del mercurio para entender su papel de agente contaminante. También se presentan sus fuentes de producción naturales y antropogénicas, además de los límites permitidos por diferentes organismos internacionales para los diferentes compuestos de mercurio. Para manifestar la preocupación existente en la región del Estado de Zacatecas, se presenta la revisión de algunos estudios referentes al mercurio, realizados en la zona por diferentes grupos de investigación en los últimos años y por último se explica el concepto de “Especiación Química” para poder definir el alcance de este trabajo.

En el capítulo de la técnica instrumental se lleva a cabo una revisión del fundamento, las partes del equipo e interferencias químicas de la espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío, utilizada para la determinación de mercurio en este caso trabajo. Además se describen brevemente los pasos a seguir para el análisis de las muestras por medio de esta técnica y la preparación de muestras para absorción atómica por medio de digestiones en horno de microondas.

El capítulo de revisión de los métodos de especiación química secuencial, explica de forma detallada las características de cada uno de los métodos reportados en la literatura, además de semejanzas y diferencias entre ellos.

En el capítulo de desarrollo experimental se lleva a cabo la descripción de cada una de las actividades realizadas con los métodos seleccionados de especiación química secuencial para mercurio. Se describen las actividades realizadas con las muestras de sales estándar de mercurio y con los jales de minería traídos desde el estado de Zacatecas.

En el capítulo de desarrollo experimental, se presenta información detallada acerca de la metodología que se siguió para la especiación de mercurio por los métodos seleccionados.

El capítulo de resultados y análisis describe la información obtenida al aplicar tres diferentes métodos de especiación química secuencial, a las muestras preparadas en el laboratorio y a los jales de minería.

En el capítulo de conclusiones y recomendaciones, se presentan las aportaciones de este trabajo y se define si las muestras de jales analizadas pueden representar o no, riesgo para la población que habita la zona en estudio.

CAPÍTULO II

Antecedentes

II.1 Historia de la minería en México.

II.1.1 El procedimiento mexicano de amalgamación. ⁽¹⁻⁴⁾

El mercurio se utilizó en la colonia, poco después de 1550, para extraer plata mediante el procedimiento de amalgamación, lo cual fue un hecho histórico que permitió el rápido desarrollo económico, no sólo del México Colonial, sino también del Perú, en el sur del continente. En algunos casos se ha afirmado que Bartolomé de Medina, su inventor, era mestizo o hasta indio. En realidad era español.

El proceso de amalgamación fue tan importante que se utilizó hasta inicios del siglo XX, cuando se introdujo la técnica de extracción por cianuración, la cual aumentó la eficiencia en la recuperación de metales preciosos. Aún en nuestros días hay minas dirigidas por administradores que empezaron su carrera usando el método de amalgamación.

La técnica de amalgamación se introdujo en Europa a fines del siglo XVIII y principios del XIX, sustituyendo a la antigua técnica de fundición, empleada durante muchos años. En ésta, el mineral se trituraba, se calentaba con leña y mediante el lavado se separaba la plata y el oro de las impurezas.

En los inicios de la minería colonial, los procedimientos de fundición eran muy primitivos debido a que los primeros en practicarla no eran mineros sino soldados que llegaron con Colón y pasaron de las islas al territorio mexicano. A partir de 1550 la explotación de la plata por el método de fundición dejó de utilizarse por dos razones principalmente: La primera era que el proceso de fundición consumía grandes cantidades de leña para alimentar los hornos, lo cual provocó la deforestación de las zonas centrales de México. La segunda razón, fue que para esos años, la plata encontrada a nivel superficial ya había sido explotada en su mayoría y era necesario hacer excavaciones más profundas y por consecuencia se requería una mayor inversión.

Estas situaciones provocaron la búsqueda de nuevos métodos de beneficio menos costosos. Durante el siglo XVI, dos autores dejaron indicios de la clave del proceso de amalgamación mexicano, el veneciano Vanoccio Biringuccio en su tratado *De pirotécnica* en 1540 y el alemán Georgius Agrícola en su trabajo titulado *De re metallica* en 1560. El primer trabajo es confuso y posiblemente no era comprendido ni siquiera por los mineros mexicanos de aquella época, pero es importante ya que en él, Biringuccio demuestra en sus trabajos, que conocía la propiedad del mercurio para combinarse con otros metales. El segundo trabajo tuvo mayor impacto en la minería, ya que fue el primer texto que describía varios

métodos practicados en aquella época para recuperar metales y recomienda otros, utilizando mercurio.

El primer centro minero dónde se utilizó el proceso de amalgamación a gran escala fue la mina “La Purísima”, Pachuca, a partir de allí su uso se extendió por toda la colonia. Ya para 1562, por lo menos 125 minas de Taxco, Sultepec, Zacualpan, Tlapujahua y Guanajuato habían hecho contratos para beneficiar con mercurio su mineral, y sólo en Zacatecas 35 establecimientos mineros habían adoptado el proceso de amalgamación. En 1571, Fernández de Velasco ya lo había introducido al Perú, dónde su difusión fue grandemente estimulada por el descubrimiento de los grandes yacimientos de mercurio de Huancavelica.

Con respecto a la importancia económica de la técnica de amalgamación y de su principal ingrediente, el mercurio, F. Gamboa en sus *Comentarios de las ordenanzas de minas*, señala que el rey de España expresó en 1618: “Faltando las minas de *azogue* cesarían las labores de los metales de que resulta la prosperidad y riqueza de aquellos y estos dominios”. Es importante destacar que todo el mercurio utilizado para el proceso de extracción de oro y plata era traído por barco desde España como una medida de control de la corona real, incluso llegando a estar prohibida la extracción de mercurio en la Nueva España.

II.1.2 El beneficio de patio. ⁽¹⁾

Una vez extraído el mineral de las minas, se llevaba a las *haciendas de beneficio* que estaban cerca de las minas, en donde se trituraba hasta obtener un polvo fino utilizando morteros impulsados por mulas o corrientes de agua. Posteriormente se lavaba el polvo con agua y se llevaba a un patio especialmente equipado, donde era dividido en montones (*tortas*) que se esparcían por toda la superficie.

A continuación se mojaban los montones de mineral con agua y se les agregaba cloruro de sodio y se mezclaba hasta homogenizar. Posteriormente se agregaba sulfato de cobre (*magistral*) y se revolvía de nueva cuenta.

La etapa siguiente se conoce como *repaso*, en la cual un grupo de mulas, dirigidas por un hombre, pasaban sobre la mezcla, batiéndola (en los primeros usos de éste método, el *repaso* lo hacían seres humanos, caminando descalzos sobre el lodo).

El mercurio se agregaba a la masa lodosa mientras las mulas caminaban sobre ella. A esta fase se le llamaba *incorporo* y consistía en regar el mercurio en la superficie de la torta y mezclando todo de nuevo con palas para dejar reposar la mezcla. El tiempo de reposo era entre diez y sesenta días.

Cuando una *tentadura* [ligeras pruebas en que se tomaban pequeñas muestras de la mezcla para ver el avance del proceso] producía una sustancia que, al ser lavada con agua, dejaba poco sedimento y formaba gotas libres [de amalgama] al

ser oprimida entre el pulgar y el índice, esto era la señal de que el proceso de amalgamación había concluido.

La última parte del proceso consistía en lavar la mezcla con agua en grandes tinas, los residuos flotaban en el agua y la amalgama se sedimentaba. Esta amalgama se colocaba en moldes de hierro y se metían en un horno para destilar el mercurio. La plata refinada se fundía en barras y era presentada a la alcaldía.

Entre las ventajas del beneficio de patio, se puede mencionar que no necesitaba gran cantidad de leña como en el método de fundición, su equipo era más simple ya que solo necesitaba una extensión de suelo pavimentada y dos de sus tres materias primas principales (la sal y el sulfato de cobre) se encontraban abundantemente en la Nueva España. Entre sus desventajas estaban, la lentitud del proceso y la pérdida de mercurio, por la formación de compuestos que se perdían con la materia indeseable y por la falta de habilidad de los trabajadores.



Figura II.1. Distribución minera en la República Mexicana.
(Elaboración propia)

II.2 Mercurio como contaminante. ^(5 - 8)

En diversas partes del mundo se han presentado casos de intoxicación o envenenamiento masivo de algunas comunidades por exposición al mercurio o compuestos derivados de este elemento por distintas vías. A pesar de que los niveles en el ambiente son bajos, el mercurio es un compuesto que se acumula en los organismos, por lo cual está ampliamente disperso tanto en animales como en plantas de medios terrestres y acuáticos. Para evaluar la forma en que se depositará el metal en el suelo, la determinación de la especie química de mercurio involucrada es muy importante.

El mercurio dio origen al mayor incidente de daño a la salud originado por la contaminación ambiental, la llamada Enfermedad de Minamata, en donde una planta de cloruro de vinilo y acetaldehído estuvo liberando de manera incontrolada grandes cantidades de mercurio en sus aguas residuales hacia la bahía de Minamata, Japón, durante el período de 1953-1960. El resultado fue el envenenamiento de un gran número de personas intoxicadas y muertas por la ingestión de pescado contaminado con metilmercurio. Hasta 1993 se habían reconocido 2 255 pacientes de los cuales fallecieron más de un millar de personas, aunque se calcula que más de 15 000 pacientes podrían tener dicha enfermedad.

En años posteriores se reportó que, entre 1971-1972, más de 400 personas murieron en Irak por intoxicación con metilmercurio. En ese caso, el origen del compuesto organomercurial se encontraba en el grano que se había utilizado para elaborar pan, el cual fue tratado con un fungicida basado en este mismo compuesto.

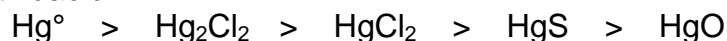
Esta serie de eventos, entre otros, impulsó la toma de medidas más restrictivas en el manejo de materiales con propiedades peligrosas.

Dentro del convenio trilateral del Tratado de Libre Comercio, firmado por México, Estados Unidos y Canadá, el mercurio se ha considerado como una de las sustancias tóxicas, junto con el DDT, el clordano y los compuestos bifenilos policlorados (BPC's), dentro de Planes de Acción Regional, elaborados con la finalidad de eliminar o reducir su uso y niveles ambientales.

II.2.1 Propiedades del mercurio y sus compuestos. ^(9 - 12)

El mercurio pertenece al grupo de los metales de transición, brillante, color plata y presenta como característica peculiar que es el único de estos materiales que es líquido a temperatura y presión ambiente. Su temperatura de fusión es de $-38,9^{\circ}\text{C}$ y su temperatura de ebullición es $357,3^{\circ}\text{C}$. Su peso específico es $13,6\text{ g/cm}^3$ (0°C). Generalmente se reporta vapor de mercurio cuando el mercurio elemental se encuentra presente en la atmósfera o se refiere a mercurio metálico cuando está en su forma líquida.

La velocidad de vaporización del mercurio y sus componentes sigue el patrón señalado a continuación:



Un gran número de metales, principalmente oro y plata, forman aleaciones con el mercurio metálico, que se denominan amalgamas. Esta propiedad lo hace atractivo para la recuperación de oro en la pequeña minería aurífera.

El mercurio metálico se disuelve fácilmente en ácido nítrico, y agua regia; en menor grado y solamente a temperaturas elevadas en ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. El mercurio, además de mercurio metálico Hg^0 , puede existir en forma de iones Hg^{1+} y Hg^{2+} .

Los compuestos inorgánicos de mercurio pueden ser clasificados en los siguientes grupos:

Tabla II.1 Compuestos inorgánicos de mercurio ⁽¹⁰⁾

Compuesto	Fórmula
Sulfuros	HgS
Óxidos	HgO
Compuestos con halógenos	Hg_2Cl_2 , HgCl_2 , HgF_2 , HgBr_2 , etc.
Cianuros y tiocianatos	$\text{Hg}(\text{SCN})_2$, etc.
Nitratos, sulfatos	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, Hg_2SO_4 , HgSO_4

El mercurio metálico también se disuelve en ácidos orgánicos, y los compuestos inorgánicos de mercurio, sobre todo los compuestos con halógenos, pueden reaccionar con sustancias orgánicas. En los compuestos orgánicos de mercurio, el mercurio forma generalmente enlaces covalentes con el carbono.

El mercurio en los compuestos organometálicos se encuentra unido a uno o dos átomos de carbono para formar compuestos del tipo:



en donde R y R' representan el sustituyente orgánico; X puede representar los siguientes sustituyentes (que corresponden a los de mayor uso relativo):

- 1 Sustituyentes inorgánicos ácidos: Cloruro, bromuro, cianuro, fosfato, etc.
- 2 Sustituyentes orgánicos ácidos: Acetato, benzoato, salicilato, etc.
- 3 Amidas: Urea, tiourea, formamida, dicianodiamida, etc.
- 4 Fenoles: Pentaclorofenol, 8-hidroxiquinolato, etc.
- 5 Mercaptanos: 2,3-dihidroxiopropilmercaptano, etc.

Para propósitos prácticos, estos compuestos se clasifican en:

Tabla II.2 Compuestos orgánicos de mercurio (11)

Compuesto	Fórmula
Compuestos de fenilmercurio	$C_6H_5Hg^+$
Compuestos de alquilmercurio	CH_3Hg^+ y $CH_3CH_2Hg^+$
Compuestos de metoxietilmercurio	$CH_3OC_2H_4Hg^+$
Compuestos de etoxietilmercurio	$C_2H_5OC_2H_4Hg^+$

Los cationes de mercurio orgánicos reaccionan fácilmente con compuestos biológicamente importantes, especialmente con grupos de sulfatos hídricos. Estas sales traspasan membranas biológicas con facilidad.

A continuación se presenta un esquema general de la distribución de las diferentes formas de mercurio en el ambiente.

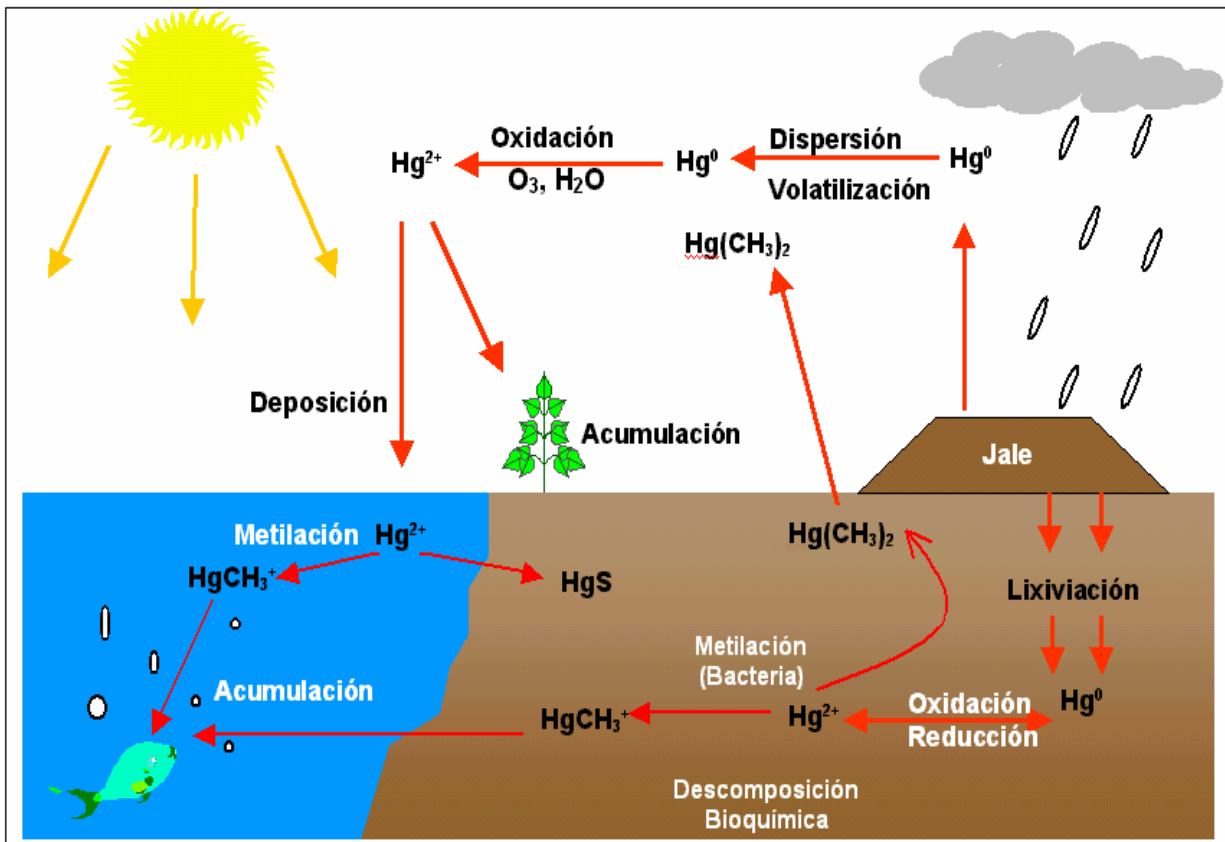


Figura II.1 Ciclo biogeoquímico del mercurio. ¹³

II.2.2 Fuentes naturales y antropogénicas de contaminación de mercurio.^(9, 12, 14, 15)

El mercurio natural proviene de la desgasificación de la corteza terrestre a través de la actividad volcánica, alcanzando niveles de 25 000 a 125 000 toneladas anuales.

La distribución continental de los depósitos de mercurio ⁽¹²⁾ se presenta en la *figura II.2*

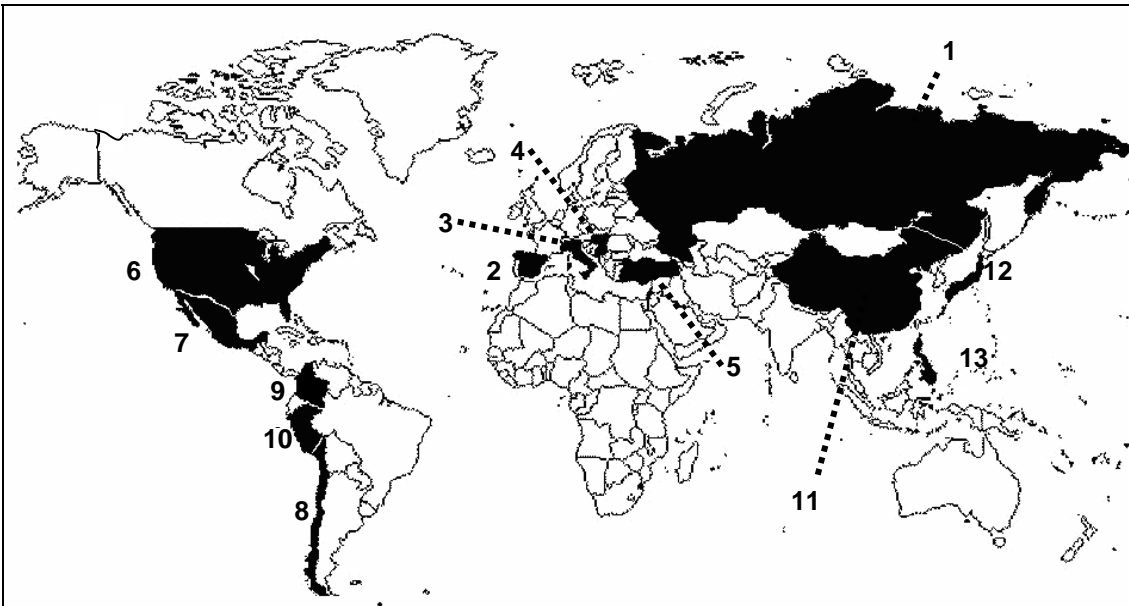


Figura II.2 Distribución de los principales depósitos de mercurio en el mundo. *Europa*: Rusia [1], España (tiene las reservas más importantes del mundo) [2], Italia [3], Yugoslavia [4] y Turquía [5]. *América*: E. U. A. [6], México [7], Chile [8], Colombia [9] y Perú [10]. *Asia*: China [11], Japón [12] y Filipinas [13].

El mercurio y el cinabrio (sulfuro de mercurio) se conocen desde la antigüedad, los egipcios, griegos y romanos lo utilizaron como colorantes, cosméticos, preparaciones médicas y amalgamas. Su consumo se vio incrementado por el desarrollo del proceso llamado de "Patio" en el siglo XVI para la recuperación de oro y plata por el método de la amalgamación.

A continuación se describen algunos usos industriales que se le han dado al mercurio de acuerdo a su composición:

1) *Industria del cloro-álcali*. Basa su proceso en la electrólisis del cloruro de sodio y utiliza una celda de mercurio, cuyo cátodo es un filamento de mercurio elemental, en este proceso se obtiene hidróxido de potasio o sodio y cloro. Una celda típica de mercurio de 30 m² puede contener más de 6 000 kilogramos de mercurio que circulan en un circuito cerrado y se reutilizan indefinidamente. Sin embargo, debido a la operación del proceso se presentan pérdidas de 150 – 250 gramos de mercurio por kilogramo de cloro producido, además de dejar trazas de mercurio (4-5 ppm) en el hidróxido de sodio o potasio que también es generado.

2) *Industria de la pulpa y el papel.* Se utilizan principalmente los compuestos fenilmercúricos. Algunos estudios señalan que del 5 al 20 % del mercurio utilizado se desecha a los mantos acuíferos, permaneciendo el resto en el producto, siendo liberado en la quema del papel en los tiraderos.

3) *Industria eléctrica y de pinturas.* Entre las dos llegan a consumir el 55% del consumo total de mercurio en el mundo. Los compuestos organomercuriales como son los oleatos, fenilmercuriales y dodecilsuccinatos son utilizados como bactericidas y fungicidas en la industria de pinturas. La industria eléctrica utiliza mercurio en la fabricación de lámparas fluorescentes, rectificadores, osciladores, contactos de control de energía. Las pilas secas de mercurio se utilizan en muchos aparatos como: radios, computadoras y calculadoras digitales, prótesis auditivas y aparatos de comunicación.

4) *Industria minera.* Solo las áreas vecinales inmediatas a sitios mineros presentan niveles altos de mercurio. Las descargas de los jales de las minas de cinabrio y otras menas metálicas pueden contribuir con cantidades significativas de mercurio a los cuerpos de agua. Se calcula que al año se descargan 2 000 toneladas de residuos de mercurio al ambiente por éstas actividades.

5) *Agricultura.* Los compuestos alquil mercúricos han sido utilizados como fungicidas. A pesar de que su uso se está reduciendo, aún se encuentran altas concentraciones del metal en sedimentos.

6) *Industria farmacéutica.* Las sales inorgánicas del mercurio como el cloruro o ioduro de mercurio amoniacal se han utilizado en cremas aclaradoras de la piel. Algunos productos químicos que contienen mercurio, como el mercurocromo, el timerosal, el mercurio amoniacal, el o-cloromercurifenol, merbromin, merthiolate, nitromersol y mercurifeno, se han usado en medicina como antisépticos o conservadores en gotas oftálmicas, ungüentos oculares, aerosoles nasales y vacunas. El salicilato mercúrico y la succinimida mercúrica han sido usados como antisifilíticos. Otro uso de los derivados del mercurio ha sido como diuréticos, por ejemplo el clormerodrin.

7) *Otras fuentes de exposición.* Amalgamas dentales, quema de combustibles fósiles, la fundición de metales, considerando también la incineración de materiales que contiene mercurio, papel, pilas, etc.

II.2.3 Toxicidad del mercurio. ^(8, 14, 16)

La literatura señala que la inhalación prolongada de vapores de mercurio puede dar lugar a dolores de pecho, disnea (dificultad para respirar), hemoptosis (expulsión de sangre por los pulmones) y en algunas ocasiones neumonitis que puede dar lugar a la muerte.

La ingestión de compuestos mercúricos, en particular de cloruro mercúrico, puede causar gastroenteritis ulcerosa y necrosis tubular aguda causando la muerte por anuria (ausencia de micción) en caso de no realizar diálisis.

El sistema crítico en la exposición a vapores de mercurio es el sistema nervioso central, la exposición aguda, da lugar a reacciones psicóticas caracterizadas por delirios y alucinaciones.

En el caso de ingestión de sales de mercurio inorgánico divalente, el órgano atacado es el riñón, pudiéndose desarrollar síndromes nefríticos como resultado de una respuesta inmunotóxica.

En lo que se refiere al metilmercurio, se reporta que niveles de consumo entre 3-7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ por peso corporal puede, afectar la visión y la audición por daño al sistema nervioso, dañando también las regiones cerebrales relacionadas con la coordinación, son las funciones más impactadas. Los primeros efectos de la intoxicación son síntomas no-específicos como parestesia, sensación de hormigueo, malestar general y visión borrosa. En dosis altas, el metilmercurio afecta también al sistema nervioso periférico dando lugar a síntomas de debilidad neuromuscular. Es de importancia mencionar que en casos de intoxicación crónica, estos síntomas son irreversibles debido a la destrucción de células neuronales. El único efecto en seres humanos que no involucra al sistema nervioso es el daño a los cromosomas asociado a la exposición prolongada al metilmercurio.

Observaciones realizadas tanto en animales como en seres humanos, indican que el sistema nervioso central en desarrollo es mucho más sensible a ser dañado por el metilmercurio que el sistema nervioso adulto. En el caso de Minamata, Japón, se observó que mujeres embarazadas que habían sido intoxicadas levemente, daban a luz a bebés con parálisis cerebrales severas, en contraste con las lesiones localizadas que se dan en los adultos expuestos.

II.2.4 Límites máximos permitidos por Organismos Internacionales para el mercurio y sus compuestos. (10, 11, 17 - 21)

A continuación se presentan los valores de los límites máximos permitidos por diversos Organismos Internacionales, para los compuestos mercuriales comúnmente detectados en sitios contaminados.

Tabla II.3. Límites para Mercurio Total

Compuesto	Ubicación de la sustancia	Tipo de organismo internacional o norma	Límites
Mercurio total	Suelo	Ontario Soil Quality Criteria (Canadá)	10 ppm
		EPA (USA)	23 ppm
	Cadena alimenticia	Niveles de acción de la FDA (USA)	1 ppm
		Pescado	1 ppm
	Agua potable	EPA - MCL	2 µg/L
		NOM	0.001 mg/L
		WQC	0.044 µg/L
		OMS	1 µg/L
	Aire	ACGIH	0.05 mg/m ³
		NIOSH	0.05 mg/m ³
OSHA		0.1 mg/m ³	

Tabla II.4 Límites máximos permitidos

Compuesto	Ubicación de la sustancia	Tipo de organismo internacional o norma	Límites
Mercurio elemental	Cadena alimenticia	Niveles de acción de la FDA	*
		Agua potable	EPA - MCL
	aire	WQC	*
		Normas Ocupacionales Federales Máximo (Límite Superior)	0.1 mg/m ³
		ACGIH - TWA	0.05 mg/m ³
		NIOSH	0.05 mg/m ³
		OSHA	0.1 mg/m ³
		Suecia - LLV	0.05 mg/m ³
		MAK - Alemania	0.1 mg/m ³
		IDLH	28 mg/m ³
STPS - México	0.05 mg/m ³		
Compuesto	Ubicación de la sustancia	Tipo de organismo internacional o norma	Límites
Mercurio inorgánico	Cadena alimenticia	Niveles de acción de la FDA	*
		Agua potable	EPA - MCL
	WQC		*
	Aire	Normas Ocupacionales Federales Máximo (Límite Superior)	0.1 mg/m ³
		ACGIH - TWA	0.05 mg/m ³
		NIOSH - TWA	0.05 mg/m ³
		STEL	0.015 mg/m ³
		Suecia - LLV	0.05 mg/m ³
STPS- México	0.05 mg/m ³		

* Ver límites suplementarios para Mercurio Total.

Tabla II.4 (cont.)

Compuesto	Ubicación de la sustancia	Tipo de organismo internacional o norma	Límites	
Mercurio alquil-orgánico	Cadena Alimenticia	Niveles de acción de la FDA	*	
		Pescado	1 ppm	
		Trigo	1 ppm	
	Agua Potable	EPA - MCL	*	
		WQC	*	
	Aire	Normas Ocupacionales Federales 8 horas TWA Máximo (Límite Superior)		0.1 mg/m ³ 0.4 mg/m ³
		ACGIH	0.01 mg/m ³	
		NIOSH - TWA	0.05 mg/m ³	
		STEL	0.3 mg/m ³	
		Suecia - LLV	0.01 mg/m ³	
		MAK - Alemania	0.01 mg/m ³	
IDLH		10 mg/m ³		
STPS- México		0.01 mg/m ³		
Compuesto	Ubicación de la sustancia	Tipo de recomendación o norma	Límites	
Mercurio aril-orgánico	Cadena Alimenticia	Niveles de acción de la FDA	*	
		EPA - MCL	*	
	Agua Potable	WQC	*	
		ACGIH	0.1 mg/m ³	
	Aire	Suecia - LLV	0.005 mg/m ³	
		MAK - Alemania	0.01 mg/m ³	
		STPS- México	0.05 mg/m ³	

* Ver límites suplementarios para Mercurio Total.

Abreviaturas de Organizaciones:

ACGIH. American Conference of Governmental and Industrial Hygienists.

EPA. Environmental Protection Agency.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations.

FDA. Food and Drug Administration.

NIOSH. National Institute of Occupational Safety and Health.

OMS. Organización Mundial de la Salud.

OSHA: Occupational Safety and Health Administration U.S. Department of Labor.

Abreviatura/Significado de las recomendaciones y normas:

IDHL. Immediately Dangerous to Live; Respiratory Protection Needed.

Establecida por "NIOSH".

MCL. Maximum Contaminant Level.

Establecido por el Reglamento Interno Primario de la EPA sobre Agua Potable, decreto de Agua Potable Segura.

STEL. Short-Term Exposure Level.

Establecido por la "ACGIH".

TWA. Time Weighted Average.

WQC. Criterio de la EPA sobre la calidad del agua para la máxima protección de la salud humana.

LLV: Level Limit Value.

MAK: Maximale Arbeitsplatz Konzentrationen.

STPS: Secretaría del Trabajo y Previsión Social.

II.3 Estudios de suelo en Zacatecas. (12, 17, 22- 24)

El Estado de Zacatecas cuenta con una historia minera muy antigua. La explotación de las minas alcanzó una escala industrial primitiva con la consecuente emisión de desechos del proceso de amalgamación, principalmente mercurio, al ambiente.

En respuesta a las demandas de la comunidad del municipio de Noria de Ángeles, en el Estado de Zacatecas, se realizó un estudio interinstitucional en 1990 para determinar el impacto ambiental provocado por las actividades productivas de una compañía minera asentada en esa región. Se detectó una zona de influencia de la contaminación ambiental que abarca un diámetro aproximado de 8 kilómetros la cual incluye las comunidades de Villa González Ortega, Real de Ángeles, Noria de Ángeles y Estancia de Animas.

Por medio de ese estudio se detectaron dos fuentes de contaminación de mercurio, la presa de jales de la compañía minera y los depósitos de los jales provenientes de explotaciones mineras antiguas ubicados sobre los márgenes del arroyo denominado “Los Coronados”. Se encontraron valores de mercurio que superan los máximos permisibles en agua potable (0.001 mg/L), además de otros metales como plomo, cadmio y arsénico. Se logró establecer que el 42 % de la población estudiada presentaba daño por mercurio.

En otro estudio, en la década de los años noventas, investigadores de la Universidad de Texas y de la Universidad Autónoma de Zacatecas realizaron un estudio que reporta concentraciones de mercurio total promedio de 0.004 ppm en muestras de suelo de los municipios de Guadalupe y Juchipila y concentraciones de mercurio total promedio de 0.79 ppm en sedimentos de la presa La Zacatecana, en el Estado de Zacatecas. Esta presa es una laguna natural que fue utilizada como zona de depósito para desperdicios mineros poco tiempo después de que la explotación de las minas había dado inicio en la época colonial.

En el año 2000, el Estado de Zacatecas contaba con cuatro compañías beneficiadoras de jales que extraían plata, oro y mercurio utilizando un método de lixiviación con tiosulfato de calcio, CaS_2O_3 , siendo los metales extraídos a partir del lavado de suelos que contenían residuos del método de amalgamación, de los años 1550-1900.

En el año 2003, investigadores de la Universidad Autónoma de Guadalajara y de la Universidad Autónoma de Zacatecas presentaron un trabajo para discutir el beneficio de éste procedimiento, ya que, si bien es cierto que disminuye la cantidad de mercurio presente en los suelos sometidos a las extracciones, también es posible que, durante el proceso de extracción, especies de mercurio insolubles que no son dañinas, sean transformadas a especies solubles que sí lo son.

El trabajo anterior fue desarrollado en una planta beneficiadora de jales, llevando a cabo extracciones con muestras de suelo a las que se les determinó inicialmente la cantidad de mercurio total. Una vez terminada la extracción se volvió a determinar la cantidad de mercurio para determinar la cantidad remanente en el suelo. Relacionando el valor final con el inicial encontraron que el proceso llevado a cabo tenía una eficiencia del 72%.

Posteriormente, almacenaron las muestras durante 18 meses en lugares oscuros a temperatura ambiente, midiéndoles la cantidad de mercurio inicial. Transcurrido el tiempo se les volvió a determinar la cantidad de mercurio y los resultados fueron comparados con los iniciales. Las muestras que no fueron sometidas al proceso de extracción mostraron valores de mercurio iguales transcurridos los 18 meses, en cambio, las muestras sometidas al proceso de extracción mostraron una pérdida cercana al 50% de su contenido en mercurio. Con esto, los autores interpretaron que la pérdida de mercurio se debía a la evaporación de la especie Hg^0 y que esta era una de las especies que predominaban en los residuos de los suelos sometidos al proceso y almacenados.

De acuerdo a las referencias a principios del 2003, se realizó un muestreo de suelos en la zona que abarca las poblaciones de Tlacoaleche hasta San Jerónimo, en el municipio de Guadalupe, Zacatecas. La finalidad de estos muestreos fue realizar un análisis de contenido de los metales pesados: mercurio, plata, plomo, cadmio, zinc, antimonio, cobre y arsénico, por parte de la empresa Barenco INC., ubicada en Ontario, Canadá, y por parte del centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA). En este estudio, los investigadores encontraron concentraciones de mercurio total dentro del intervalo de 22.0 a 198 ppm.

Cabe destacar que en todos los trabajos anteriormente mencionados, las determinaciones de mercurio, en su mayoría, hacen alusión a determinar la cantidad de mercurio total en las muestras, lo cual en ocasiones no es un parámetro representativo de riesgo y que los estudios de especiación química secuencial no han sido realizados para corroborar el riesgo que existe en esas zonas.

II.4 Definición de “Especiación”.

En este trabajo se lleva a cabo el estudio de algunos métodos denominados de *especiación química*, por lo cual, es muy importante comprender el término y de esta forma limitar el alcance de nuestro estudio.

II.4.1 Especie Química y Especiación Química. ^(8, 25 - 28)

Se entiende como *Especie Química* a la forma específica de un elemento definido en cuanto al estado de oxidación, estructura molecular y/o composición isotópica.

Debido a la confusión generada por el uso del término “Especiación” en varias publicaciones, la IUPAC define la *especiación química* como: La clara identificación y cuantificación de las diferentes especies químicas de un mismo elemento presentes en una muestra o matriz real. La suma de todas las especies debe corresponder al contenido total del elemento en la muestra estudiada”.

La especiación química, en sentido estricto, se define como el establecimiento de las formas iónicas o moleculares en que se encuentran los compuestos en las muestras.

La especiación de un elemento puede tener un sentido muy amplio, que engloba las distintas formas químicas en las que éste se puede encontrar en el medio: en forma soluble en el agua, en forma de compuesto soluble en medio ligeramente ácido, etc.

Los principales métodos de especiación química de mercurio, descritos en la literatura, se basan en la extracción secuencial, siendo su objetivo el estudio del comportamiento de los contaminantes presentes en los suelos o sedimentos que son sometidos a diferentes tipos de disoluciones, dando como resultado información acerca de la unión de los contaminantes con la matriz.

Es muy importante señalar que no se debe caer en el error de asociar los diferentes extractos a fracciones biodisponibles, móviles, etc. Ya que éstas son interpretaciones subjetivas y no el resultado de medidas evidentes. En vez de asociar la información de ésta manera, se debe relacionar con el reactivo o disolvente usado para su extracción, por ejemplo, formas extraíbles en EDTA, en ácido acético, etc.

CAPÍTULO III

Técnica instrumental para la cuantificación de metales

III.1 Espectrofotometría de absorción atómica. (29 - 33)

La espectrofotometría de absorción atómica, es una técnica utilizada para la cuantificación de elementos químicos en diferentes tipos de matriz, como son: **agua** (potable, residual y natural), **suelo** (agrícola y sedimentos marinos) así como en **tejidos** (animal y vegetal).

La espectrometría de absorción atómica, es una rama del análisis instrumental en el cual un elemento es atomizado en forma tal que permite la observación, selección y medida de su espectro de absorción.

El método de absorción atómica se fundamenta en el paso de un haz de luz monocromática de una frecuencia tal, que puede ser absorbido por el analito que se encuentra presente en forma de vapor atómico. La fuente de luz es proporcionada generalmente por una lámpara de cátodo hueco, que emite las líneas atómicas características del elemento a analizar. La medida de la intensidad luminosa antes y después de su paso por el vapor atómico permite determinar la absorción de la radiación.

La cantidad de absorción aumenta con la concentración de los átomos en el medio absorbente, es decir, la medida de la absorción aumenta con la concentración del elemento en la muestra.

Los componentes principales se muestran en el siguiente diagrama:

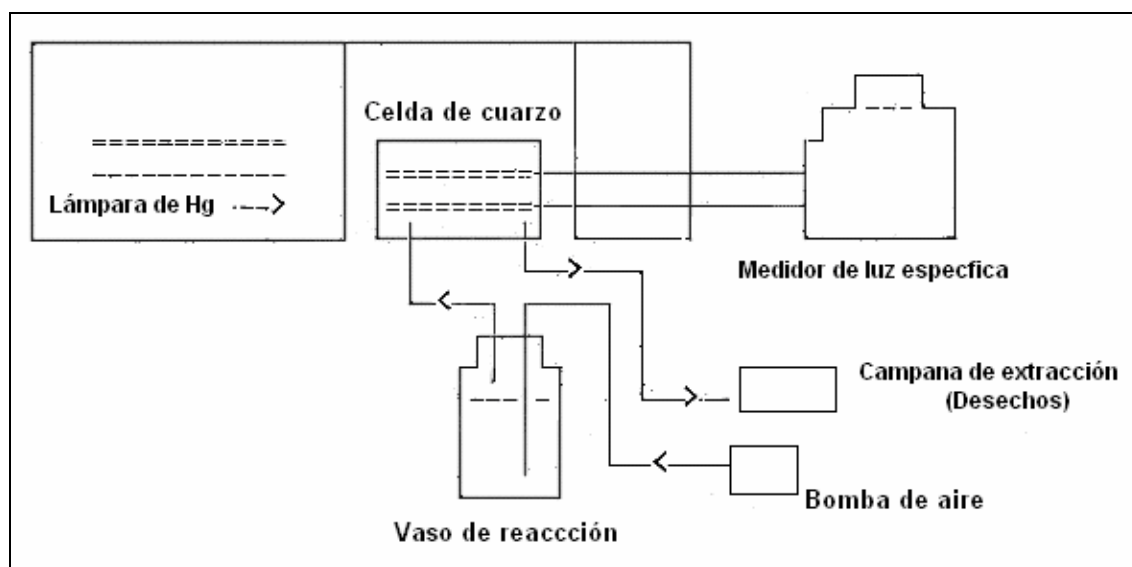


Figura III.1 Diagrama de las partes principales de un espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío para análisis de mercurio. (32)

La espectrofotometría de absorción atómica de llama es conocida como la técnica convencional en el análisis espectrofotométrico, sin embargo, existen variaciones especiales de ésta técnica que se utilizan para la determinación de elementos traza, por ejemplo, plomo, cadmio, cinc, cobre, arsénico, selenio y mercurio, en muestras ambientales o clínicas en donde:

- Se requiere un límite de detección menor a las ppm que no se alcanza con la espectrofotometría de absorción atómica convencional
- Se tienen elementos que tienen líneas de absorción en la región UV
- Existen elementos difíciles de atomizar (por ejemplo Th, Ce, U, La, Nb, Zr).

Entre estas variaciones están los siguientes métodos: STAT (del inglés *slotted tube atom trap*), Semi-llama, Generación de Hidruros y Vapor Frío.

III.2 Absorción Atómica de Vapor Frío (AAVF) para el análisis de mercurio. (29

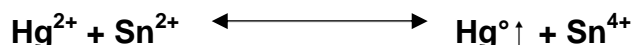
- 32, 34 - 37)

Esta técnica fue desarrollada por HATCH y OTT con el fin de mejorar la sensibilidad de la absorción atómica convencional en el quemador de pre-mezcla.

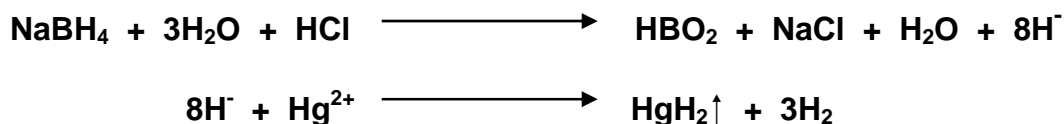
El análisis de mercurio por absorción atómica de llama se reserva para muestras con altas concentraciones ya que su límite de detección es muy pobre. La técnica de absorción atómica con generador de hidruros permite cuantificar elementos como mercurio, arsénico, selenio y otros con propiedad de formar el hidruro correspondiente, esta técnica nos permite cuantificar estos elementos en el orden de ppb o ultratrazas.

El mercurio se determina a una longitud de onda de 253.7 nm por medio de absorción atómica de vapor frío, esta técnica ofrece simplicidad, alta sensibilidad y un bajo costo.

En esta técnica, el mercurio se puede reducir químicamente al estado atómico libre haciendo reaccionar la muestra con un reductor fuerte, como son los iones de estaño (II):



O se puede formar el hidruro de mercurio mediante la reacción con una disolución de borohidruro de sodio en medio ácido:



Algunas ventajas del borohidruro de sodio son: tiempo de reacción rápido (10 a 30 s), puede usarse para formar hidruros de cualquier metal volátil y puede agregarse en forma de solución acuosa.

La reducción o formación del hidruro se llevan a cabo en un recipiente cerrado.

La determinación de mercurio es posible gracias a que tiene una presión de vapor a temperatura ambiente de 0.16 Pa y sus vapores son estables y monoatómicos.

El mercurio, en forma de vapores (de acuerdo a las reacciones anteriores) se arrastra del vaso de reacción burbujeando helio o nitrógeno a través de la solución. Los átomos del mercurio son transportados a una celda de absorción que se coloca en el paso de luz del espectrómetro de absorción atómica. A medida que los átomos de mercurio pasan por la celda de muestreo, la absorbancia medida se incrementa indicando el aumento de concentración del metal en el paso de luz.

Algunos sistemas permiten que los vapores de mercurio pasen del tubo de absorción hacia los desechos por medio de una campana de extracción, en tal caso, la absorbancia aumenta hasta un valor máximo y después decae cuando la cantidad de mercurio se agota. La lectura máxima será considerada como la señal analítica del aparato.

El equipo utilizado para la realización de este trabajo fue un Espectrofotómetro de Absorción Atómica con Generador de Hidruros marca Perkin Elmer, modelo Analyst 100 con límite de detección de 0. 015 $\mu\text{g/L}$.



Figura III.2 Espectrofotómetro de Absorción Atómica con Generador de Hidruros marca Perkin Elmer, modelo 3110.

- **La fuente luminosa;** se determina según el tipo de elemento que se vaya a analizar o cuantificar. La más usada es la lámpara de cátodo hueco, diseñada para emitir el espectro atómico de un elemento en particular. Este tipo de lámpara consiste en un ánodo de tungsteno y en un cátodo cilíndrico, cerrados herméticamente en un tubo lleno de Neón o Argón a una presión de 1 a 5 Torr. El cátodo está constituido con el metal cuyo espectro queremos obtener. Al aplicar un potencial lo suficientemente grande, los cationes gaseosos adquieren una energía cinética suficiente para arrancar algunos átomos metálicos de la superficie del cátodo y producir una nube atómica. Además de la lámpara se requiere un modulador que amplifique la intensidad de luz emitida por la lámpara.

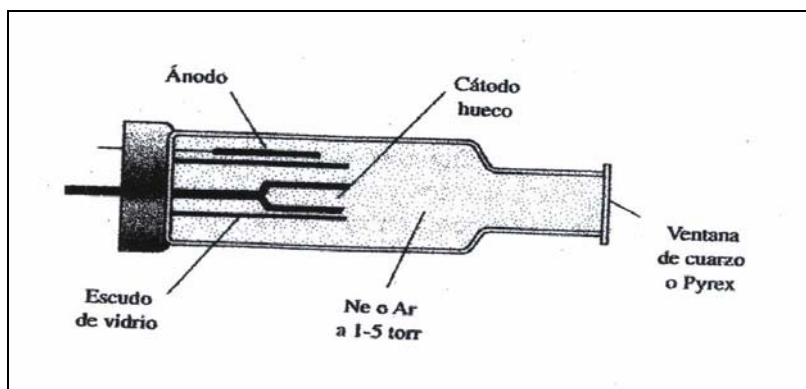


Figura III.3 Esquema de una lámpara de cátodo hueco. (35)

- **La celda de la muestra;** es un tubo de cuarzo colocado en la parte superior del quemador del aparato, en la técnica de vapor frío no se utiliza llama, el quemador solo tiene la función de atomizar los vapores de mercurio generados en el vaso de reacción hacia el interior de la celda de cuarzo en donde son detectados por la radiación emitida desde la fuente luminosa.

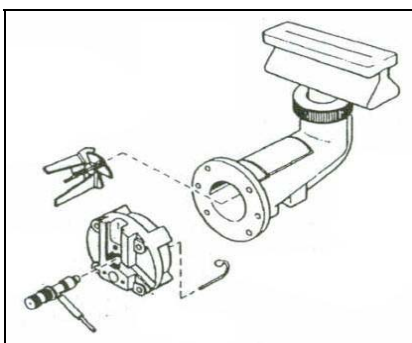


Figura III.4 Sistema de quemador con premezclado (35)



Figura III.5 Celda de cuarzo montada en un Espectrómetro de Absorción Atómica con Generador de Hidruros marca Perkin Elmer, modelo 3110.

- **El medidor de luz específica;** utiliza un monocromador el cual se usa para dispersar varias líneas de luz de diferentes longitudes de onda que son emitidas por la fuente luminosa y aislando una línea de interés en particular, determinada, también, por el elemento a analizar. La línea de luz aislada es

dirigida a un detector, el cual es a su vez un tubo fotomultiplicador que produce una corriente eléctrica dependiente de la intensidad de luz.

La corriente eléctrica producida es procesada por los instrumentos electrónicos del aparato para producir una señal que representa la medición de la atenuación de la luz que ocurre en la celda de la muestra.

- **El vaso de reacción;** es el contenedor donde se lleva a cabo la reacción de reducción del mercurio con el cloruro estanoso o el borohidruro de sodio, una vez colocada la muestra en HCl al 1.5%, se inyecta el reductor a la mezcla mientras se hace pasar una corriente de Nitrógeno o Helio que arrastra los vapores de mercurio generados hacia el quemador y a su vez a la celda de la muestra.



Figura III.6 Vaso de reacción del Espectrómetro de Absorción Atómica con Generador de Hidruros marca Perkin Elmer, modelo 3110.

- **La bomba de aire;** proporciona un flujo recomendado de 1 L/min regulado por un medidor de flujo. Además, cuenta con un tubo de aeración que lleva los vapores de mercurio generados a la celda de cuarzo y un tubo desecador que contiene 20 g de perclorato de magnesio para evitar la condensación de la muestra dentro de la celda. El perclorato de magnesio se puede sustituir por un bulbo de 60 W de tal modo que la temperatura de la celda esté 10 °C sobre la temperatura ambiental.

III.3 Interferencias químicas. (31, 35)

Son raras las interferencias químicas en la técnica de AAVF, muchos ácidos y cationes no interfieren con las lecturas aún a concentraciones muy altas. Las interferencias son causadas por la presencia de Ag, As, Bi, Cu, I, Sb y Se. El nivel de interferencia depende del agente reductor que se utilice. Solo la plata interfiere por igual con el cloruro estanoso y el borohidruro de sodio, mientras que el cobre, arsénico y bismuto causan una menor interferencia con el borohidruro de sodio.

La señal de mercurio puede suprimirse totalmente por la presencia de concentraciones de 1 g/L de Ag, Pd, Cu, Pt, Rh, o Ru cuando se utiliza borohidruro de sodio como agente reductor, esto se atribuye a la reducción de estos metales y una subsecuente amalgamación con el mercurio.

La interferencia de la plata puede evitarse agregando bromuro a la solución, la plata es precipitada en forma de bromuro de plata, así, el mercurio puede ser determinado libre si se filtra la solución.

El dióxido de azufre (SO₂) interfiere por absorción en la línea espectral de mercurio (253.7 nm) usada para las mediciones. El SO₂ puede ser absorbido en una solución de NaOH.

III.4 Resumen de los pasos del análisis por absorción atómica de vapor frío.

(33)

1. Antes de encender el aparato, se coloca la lámpara de cátodo hueco de Hg.
2. Se selecciona una longitud de onda de 253.7nm
3. Se mantiene un flujo constante de gas (aire o nitrógeno) de 1 L/min.
4. Se ajusta la celda hasta obtener una lectura de cero de absorbancia.
5. Se calibra el equipo preparando una curva a partir de una solución patrón de Hg. La curva deberá estar compuesta mínimo por un blanco y tres concentraciones estándar.
6. Las soluciones estándar, así como las muestras, se preparan agregando a un vaso de teflón (vaso de reacción) una alícuota de cada solución. Se agregan dos gotas de permanganato de potasio (libre de mercurio) al 5% w/v en agua desionizada y aforando la mezcla a un volumen de 10 mL con HCl al 1.5% v/v.
7. Se construye la curva de calibración relacionando las concentraciones anteriores con sus respectivos valores de absorbancia.
8. Se analizan las muestras de tal manera que con las alícuotas agregadas se obtengan lecturas que están dentro de la curva de calibración.
9. En caso de que una muestra salga del rango de absorbancia, se realizará una dilución apropiada para que la lectura entre, considerando el factor de dilución al momento de calcular la concentración de la muestra.

III.5 Preparación de muestras para Absorción Atómica por medio de Microondas. (38)

Las microondas son radiaciones electromagnéticas que se encuentran entre el infrarrojo y las ondas de radio, su longitud de onda está entre 1 mm y 100 cm. La energía de las microondas es energía no ionizante (a la potencia usada, 2450 MHz) produciendo movimientos moleculares sin generar cambios en la estructura molecular de los compuestos. Líquidos como los ácidos minerales se calientan rápido cuando están expuestos a la energía de las microondas por absorción de ella.

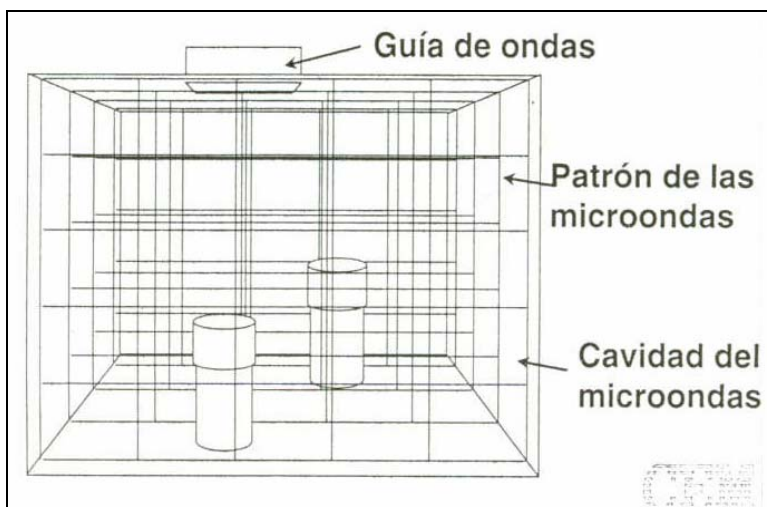


Fig. III.7 Patrón esquemático de las microondas y su interacción con recipientes a presión. (38)

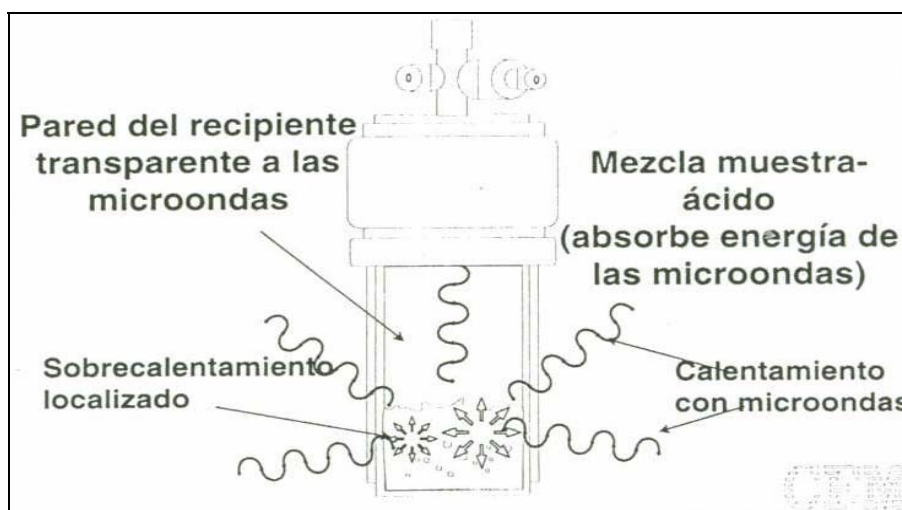


Fig. III.8 Esquema del calentamiento de una muestra por microondas. (38)

Los objetivos de la digestión de las muestras por medio de las microondas son:

1. Destruir la totalidad de la materia orgánica.
2. Retener los analitos de interés en la solución a concentraciones detectables.
3. No adicionar iones que interfieran.

Las ventajas que tiene el uso de las digestiones por microondas son:

1. Libera la energía directamente en forma de calor.
2. Las condiciones de descomposición de las muestras es reproducible.
3. Opera con la mayoría de los reactivos tradicionales.

4. Reduce la cantidad de reactivos a utilizar.
5. Los elementos volátiles se pueden retener. No hay emisión de vapores al ambiente.
6. Se reduce la contaminación.
7. Las elevadas temperaturas que se alcanzan en recipientes cerrados (> a 200°C), permite que se efectúen reacciones que no son posibles en condiciones atmosféricas normales.
8. Tiene baja lixiviación de elementos traza a los recipientes de reacción.
9. Capacidad de correr de 1 a 14 muestras, por ciclo de calentamiento.

La desventaja que tiene es que el tamaño de muestra es limitado (0.5 g).

En este trabajo se utiliza el horno de microondas MAS 7000 para digerir dos muestras de jales de minería traídos desde el Estado de Zacatecas y determinar su concentración de mercurio total, esto con el fin de comparar los resultados obtenidos con los métodos de especiación a estudiar.

Las condiciones en que se digirieron las muestras fueron una temperatura de 200 °C y un tiempo de 1 hora, utilizando como disolvente HNO₃ conc. ya que produce un ataque oxidante a los metales y digiere la materia orgánica presente en la muestra. Una vez digeridas se dejan enfriar hasta temperatura ambiente, se filtran al vacío y se mide la concentración de mercurio como se describe en la sección anterior (III.4).



Fig. III.8 Horno de microondas MAS 7000

CAPÍTULO IV

Revisión de los métodos de especiación ^(39 – 44)

Los métodos de especiación se han desarrollado desde la década de los años ochentas en países desarrollados, para lo cual, se llevó a cabo una revisión exhaustiva de los trabajos desarrollados, esto con el objetivo de tomarlos como base de nuestro desarrollo experimental.

La búsqueda bibliográfica se enfocó en artículos científicos relacionados con la especiación de mercurio en suelos y sedimentos aplicando específicamente la extracción química secuencial.

Las fuentes básicas de búsqueda fueron las siguientes bases de datos:

- * *Environmental Science and Technology.*
- * *Analytica Chimica Acta.*
- * *Water, Air and Soil Pollution.*
- * *Journal of Environmental Quality.*

A continuación se presentan tablas que contienen información general de algunos de los métodos reportados.

Tabla IV. 1 Método de especiación química secuencial para mercurio descrito por Richard Di Giulio. ⁽³⁹⁾

Método (año)	No. De Etapas	Especies que identifica		
		Etapa	Tiempo (horas)	
Di Giulio (1987)	5	1	1	Especies solubles en agua
		2	1	Especies intercambiables
		3	3	Fracción húmica/fúlvica
		4	5	Fracción sulfuros orgánicos
		5	3	Fracción residual
Tiempo de realización = 13 horas				

Tabla IV. 2 Método de especiación química secuencial para mercurio descrito por Harald Biester. ⁽⁴⁰⁾

Método (año)	No. De Etapas	Especies que identifica		
		Etapa	Tiempo (horas)	
Biester (1997)	5	1	1	Especies solubles en agua
		2	1	Especies intercambiables
		3	1	Fracción húmica/fúlvica
		4	3	Fracción sulfuros orgánicos
		5	3	Fracción residual
Tiempo de realización = 9 horas				

Tabla IV. 3 Método de especiación química secuencial para mercurio descrito por Dirk Wallschläger. ⁽⁴¹⁾

Método (año)	No. De Etapas	Especies que identifica		
		Etapa	Tiempo (horas)	
Wallschläger (1998)	5	1	40	Hg (neutro)
		2	32	Hg (fracción ácida)
		3	40	Hg (fracción alcalina)
		4	32	Hg (sulfuro)
		5	24	Hg (fracción residual)
Tiempo de realización = 168 horas				

Tabla IV. 4 Método de especiación química secuencial para mercurio descrito por Luiz Drude de Lacerda. ⁽⁴²⁾

Método (año)	No. De Etapas	Especies que identifica		
		Etapa	Tiempo (horas)	
Lacerda (1999)	7	1	1	Hg total
		2	49	Hg elemental
		3	2	Hg intercambiable
		4	2	Hg fuertemente enlazado
		5	2	Hg orgánico
		6	1	Hg residual
		7	24	Hg sulfuro
Tiempo de realización = 81 horas				

Tabla IV. 5 Método de especiación química secuencial para mercurio descrito por Nicolas Bloom. ⁽⁴³⁾

Método (año)	No. De Etapas	Especies que identifica		
		Etapa	Tiempo (horas)	
Bloom (2003)	5	1	18	Soluble en agua (HgCl ₂)
		2	18	Especies solubles en ácidos orgánicos (HgO, HgSO ₄)
		3	18	Fracción organometálica (Hummus, Hg ₂ Cl ₂ , metilmercurio)
		4	18	Fracción fuertemente acomplexado (Hg mineralizado, Hg ⁰ , Hg ₂ Cl ₂)
		5	18	Fracción residual (HgS, HgSe)
Tiempo de realización = 90 horas				

A excepción del método de Lacerda, la mayoría de los métodos coinciden en realizar un total de 5 etapas.

Es importante mencionar que el método desarrollado por Biester es una variación del método descrito por Di Giulio, en este método solo cambia la cantidad de muestra utilizada para la realización de las extracciones y el volumen de los disolventes, manteniendo una relación 1:5. De esta forma, las especies que identifica un método, son las mismas que para el otro.

Así en general, las especies y fracciones en común que identifican los diferentes métodos son:

- Especies solubles en agua.- A excepción del método de Lacerda todos coinciden en identificar estas especies en su etapa inicial, para Wallschläger, de acuerdo a lo descrito, la fracción de mercurio neutro representa las especies de mercurio solubles en agua.
- Especies intercambiables.- Corresponde a la porción de mercurio total que puede ser intercambiado de sitios activos en suelos o sedimentos, por ejemplo, lodos, materia orgánica y óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, utilizando disoluciones acuosas de magnesio o acetato de amonio. Los autores que identifican estas especies son Di Giulio, Biester y Lacerda.
- Fracción húmica/fúlvica u organometálica- Representa la cantidad de mercurio unido a los ácidos húmicos y fúlvicos contenidos en la materia orgánica de los suelos. El ácido húmico es el material orgánico generalmente oscuro, que puede ser extraído del suelo por medio de varios disolventes y que es insoluble en ácidos diluidos. Por su parte, el ácido fúlvico es el material colorido que queda remanente en la disolución, después de remover el ácido húmico, acidificando el medio. Los métodos de Di Giulio, Bloom y Biester identifican esta fracción.
- Fracción fuertemente enlazada (acomplejada).- En ella se encuentran especies unidas a compuestos de hierro y manganeso, además de una porción de mercurio orgánicamente enlazado y que puede ser extraído mediante protonación de los sitios orgánicos, intercambiando de esta forma al mercurio, el cual, queda liberado del mineral. Solo los métodos de Bloom y Lacerda identifican esta fracción.
- Fracción sulfuros.- La fracción sulfuros representa principalmente, la cantidad de mercurio en forma de *cinabrio* que contiene la muestra. Todos los métodos reportados la identifican, aunque el método de Bloom la cuantifica con la fracción residual, que representaría la cantidad de mercurio que no se logró extraer en ninguna de las etapas.

Existen fracciones que no especifican alguna especie en particular, solo hacen alusión al medio en el que pueden disolverse, como en el caso del método de Wallschläger que separa las siguientes fracciones:

- Fracción ácida. Se refiere a la cantidad de mercurio presente en la muestra capaz de extraerse con HNO_3 0.01 M.
- Fracción alcalina. Es la cantidad de mercurio que se puede extraer utilizando KOH 1 M. Este es el mismo disolvente que se utiliza en el método de Bloom, por lo cual se podría hacer la aproximación de que esta fracción corresponde a la fracción organometálica de los demás métodos.

Las principales variantes entre los métodos revisados son:

- Tiempo de extracción.- A excepción de los métodos propuestos por Di Giulio y Biester, los demás muestran grandes diferencias en los tiempos de extracción en cada una de las etapas, estos varían de 1 a 24 horas continuas de extracción.
- Temperatura a la que se llevan a cabo las extracciones.- Los métodos que identifican las especies solubles en agua e intercambiables sugieren las extracciones a temperatura ambiente. Sin embargo, las especies organometálicas húmicas / fúlvicas, fuertemente enlazadas y sulfuros son extraídas a diferentes temperaturas, que van desde la ambiente, Método de Bloom, hasta 100°C , Método de Di Giulio.
- Disolventes de extracción.- Para las especies solubles en agua, los métodos que las identifican coinciden en utilizar agua desionizada como medio de extracción; las especies intercambiables son extraídas con acetato de amonio en los métodos de Biester y Di Giulio y con disolución acuosa de cloruro de magnesio en el método de Lacerda. Las especies fuertemente enlazadas son extraídas en medios ácidos como son ácido nítrico (Bloom y Biester) y ácido clorhídrico (Lacerda). En las especies orgánicas se recomiendan combinaciones, por ejemplo Bloom utiliza una disolución acuosa de hidróxido de potasio, Lacerda sugiere hidróxido de sodio acuosa y ácido acético,
- Di Giulio y Biester coinciden en utilizar hidróxido de amonio. En la extracción de las especies de sulfuros y la fracción residual como medio de extracción DiGiulio propone una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico, Biester y Bloom sugieren agua regia (ácido nítrico y clorhídrico).

CAPÍTULO V

Desarrollo experimental

La estrategia que se siguió para el desarrollo experimental fue la siguiente:

1. Adaptación de los métodos seleccionados como resultado de la búsqueda bibliográfica.

Con la revisión de los métodos reportados en la literatura, se procedió a seleccionar aquellos que permitieran, con la infraestructura que se cuenta en el laboratorio, ser adaptados para su estudio.

2. Adaptación de los métodos con muestras preparadas.

Con el fin de observar el desempeño de cada método de extracción, se adaptaron utilizando sales de mercurio de alta pureza en un suelo preparado, trabajando estas muestras por triplicado para cada una de las sales. El objetivo de estos ensayos era mostrar si efectivamente con los métodos se obtenía una mayor extracción de cada una de las sales en la fracción correspondiente descrita por cada uno de ellos. Las sales utilizadas fueron:

- Sulfuro mercúrico del proveedor Aldrich.
- Sulfato mercúrico del proveedor J. T. Baker.
- Óxido mercúrico del proveedor Aldrich.
- Cloruro mercúrico del proveedor Merck.

3. Aplicación de 2 métodos de especiación química secuencial a suelos contaminados.

Se decidió aplicar la especiación química secuencial en un suelo real contaminado del Estado de Zacatecas, donde se han realizado estudios de mercurio total y nunca de especiación. El análisis del suelo se realizó por triplicado.

V.1 Descripción del trabajo realizado con las sales de mercurio.

V.1.1 Método de Biester. ⁽⁴⁰⁾

Este método se divide en cinco etapas de extracción; la adaptación del método consistió en:

Pesar 20 g de una muestra de suelo colectado en un predio público del D. F. al cual se le determinó la concentración de mercurio total y resultó con niveles inferiores al límite de detección de la técnica de absorción atómica utilizada. Este suelo fue utilizado como muestra blanco y matriz inerte para los ensayos.

Colocar la muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Agregar a la muestra de suelo anterior 50 mg de una de las sales de mercurio. De esta forma se realizaron ensayos con las sales de mercurio disponibles en el laboratorio y se compararon los resultados obtenidos, en cada una de las extracciones, contra un valor teórico esperado.

En la **etapa uno, extracción de especies solubles en agua**, agregar 100 mL de agua desionizada, agitar por 60 minutos a 60 rpm. Centrifugar a 3500 rpm por 20 minutos, decantar el sobrenadante y leer por espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío* .

En la **etapa dos, extracción de especies intercambiables**, mezclar el sedimento de la etapa 1 con 100 mL de acetato de amonio 1M por 60 minutos a 60 rpm. Centrifugar a 3500 rpm por 20 minutos, decantar el sobrenadante y leer por espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío*.

En la **etapa tres, extracción de especies húmicas/fúlvicas**, mezclar el sedimento de la etapa 2 con 100 mL de hidróxido de amonio 1 M durante 60 minutos. Centrifugar a 3500 rpm por 20 minutos, decantar el sobrenadante y agregar 25 mL de ácido clorhídrico concentrado y 25 mL de agua oxigenada al 30% calentando la mezcla a 85 °C durante 2 horas. Leer por espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío*.

En la **etapa cuatro, extracción de especies de sulfuros orgánicos**, al sedimento de la etapa 3 agregar 25 mL de ácido nítrico 0.02 M. Calentar la muestra a 85°C durante 2 horas. Adicionar 40 mL de agua oxigenada al 30%. Calentar a 85°C durante 1 hora. Adicionar 100 mL de una solución que contiene acetato de amonio 1M en ácido nítrico al 6%. Centrifugar la muestra a 3500 rpm por 20 minutos, decantar el sobrenadante y leer por espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío*.

En la **etapa cinco, extracción del mercurio residual**, tomar 2.5 g del sólido de la etapa 4, adicionar 14 mL de agua regia. Calentar a 85°C durante 3 horas. Centrifugar a 3500 rpm por 20 minutos, decantar el sobrenadante y leer por espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío*.

Cabe mencionar que al método descrito por Biester fueron realizados varios ajustes, dado que para el manejo de las muestras no se recomendaban condiciones tales como temperatura, tiempos de extracción y velocidad de centrifugación.

* Las condiciones de análisis de las muestras por medio de ésta técnica son descritas en la sección III.4

En las etapas en que se realiza un calentamiento de la muestra se adaptaron condensadores en posición de reflujo para evitar la pérdida del disolvente por evaporación. Por otro lado, en las etapas de oxidación con agua oxigenada al 30%, una gran efervescencia era producida debido a la materia orgánica presente en la muestra, lo cual generaba en algunos casos pérdida de la muestra y aumentaba el tiempo de desarrollo de la extracción, para disminuirla se ajustó el tiempo de adición del oxidante agitando constantemente la muestra. Una vez terminada la adición, se agitó para homogenizar la muestra por un período de 1 hora y se dejó reposar toda la noche. El calentamiento de las muestras que contienen agua oxigenada al 30% se realizó lentamente para evitar pérdidas por la efervescencia generada.

El diagrama de flujo para este procedimiento se puede consultar en el ANEXO I.

V.1.2 Método de Bloom. ⁽⁴³⁾

Este método se divide en cinco etapas de extracción; la adaptación del método consistió en:

Pesar 0.4 g de caolín como matriz inerte para evitar interferencia con la solubilidad de las sales de mercurio en los disolventes a utilizar. Colocarlos en un vaso de precipitados de 100 mL.

Agregar a la muestra de caolín 50 mg de una de las sales de mercurio. De esta forma se realizaron ensayos con todas las sales de mercurio disponibles en el laboratorio y se compararon los resultados obtenidos, en cada una de las extracciones, contra un valor teórico esperado.

En la **etapa uno, extracción de especies solubles en agua**, agregar 40 mL de agua desionizada y agitar a 60 rpm durante 18 horas. Centrifugar a 3500 rpm por 20 minutos y decantar el sobrenadante. Filtrar y leer en un espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío* .

En la **etapa dos, extracción de las especies solubles en ácidos orgánicos**, agregar al sedimento de la etapa 1, 40 mL de una solución que contiene ácido clorhídrico 0.01 M + ácido acético 0.1 M y agitar a 60 rpm durante 18 horas. Centrifugar a 3500 rpm por 20 minutos decantar el sobrenadante. Filtrar y leer en un espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío*.

En la **etapa tres, extracción de especies organometálicas**, agregar al sedimento de la etapa 2, 40 mL de una solución de hidróxido de potasio 2 M y agitar a 60 rpm durante 18 horas. Centrifugar a 3500 rpm por 20 minutos y

* Las condiciones de análisis de las muestras por medio de ésta técnica son descritas en la sección III.4

decantar el sobrenadante. Filtrar y leer en un espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío*.

En la **etapa cuatro, extracción de especies fuertemente acomplejadas**, agregar al sedimento de la etapa 3, 40 mL de una solución de ácido nítrico 12 N y agitar a 60 rpm durante 18 horas. Centrifugar a 3500 rpm por 20 minutos y decantar el sobrenadante. Finalmente leer en un espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío*.

En la **etapa cinco, extracción de mercurio residual, HgS y HgSe**, agregar al sedimento de la etapa 4, 14 mL de agua regia y agitar a 60 rpm durante 18 horas. Centrifugar a 3500 rpm por 20 minutos y decantar el sobrenadante. Por último leer en un espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío*.

El diagrama de flujo para este procedimiento se puede consultar en el ANEXO I.

V.1.3 Método de Lacerda. ⁽⁴²⁾

Para realizar la adaptación del método se realizó un estudio del efecto del calentamiento a 180 °C sobre las sales de mercurio utilizadas.

Se hicieron pruebas colocando 50 mg de cada una de las sales disponibles por separado en un vaso de precipitados de 100 mL y un vaso adicional con 50 mg de mercurio metálico. Para esto, se pesaron previamente cada uno de los vasos conteniendo las muestras de las sales de mercurio, se colocaron en la mufla cubiertos con un vidrio de reloj que contenía carbón activado, esto con el fin de absorber el mercurio liberado.

Transcurrido el tiempo, se dejaron enfriar los vasos hasta temperatura ambiente. A continuación se pesaron de nueva cuenta los vasos y por diferencia de peso se calculó, en cada uno, el porcentaje de pérdida de la sal correspondiente.

Con los resultados obtenidos (que se presentan en el capítulo siguiente) se decidió probar el método descrito por Lacerda para las sales de óxido de mercurio, sulfuro de mercurio y sulfato de mercurio, realizando el procedimiento descrito a partir de la etapa número tres del método, comparando los resultados contra un valor teórico esperado, ya que las actividades realizadas en las primeras dos etapas no afectan a las sales anteriormente señaladas.

De esta forma la adaptación del método consistió en:

Pesar 5 g de caolín, como matriz inerte, colocarlos en un vaso de precipitados de 250 mL. Agregar a la muestra de caolín 50 mg de una sal de mercurio.

En la **etapa tres, extracción de especies intercambiables**, agregar 50 mL de disolución de cloruro de magnesio 0.5 M, agitar a temperatura ambiente durante 2

horas. Centrifugar la muestra a 3500 rpm por 20 minutos. Decantar el sobrenadante y leer en un espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío* .

En la **etapa cuatro, extracción de especies fuertemente enlazadas**, al sedimento de la etapa anterior agregar 50 mL de ácido clorhídrico 0.5 N, agitar a temperatura ambiente durante 2 horas. Centrifugar la muestra a 3500 rpm por 20 minutos. Decantar el sobrenadante y leer en un espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío*.

En la **etapa cinco, extracción de especies organometálicas**, al sedimento de la etapa cuatro agregar 25 mL de hidróxido de sodio 0.2 N y agitar a temperatura ambiente durante 2 horas. Agregar 25 mL de una solución al 4% de ácido acético glacial (v/v) y agitar a temperatura ambiente durante 2 horas. Centrifugar la muestra a 3500 rpm por 20 minutos. Decantar el sobrenadante y leer en un espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío*.

En la **etapa seis, extracción de la fracción sulfuros**, al sedimento de la etapa cinco agregar 25 mL de una disolución saturada de sulfuro de sodio y agitar a temperatura ambiente por 24 hrs. Centrifugar la muestra a 3500 rpm por 20 minutos. Decantar el sobrenadante y guardarlo. Al sólido, agregar 25 mL de agua desionizada, centrifugar la muestra a 3500 rpm por 20 minutos. Decantar el sobrenadante y juntarlo con el sobrenadante de sulfuro de sodio anterior, por último leer en un espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío*.

En la **etapa siete, extracción de mercurio residual**, al sólido de la etapa seis, hacer una digestión con 5 mL de HNO₃ conc. y 15 de ácido clorhídrico concentrado calentando a 85 °C durante 45 minutos. Centrifugar a 3500 rpm por 20 minutos, decantar el sobrenadante, llevar a un volumen de 50 mL usando ácido clorhídrico 3N y leer en un espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío*.

El diagrama de flujo para este procedimiento se puede consultar en el ANEXO I.

V.2 Aplicación de los métodos de especiación en jales de minería.

Con los resultados obtenidos en el estudio previo con las sales de mercurio (aparecen en el capítulo V), se decidió aplicar los métodos de Bloom y Lacerda para el análisis de muestras de jales de minería.

Algunas razones por las cuales el método de Biester no fue elegido para este análisis se mencionan en el análisis de resultados, capítulo VI.

Para la aplicación de los métodos, se utilizaron las muestras tomadas en un predio agrícola de la Colonia Osiris, en el municipio de Guadalupe, Zacatecas; en el

* Las condiciones de análisis de las muestras por medio de ésta técnica son descritas en la sección III.4

muestreo realizado en el mes de agosto de 2004. En estudios previos se encontró que estas zonas presentaron las concentraciones de mercurio total más altas de la zona.

A continuación se presenta el procedimiento aplicado a las muestras reales con cada uno de los métodos de especiación seleccionados.

V.2.1 Método de Bloom. ⁽⁴³⁾

El procedimiento llevado a cabo es el mismo que se describe para las muestras preparadas en la sección V.1.2, considerando que en estos ensayos no se agrega ninguna de las sales de mercurio estándar a las muestras.

El diagrama de flujo para este procedimiento se puede consultar en el ANEXO I.

V.2.1 Método de Lacerda. ⁽⁴²⁾

Para realizar el análisis de los suelos contaminados, por este método, se realizó el siguiente procedimiento:

Pesar tres muestras de 10 g de cada uno de los suelos. Colocar cada muestra en un vaso de precipitados de 250 mL.

En la **etapa uno, determinación de mercurio total**, a la primer muestra de suelo realizar una digestión agregando a la muestra 5 mL de ácido nítrico concentrado y 15 de ácido clorhídrico concentrado calentando a 85 °C durante 45 minutos. Centrifugar a 3500 rpm por 20 minutos, decantar el sobrenadante y llevar a un volumen de 50 mL utilizando ácido clorhídrico 3N. Leer el sobrenadante en un espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío* .

En la **etapa dos, determinación de mercurio elemental**, calentar la segunda muestra de suelo a 180°C en una mufla durante 48 horas. Dejar enfriar la muestra a temperatura ambiente y realizar una digestión con 5 mL de HNO₃ concentrado y 15 de ácido clorhídrico concentrado a 85 °C durante 45 minutos. Centrifuga a 3500 rpm por 20 minutos, decantar el sobrenadante, llevar a un volumen de 50 mL usando Ácido clorhídrico 3N y leer cómo los anteriores. La diferencia entre el valor de mercurio obtenido en la etapa 1 y el valor obtenido en esta etapa es la cantidad de mercurio elemental presente en la muestra.

Para las **etapas tres a cinco**, la tercera muestra de suelo es calentada a las mismas condiciones de la etapa anterior. Se deja enfriar y se continúa con el procedimiento descrito para las muestras preparadas en la sección V.1.3.

* Las condiciones de análisis de las muestras por medio de ésta técnica son descritas en la sección III.4

Para la **etapa seis, extracción de mercurio residual**, al sólido de la etapa cinco, agregar 25 mL de una disolución saturada de sulfuro de sodio y agitar a temperatura ambiente por 24 hrs. Centrifugar la muestra a 3500 rpm por 20 minutos. Desechar el sobrenadante. Al sólido agregar 25 mL de agua desionizada, centrifugar la muestra a 3500 rpm por 20 minutos. Desechar el sobrenadante. Al sólido hacer una digestión con 5 mL de ácido nítrico concentrado. y 15 de ácido clorhídrico concentrado calentando a 85 °C durante 45 minutos. Centrifugar a 3500 rpm por 20 minutos, decantar el sobrenadante, llevar a un volumen de 50 mL usando Ácido clorhídrico 3N y leer en un espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío* .

Para la **etapa siete, determinación de la fracción sulfuros**, al valor de mercurio total, etapa 1, se le restan todos los valores determinados en las etapas 2 a 6 (mercurio elemental, intercambiable, fuertemente enlazado, organometálico y residual). El resultado de esta operación es el valor del mercurio presente en la muestra en forma de sulfuro.

El diagrama de flujo para este procedimiento se puede consultar en el ANEXO I.

* Las condiciones de análisis de las muestras por medio de ésta técnica son descritas en la sección III.4

CAPÍTULO VI

Análisis de resultados

En esta sección se presenta el análisis de resultados obtenidos para cada método de especiación estudiado, utilizando las diferentes sales estándar de mercurio y las muestras de suelo de sitios contaminados con mercurio, en este caso, jales de minería del estado de Zacatecas.

Cada ensayo se llevó a cabo por triplicado, el valor reportado en las tablas y gráficas es el promedio de mercurio extraído en cada una de las etapas para los métodos señalados.

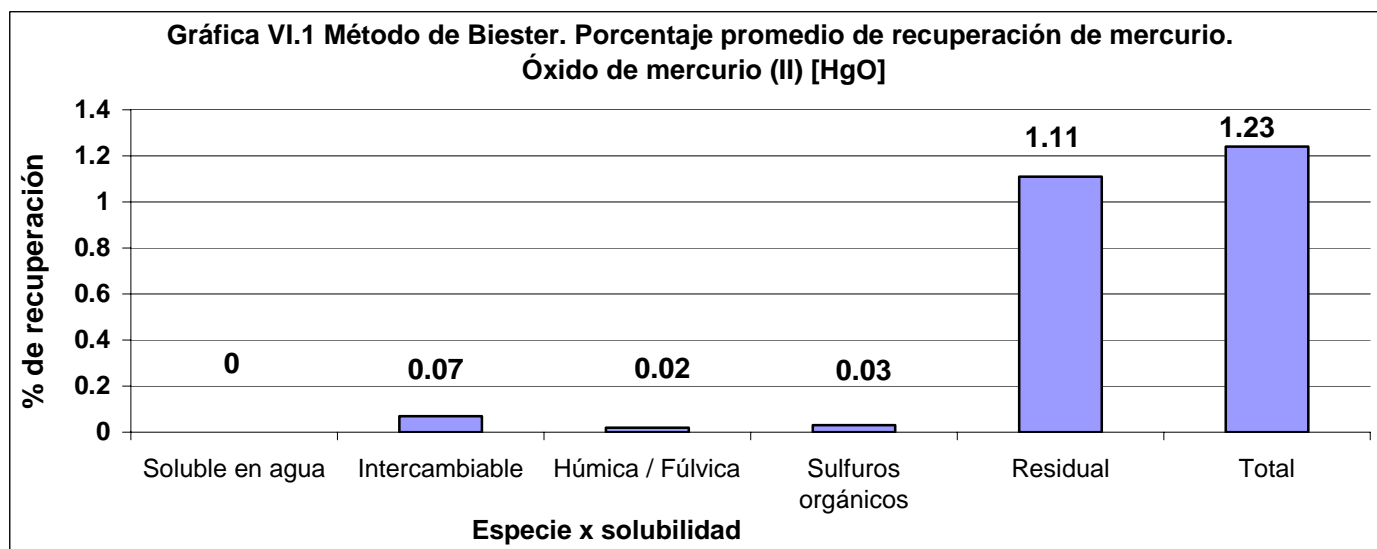
VI.1 Pruebas realizadas utilizando sales de mercurio estándar.

VI.1.1 Método de Biester.

Los resultados obtenidos para cada sal de mercurio utilizando este método se presentan en las tablas y gráficas siguientes

- Óxido de mercurio (II), HgO

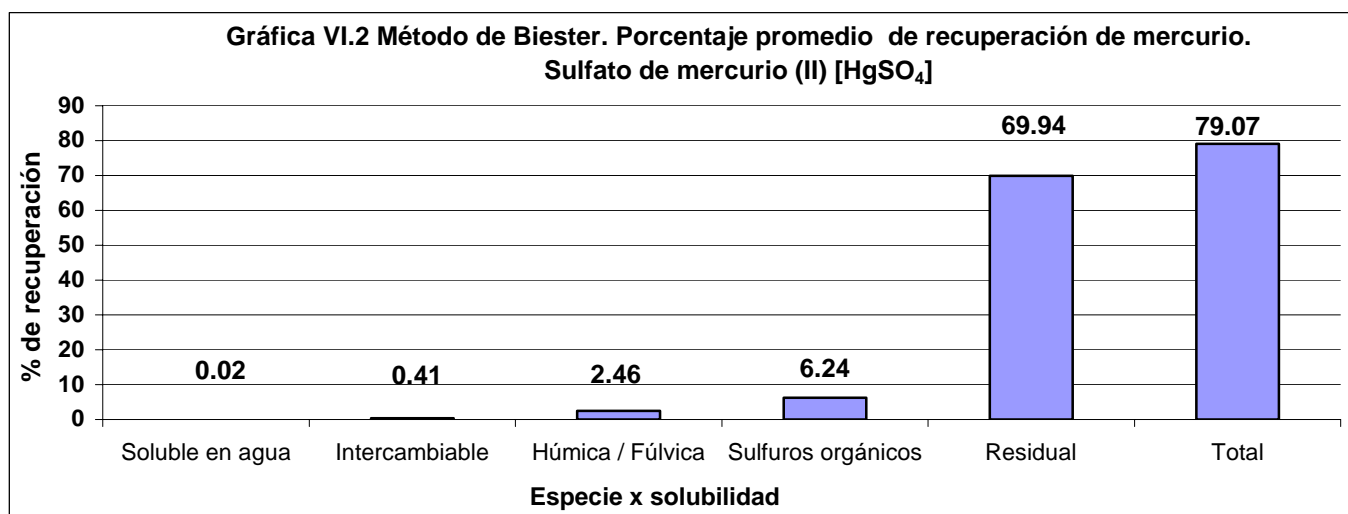
Tabla VI.1 Resultados del Método de Biester para el óxido de mercurio							
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5		
Especies	Soluble en agua	Intercambiable	Húmica / Fúlvica	Sulfuros orgánicos	Residual		
	% de mercurio recuperado por etapa <i>(ppm de mercurio recuperado)</i>					% recuperado total <i>(ppm totales)</i>	% esperado <i>(ppm teóricas)</i>
% Promedio recuperado <i>(ppm promedio)</i>	0 (0.09)	0.07 (1.72)	0.02 (0.49)	0.03 (0.69)	1.11 (26.56)	1.23 (29.55)	100 (2375.60)



Como se aprecia en la gráfica VI.1, la recuperación de mercurio es muy baja utilizando el método de Biester. La recuperación total promedio es 1.23 % del valor esperado. El comportamiento observado muestra que no existe afinidad del óxido de mercurio por alguno de los disolventes utilizados durante la extracción en las diferentes etapas, la mayor cantidad recuperada se encuentra en la etapa final, es decir en la residual, por lo que consideramos que el método no identificaría claramente la presencia de esta especie en la muestra de suelo probada.

- Sulfato de mercurio (II), $HgSO_4$

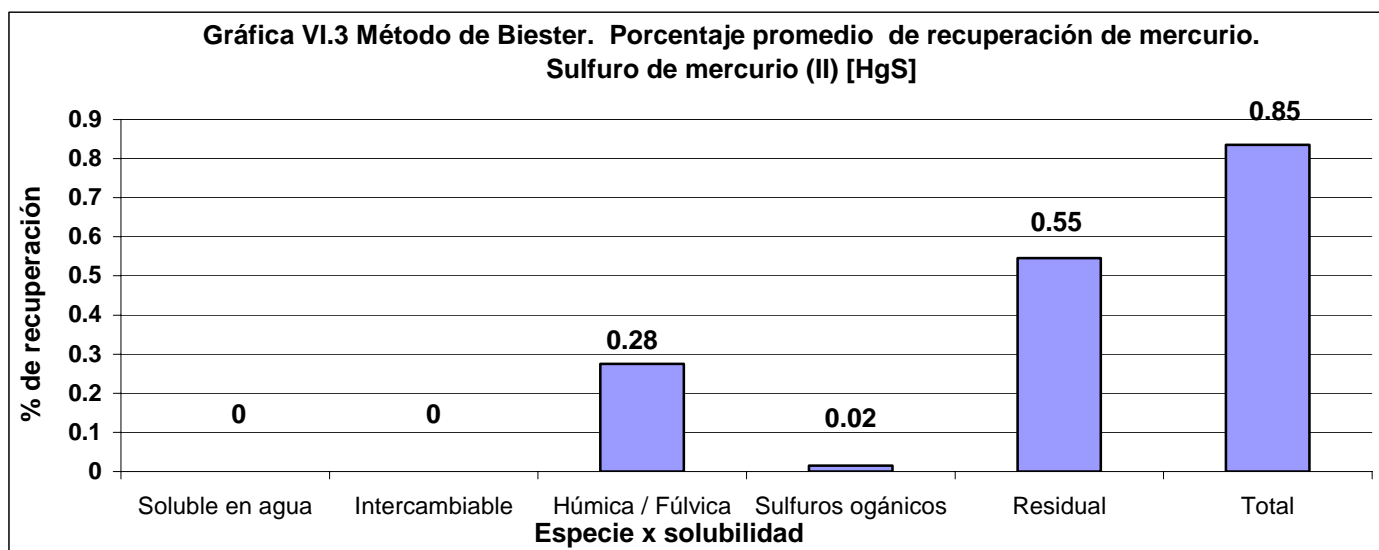
Tabla VI.2 Resultados del Método de Biester para el sulfato de mercurio							
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5		
Especies	Soluble en agua	Intercambiable	Húmica / Fúlvica	Sulfuros orgánicos	Residual		
	% de mercurio recuperado por etapa (ppm de mercurio recuperado)					% recuperado total (ppm totales)	% esperado (ppm teóricas)
% Promedio recuperado (ppm promedio)	0.02 (0.23)	0.41 (7.24)	2.46 (36.55)	6.24 (104.23)	69.94 (933.09)	79.07 (1081.34)	100 (1730.67)



Cómo se indica en la tabla VI.2 y en la gráfica VI.2, al utilizar el sulfato de mercurio, el método de Biester presenta un mejor rendimiento. En esto se puede ver que la mayor cantidad recuperada se obtiene en la última etapa (fracción residual) demostrando que las condiciones usadas a lo largo de la extracción secuencial no son adecuadas para la identificación de esta especie. Se esperaba que sulfato de mercurio apareciera en la fracción de especies intercambiables.

- Sulfuro de mercurio (II), HgS

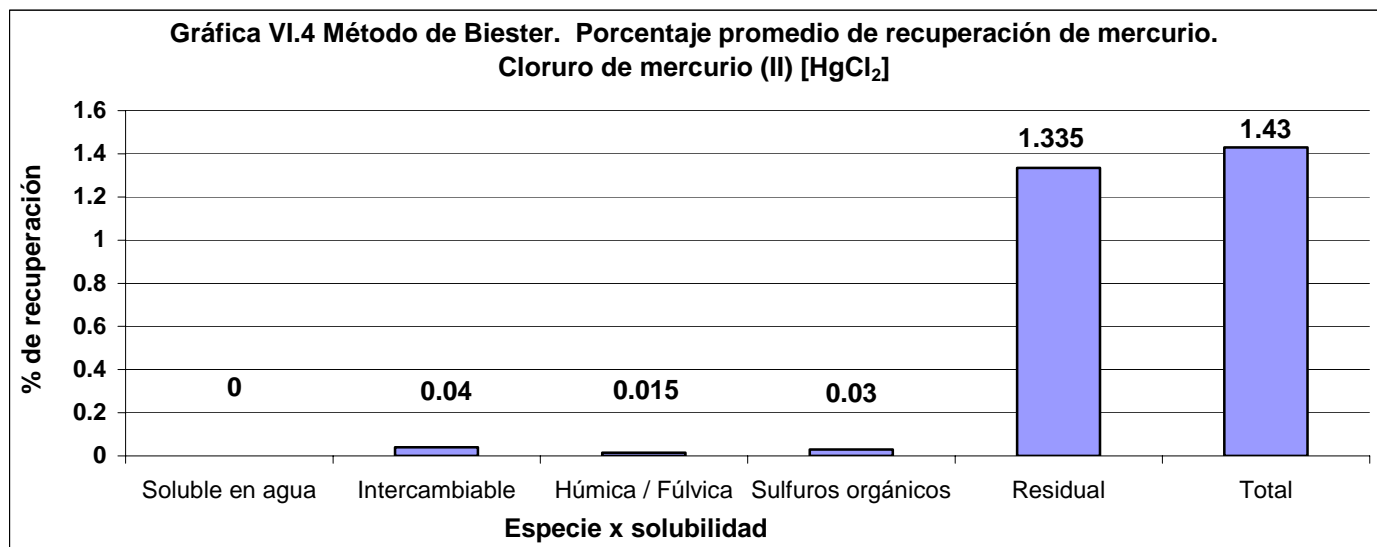
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5		
Especies	Soluble en agua	Intercambiable	Húmica / Fúlvica	Sulfuros orgánicos	Residual		
	% de mercurio recuperado por etapa (ppm de mercurio recuperado)					% recuperado total (ppm totales)	% esperado (ppm teóricas)
% Promedio recuperado (ppm promedio)	0 (0.03)	0 (0.02)	0.28 (4.41)	0.02 (0.57)	0.55 (9.85)	0.85 (14.87)	100 (2209.00)



En la tabla VI.3 y la gráfica VI.3 anteriores se observa que la recuperación de mercurio es muy baja (< 1%), el sulfuro de mercurio es la sal más insoluble de todas por lo que se esperaba obtener una recuperación total en la etapa 5, en donde la muestra es atacada con agua regia, capaz de disolver esta sal de mercurio. Aunque la recuperación sea mayor en la última etapa se observa que cierta cantidad es recuperada en la etapa 3, por lo que las condiciones de extracción de este método no permiten una extracción selectiva para esta sal de mercurio.

- Cloruro de mercurio (II), HgCl₂

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5		
Especies	Soluble en agua	Intercambiable	Húmica / Fúlvica	Sulfuros orgánicos	Residual		
	% de Hg recuperado por etapa (ppm de Hg recuperado)					% recuperado total (ppm totales)	% esperado (ppm teóricas)
% Promedio recuperado (ppm promedio)	0 (0.03)	0.04 (0.83)	0.02 (0.36)	0.03 (0.44)	1.34 (24.13)	1.43 (25.79)	100 (1867.37)



Al utilizar el cloruro de mercurio (II) se observa que el rendimiento final es muy bajo. El cloruro de mercurio (II) es una de las sales de mercurio más solubles en agua, por lo que se esperaba una recuperación mayor en las etapas iniciales del método, lo cual no ocurre. La mayor cantidad es recuperada en la etapa final lo cual permite deducir que el método de Biester no permite identificar esta especie de mercurio.

Con los resultados obtenidos para todas las sales de mercurio utilizadas, se puede resumir que el método de Biester no es adecuado para realizar una especiación química secuencial en suelos contaminados, ya que la mayor cantidad de mercurio se obtiene en la etapa residual dónde no es posible distinguir a que tipo de sal de mercurio correspondería la lectura obtenida.

A diferencia de lo reportado en la literatura, el método de Biester no permite buenos rendimientos ya que presenta poca representatividad en las extracciones. Es posible que la proporción entre el suelo utilizado (20 g) y la cantidad de disolvente en cada etapa (100 mL aproximadamente) no sean adecuados para la extracción de las sales. La presencia en la muestra de otras sales propias del suelo, que tengan una mayor solubilidad que las de mercurio puede ser un factor que afecte en gran medida el efecto del disolvente en la extracción de las sales de mercurio.

Otro factor importante que se debe considerar es el tiempo de extracción de las diferentes etapas, en general, la mayoría de los métodos revisados presentan tiempos de extracción mayores a los que se reportan en el método de Biester.

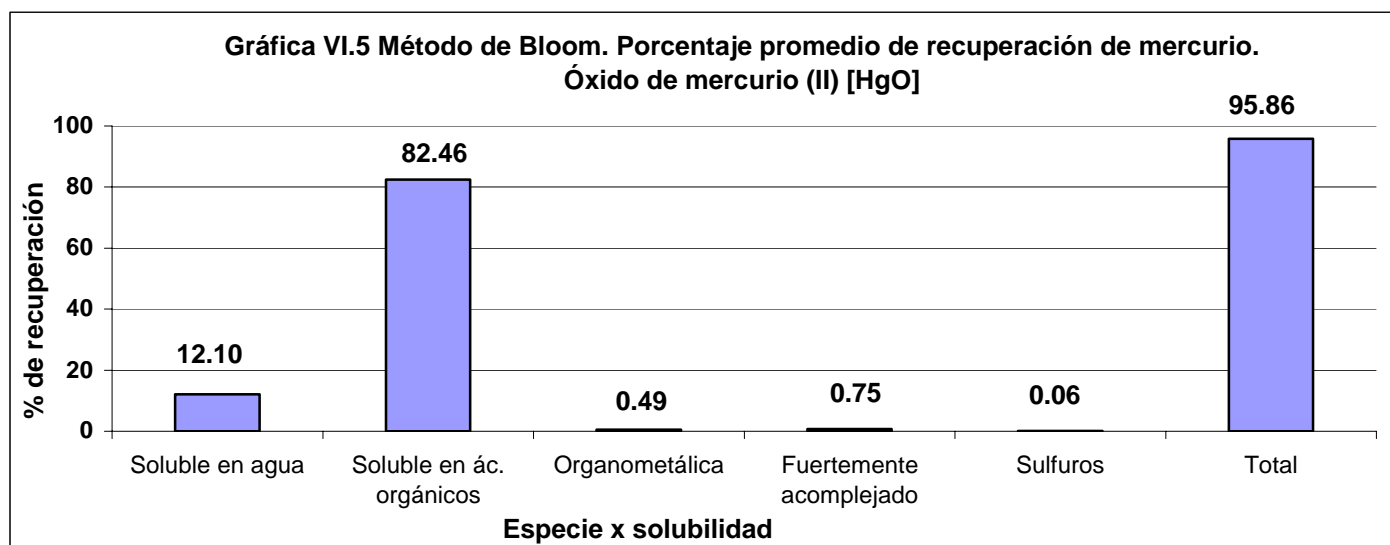
A partir de estos resultados se decidió continuar estudiando otros métodos para la extracción química secuencial de las especies de mercurio presentes en las muestras de suelo contaminado (jales de minería).

VI.1.2 Método de Bloom

Los resultados obtenidos para cada sal de mercurio utilizando este método se presentan en las tablas y gráficas siguientes.

- Óxido de mercurio (II), HgO

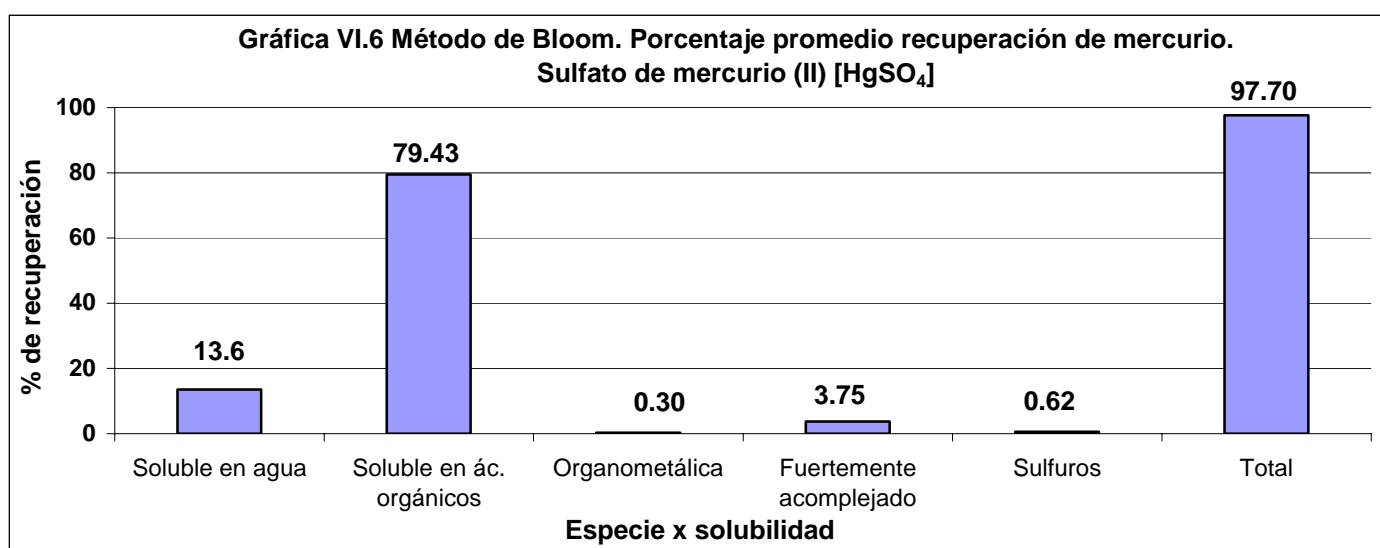
Tabla VI.5 Resultados del Método de Bloom para el óxido de mercurio							
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5		
Especies	Soluble en agua	Soluble en ácidos orgánicos	Organometálica	Fuertemente acomplexado	Sulfuros		
	% de mercurio recuperado por etapa (ppm de mercurio recuperado)					% recuperado total (ppm totales)	% esperado (ppm teóricas)
% Promedio recuperado (ppm promedio)	12.10 (13961.25)	82.46 (95178.76)	0.49 (559.82)	0.75 (868.70)	0.06 (68.32)	95.86 (110.636.84)	100 (115412.59)



En las gráficas anteriores se aprecia una buena recuperación de mercurio para esta sal. Se observa que el mercurio aparece en mayor cantidad en la etapa 2, debido a la solubilidad del óxido de mercurio en ácidos orgánicos. Sin embargo, se aprecia que cierto porcentaje es recuperado en la primera etapa, debido a que el óxido de mercurio (II) presenta una nada despreciable solubilidad en agua de aproximadamente 50 mg/L, se puede establecer que este procedimiento mejora en rendimiento a comparación de los resultados obtenidos con el método de Biester.

- Sulfato de mercurio (II), $HgSO_4$

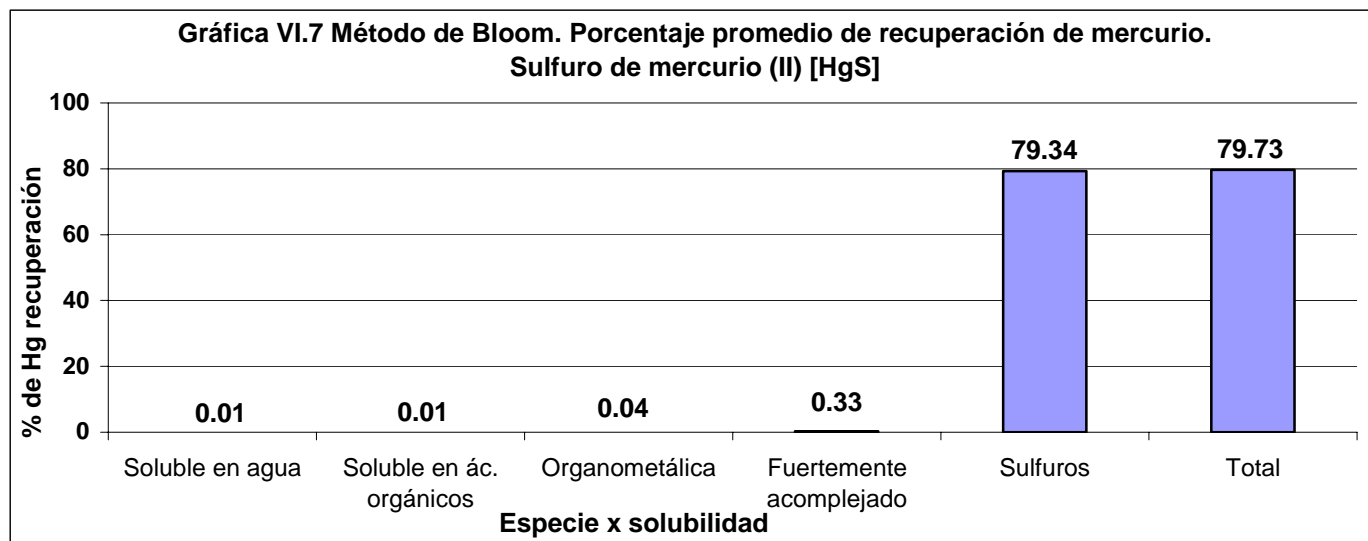
Tabla VI.6 Resultados del Método de Bloom para el sulfato de mercurio							
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5		
Especies	Soluble en agua	Soluble en ácidos orgánicos	Organometálica	Fuertemente acomplexado	Sulfuros		
	% de mercurio recuperado por etapa (ppm de mercurio recuperado)					% recuperado total (ppm totales)	% esperado (ppm teóricas)
% Promedio recuperado (ppm promedio)	13.60 (11557.02)	79.43 (67458.26)	0.30 (250.48)	3.75 (3186.31)	0.62 (527.54)	97.70 (82979.605)	100 (84889.92)



El sulfato de mercurio (II) presenta un comportamiento similar al óxido de mercurio (II) apareciendo la mayor cantidad recuperada en la segunda etapa del método. La solubilidad de estas dos sales en ácidos orgánicos es similar. Aunque un porcentaje es recuperado en las demás etapas, se observa mejoría en el rendimiento del proceso de extracción y se aprecia también la afinidad de esta sal por una de las etapas de extracción.

- Sulfuro mercúrico (II), HgS .

Tabla VI.7 Resultados del Método de Bloom para el sulfuro de mercurio							
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5		
Especies	Soluble en agua	Soluble en ácidos orgánicos	Organometálica	Fuertemente acomplexado	Sulfuros		
	% de mercurio recuperado por etapa (ppm de mercurio recuperado)					% recuperado total (ppm totales)	% esperado (ppm teóricas)
% Promedio recuperado (ppm promedio)	0.01 (10.91)	0.01 (5.27)	0.04 (34.99)	0.33 (348.39)	79.34 (86254.26)	79.73 (86653.82)	100 (108607.57)



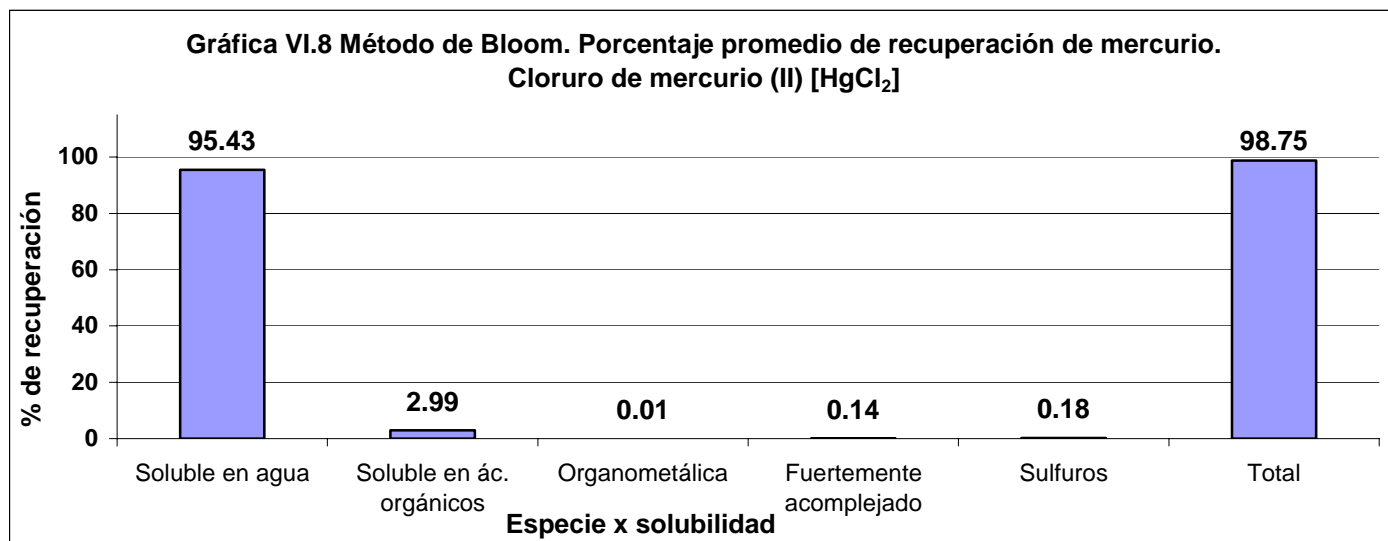
En el caso del sulfuro de mercurio, como se observa en la gráfica VI.7, la fracción de mayor proporción corresponde a la fracción de sulfuros de mercurio. Esta sal es la menos soluble en los disolventes utilizados en las primeras etapas de extracción (agua desionizada, ácidos orgánicos, KOH y HNO₃), solo el agua regia es capaz de extraerlo.

Se puede apreciar que los disolventes utilizados en las etapas anteriores (1-4) no tienen influencia significativa en la extracción de esta sal de mercurio ya que el rendimiento promedio de la extracción total fue del 79.71 % y el porcentaje de extracción en la etapa 5 fue del 79.33%.

A pesar de que el rendimiento es menor al presentado por las sales anteriores, se puede deducir que el método es capaz de recuperar en una sola etapa la mayor cantidad de mercurio en forma de sulfuro, demostrando que es adecuado para la especiación de este último.

- *Cloruro de mercurio (II), HgCl₂.*

Tabla VI.8 Resultados del Método de Bloom para el cloruro de mercurio (II)							
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5		
Especies	Soluble en agua	Soluble en ácidos orgánicos	Organometálica	Fuertemente acoplado	Sulfuros		
	% de mercurio recuperado por etapa (ppm de mercurio recuperado)					% recuperado total (ppm totales)	% esperado (ppm teóricas)
% Promedio recuperado (ppm promedio)	95.43 (87967.91)	2.99 (2752.27)	0.01 (5.32)	0.14 (123.83)	0.18 (160.7)	98.75 (91010.01)	100 (92.190.208)



En la gráfica VI.8 se puede apreciar que la etapa 1 del método de Bloom resulta adecuada para la extracción de la sal cloruro mercúrico, esta etapa resulta ser la de mayor proporción de mercurio extraído. Al ser esta sal la más soluble en agua, no tiene dificultad en disolverse después de las 18 horas de agitación de las muestras.

El rendimiento de extracción promedio es del 98.75% mejorando en comparación con el resultado obtenido en el Método de Biester, siendo más eficaz en la identificación de esta especie en una muestra de suelos contaminados.

Los resultados obtenidos en esta sección para todas las sales utilizadas muestran que el método de Bloom es adecuado para la especiación química secuencial de las sales de mercurio utilizadas ya que cada tipo aparece en fracciones específicas en mayor proporción, a excepción del sulfato de mercurio y el óxido de mercurio por tener solubilidades semejantes, obteniendo un porcentaje de recuperación mucho mejor al obtenido en el método de Biester.

Se observa que un factor determinante en el rendimiento de las extracciones es el tiempo de agitación de las muestras, en este caso 18 horas para cada especie, aunque el tiempo de realización total del proceso aumenta, la manipulación de la muestra es menor y las condiciones de extracción no son drásticas a comparación del método de Biester, lo anterior puede reducir errores debidos a pérdida de muestra o evaporación de la misma.

Otro factor que se debe considerar, es el uso de caolín como matriz inerte en éste método, sustituyendo la muestra de suelo utilizada en el método de Biester ya que, de esta forma, se disminuye la interacción de las sales y de la materia orgánica presentes en un suelo respecto a la saturación del medio y la solubilidad de las sales de mercurio en los diferentes disolventes.

Por otra parte, un factor que mejora el rendimiento de las extracciones es la disminución de la relación entre muestra y disolvente. En el método de Biester esta proporción es 1:5 (muestra:disolvente) y para el método de Bloom ésta disminuye a 1:100 permitiendo una mejor interacción de los disolventes con la muestra.

Con estos resultados se deduce que el método de Bloom es adecuado para la identificación de las especies presentes en muestras de suelo contaminado (jales de minería).

VI.1.3 Método de Lacerda.

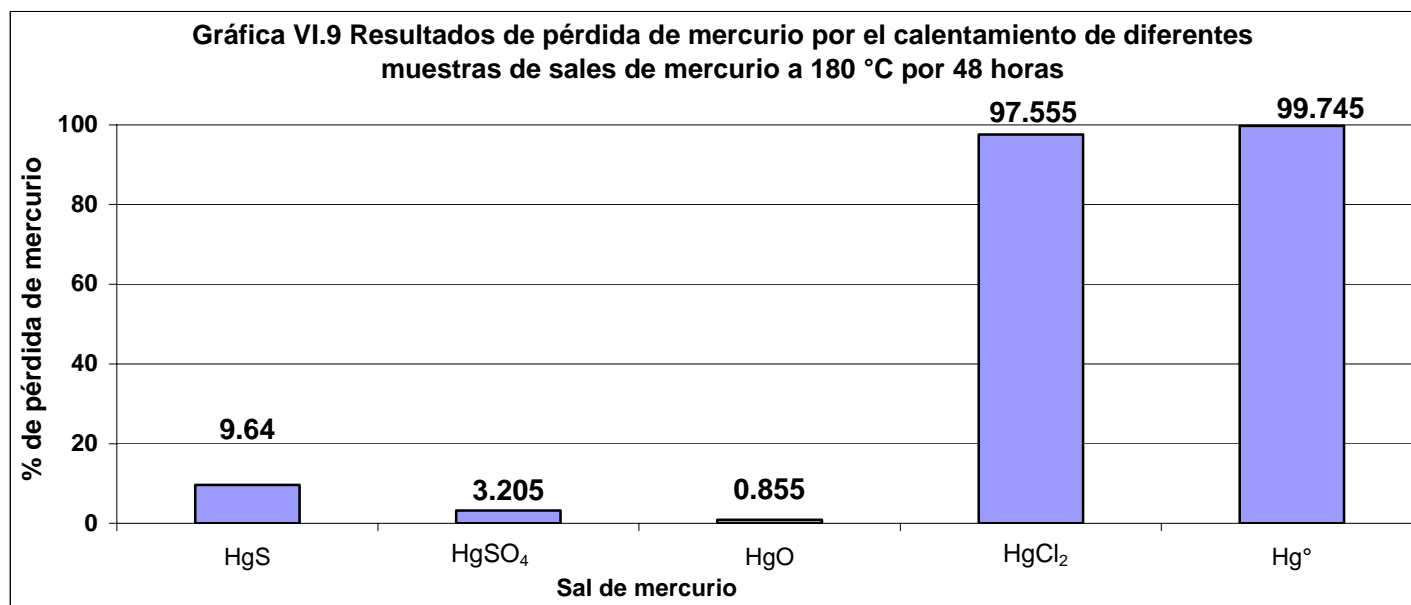
El método de Lacerda propone como etapa inicial un calentamiento severo de la muestra a 180°C durante 48 horas, se aplicó este paso con las diferentes sales de mercurio que se utilizaron en los métodos anteriores y se evaluó su comportamiento.

- *Efecto del calentamiento a 180°C sobre las sales estándar de mercurio.*

Los resultados obtenidos al someter las diferentes sales de mercurio a un calentamiento de 180°C durante 48 horas continuas se presentan en la tabla siguiente. Los ensayos fueron realizados por triplicado, se reporta el valor promedio obtenido.

Tabla VI.9 Promedio del porcentaje de pérdida de las diferentes sales de mercurio sometidas a un calentamiento de 180°C durante 48 horas continuas.

Especie de mercurio probada	% de pérdida por volatilización promedio
Sulfuro mercúrico (HgS)	9.64
Sulfato mercúrico (HgSO ₄)	3.205
Óxido mercúrico (HgO)	0.855
Cloruro mercúrico (HgCl ₂)	97.555
Mercurio metálico (Hg ⁰)	99.745



Como se aprecia en la gráfica, después de calentar las muestras a las condiciones antes mencionadas, el mercurio metálico y el cloruro mercúrico se pierden casi por completo por volatilización. El sulfuro mercúrico sufre una pérdida cercana al 10%, por último el sulfato mercúrico y el óxido mercúrico presentan el menor porcentaje de pérdida. De esta forma el orden decreciente de pérdida por volatilización de las diferentes muestras utilizadas sería el siguiente:

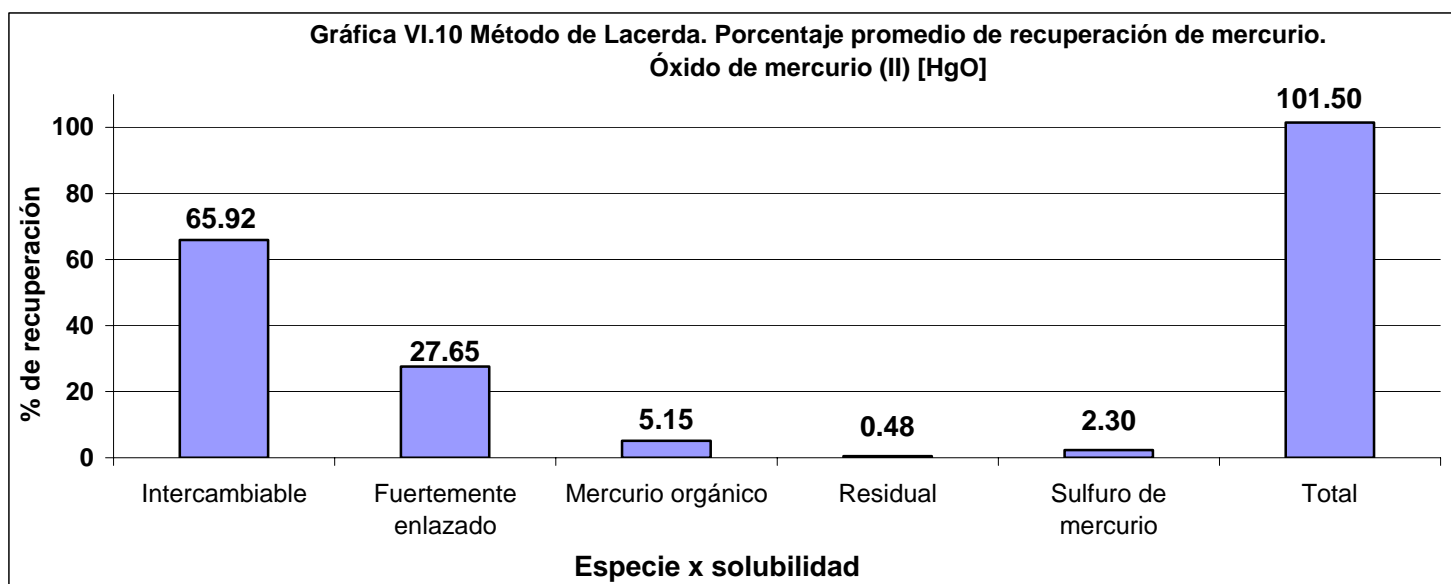


Con estos resultados se prosiguió con modificaciones al método de Lacerda para evaluar su desempeño con las sales de mercurio. Se decidió utilizar solo las sales que no tenían una pérdida significativa por calentamiento, así, las sales utilizadas fueron óxido, sulfato y sulfuro de mercurio. Además, se inició el método de especiación química a partir de la tercera etapa, ya que las primeras dos implican el calentamiento de las muestras a las condiciones antes mencionadas y por tanto no aparecen reportadas en las tablas de resultados.

A continuación se presentan los resultados promedio obtenidos para cada una de las sales de mercurio utilizadas.

- Óxido de mercurio (II), HgO.

Tabla VI.10 Resultados para del Método de Lacerda para el óxido de mercurio							
	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	Etapa 6	Etapa 7		
Especies	Intercambiable	Fuertemente enlazada	Mercurio orgánico	Mercurio residual	Sulfuro de mercurio		
	% de mercurio recuperado por etapa (ppm de mercurio recuperado)					% recuperado total (ppm totales)	% esperado (ppm teóricas)
% Promedio recuperado (ppm promedio)	65.92 (6391.18)	27.65 (2680.59)	5.15 (499.26)	0.48 (46.115)	2.30 (222.285)	101.50 (9839.415)	100 9696.301

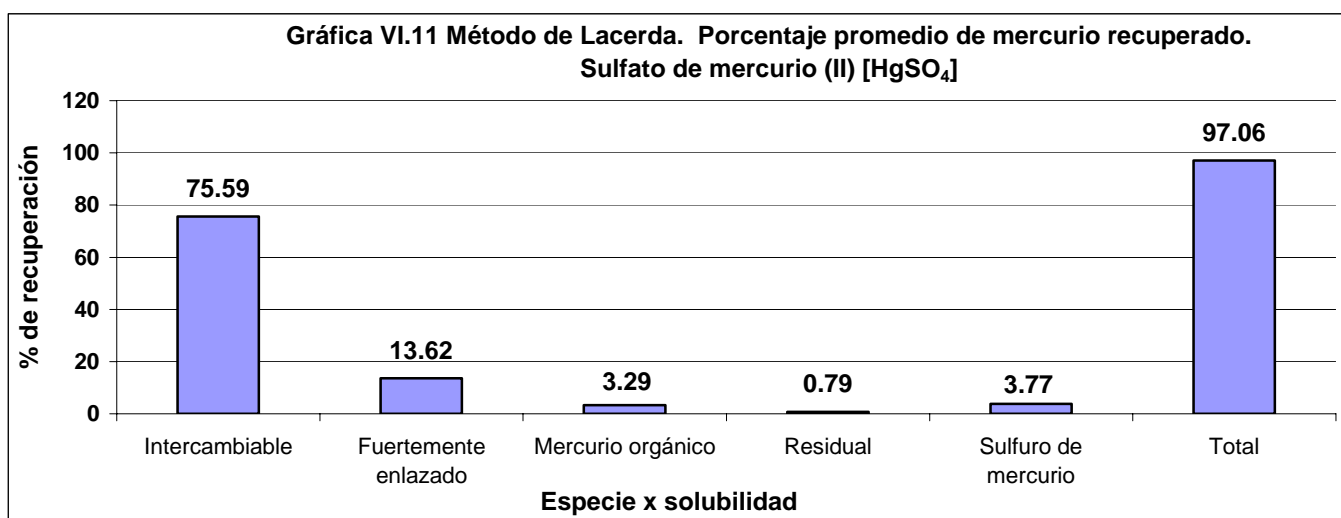


En la gráfica se observa para el óxido de mercurio la distribución del mercurio en dos fracciones, las especies intercambiables, que es la de mayor proporción, y especies fuertemente enlazadas. Este comportamiento es similar al observado en el método de Bloom, aunque la diferencia entre los porcentajes obtenidos en estas dos etapas es menor ($65.92 - 27.65 = 38.27\%$) a la diferencia entre los valores obtenidos en las etapas de mayor porcentaje en el método de Bloom ($82.46 - 12.10 = 70.36\%$) por lo cual se infiere que el método de Bloom permite distinguir este tipo de especie mejor que el método de Lacerda.

- Sulfato de mercurio(II), $HgSO_4$

Tabla VI.11 Resultados para del Método de Lacerda para el sulfato de mercurio

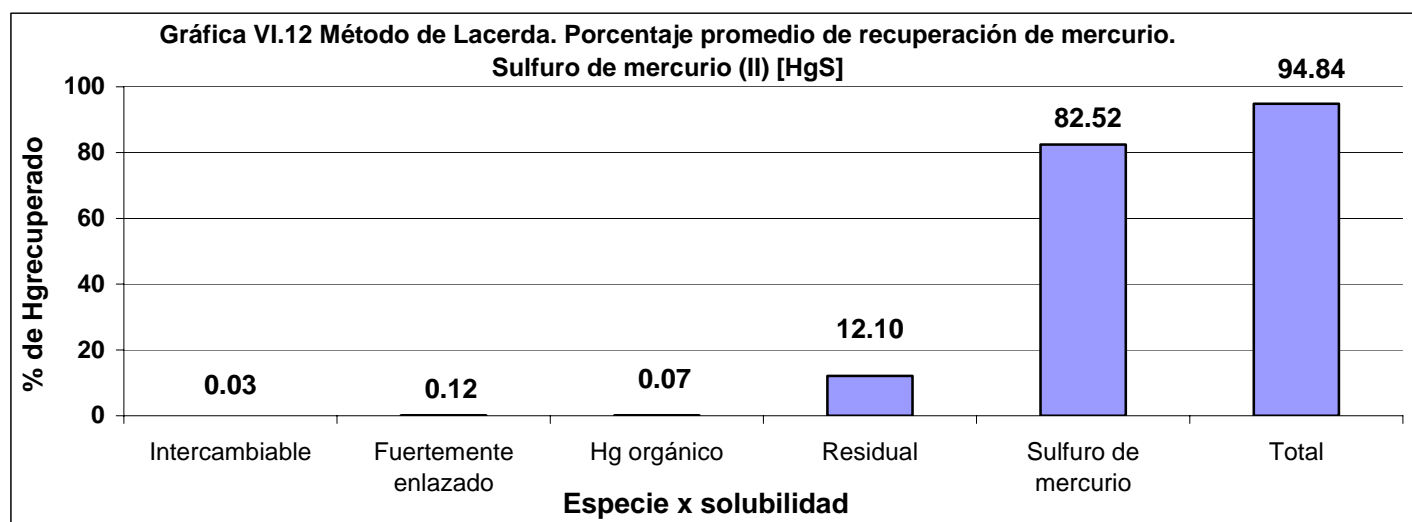
	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	Etapa 6	Etapa7		
Especies	Intercambiable	Fuertemente enlazada	Mercurio orgánico	Mercurio residual	Sulfuro de mercurio		
	% de mercurio recuperado por etapa (ppm de mercurio recuperado)					% recuperado total (ppm totales)	% esperado (ppm teóricas)
% Promedio recuperado (ppm promedio)	75.59 (5329.16)	13.62 (964.94)	3.29 (231.96)	0.79 (55.74)	3.77 (267.10)	97.06 (6848.89)	100 (7077.16)

Gráfica VI.11 Método de Lacerda. Porcentaje promedio de mercurio recuperado. Sulfato de mercurio (II) [$HgSO_4$]

El sulfato de mercurio presenta un comportamiento similar al óxido de mercurio apareciendo la mayor cantidad recuperada en la fracción intercambiable del método. El porcentaje recuperado en la fracción de especies fuertemente enlazadas disminuye a comparación del óxido de mercurio, lo cual mejora la capacidad de este método para extraer selectivamente esta especie en dicha fracción. El rendimiento en la etapa de mayor recuperación (75.59%) es proporcionalmente parecido al obtenido en el método de Bloom (79.43%) lo cual señala que las condiciones de ambos métodos son adecuadas para extraer este tipo de especie y en caso de tener que elegir alguno de los dos, el método de Lacerda sería una mejor opción por la disminución del tiempo de extracción, de 18 horas en el método de Bloom a 2 horas en el método de Lacerda.

- Sulfuro de mercurio (II), HgS

Tabla VI.12 Resultados para del Método de Lacerda para la sal de mercurio HgS							
	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	Etapa 6	Etapa7		
Especies	% de Hg recuperado por etapa (ppm de Hg recuperado)	% recuperado total (ppm totales)	% de Hg recuperado por etapa (ppm de Hg recuperado)	% recuperado total (ppm totales)	% de Hg recuperado por etapa (ppm de Hg recuperado)		
	% de mercurio recuperado por etapa (ppm de mercurio recuperado)					% recuperado total (ppm totales)	% esperado (ppm teóricas)
% Promedio recuperado (ppm promedio)	0.03 (2.01)	0.12 (10.76)	0.07 (6.26)	12.10 (1073.62)	82.52 (7315.06)	94.84 (8407.71)	100 (8876.30)



Cómo se observa en la gráfica VI.12 el rendimiento en la etapa del sulfuro de mercurio es el más alto en todas las etapas de este ensayo, la recuperación de mercurio en este método (82.52%) es proporcionalmente semejante a la obtenida en el método de Bloom (79.34%) mostrando un patrón de extracción que permitiría distinguir la presencia de esta especie en alguna muestra contaminada.

Es importante señalar que en la segunda etapa del método, en la cuál se calienta la muestra a 180°C para volatilizar el mercurio metálico también llevaría a la volatilización de la especie cloruro mercúrico en caso de que ésta se encontrara presente en la muestra y sería erróneo atribuir la presencia de mercurio en esa fracción únicamente a la especie metálica. Con esto no sería posible distinguir entre ellas, lo cual no ocurre en el método de Bloom, ya que en él, se muestra una fracción para especies solubles en agua (cloruro mercúrico por ejemplo) y otra fracción para las especies fuertemente acomplejadas como el mercurio metálico.

Es importante considerar este comportamiento antes de iniciar la especiación en una muestra real ya que la solubilidad del cloruro mercúrico lo hace más peligroso por su lixiviación, lo cual puede contaminar los mantos freáticos; el mercurio elemental es varias veces menos soluble en agua y medios débilmente ácidos por lo que el riesgo debería ser considerado de otra forma, pensando en la volatilización y distribución del metal a la atmósfera.

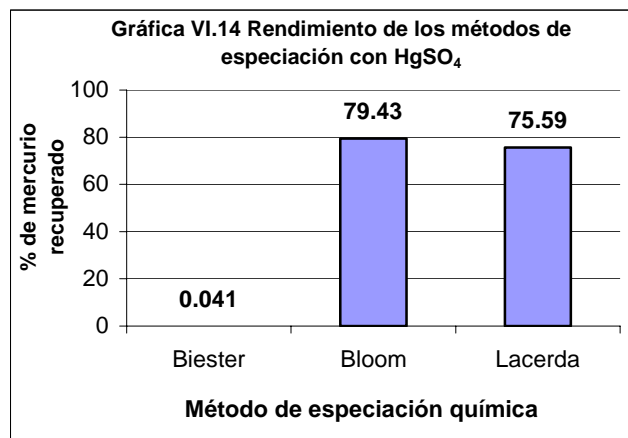
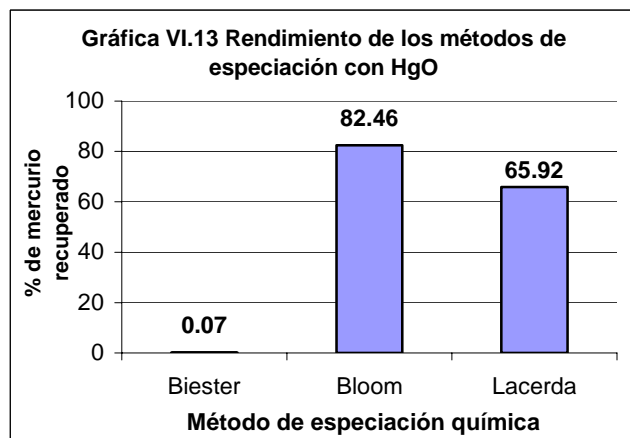
En estos ensayos se utilizó caolín como matriz inerte para poder comparar los resultados con el método de Bloom principalmente. Se observa que el método de Lacerda es adecuado para la especiación de las sales de mercurio utilizadas, aunque sería conveniente realizar una etapa previa para identificar la presencia de especies solubles en agua, el cual no se diferencia del mercurio metálico en éste método.

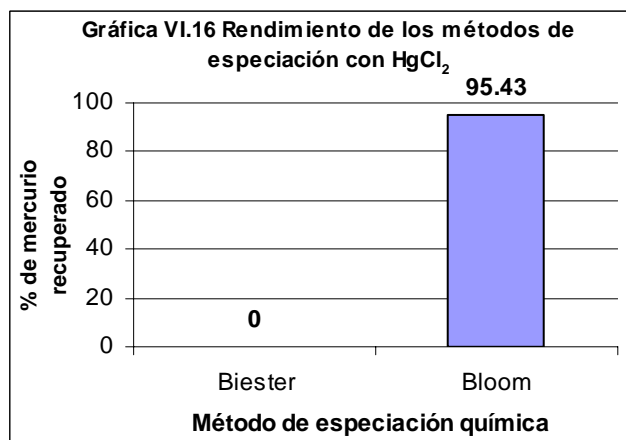
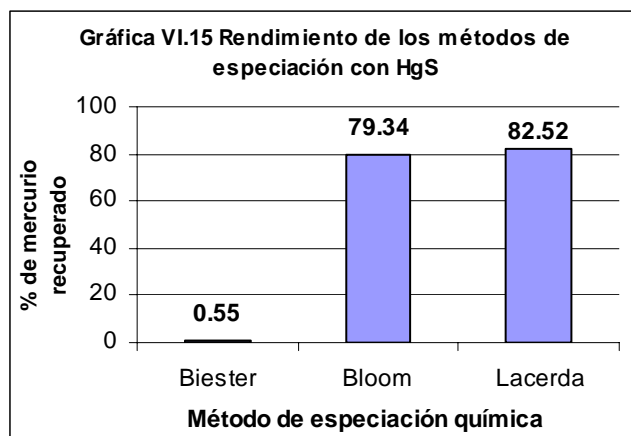
VI.1.4 Resumen comparativo de la extracción química secuencial de las sales probadas para los métodos experimentados.

En la siguiente tabla se resume cuál de los métodos utilizados presentó mejor rendimiento en la especiación de cada una de los reactivos estándares de mercurio utilizadas.

Tabla VI. 13. Resumen de los métodos estudiados para la extracción de especies de mercurio

Especie de mercurio	Método de especiación	Mercurio recuperado en la etapa correspondiente (%)
HgCl ₂ (Especies solubles en agua)	Bloom	95.43
HgS (Sulfuro de mercurio)	Lacerda	82.52
HgSO ₄ (Especies intercambiables)	Bloom	79.43
HgO (Especies intercambiables)	Bloom	82.46





VI.2 Resultados de los métodos de especiación aplicados en jales de minería.

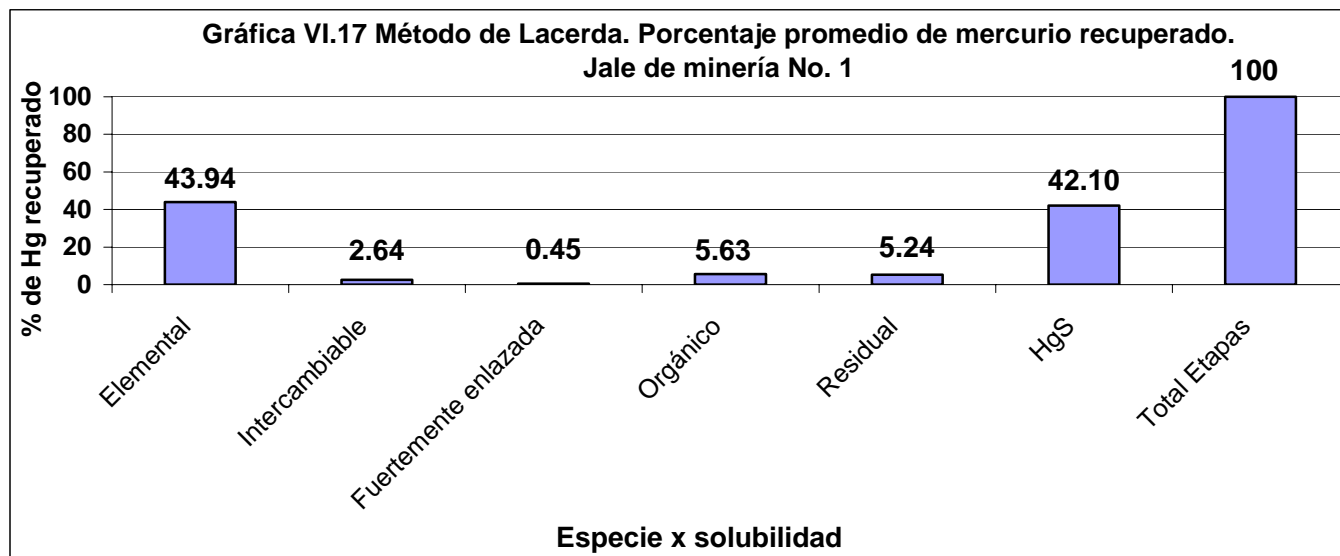
Con los resultados previos, se aplicaron los métodos de Bloom y de Lacerda para determinar las especies presentes en las muestras de dos jales de minería, tomados de la Colonia Osiris, en el Municipio de Guadalupe, Zacatecas. Este sitio fue seleccionado debido a las altas concentraciones de mercurio total reportadas en estudios previos⁴⁵, además de ser señalado por la autoridad como una preocupación¹⁷.

Los análisis se hicieron por triplicado y el promedio de los resultados se presentan en las tablas y gráficas siguientes.

- Muestra No. 1 de jale del sitio Osiris, Zacatecas.

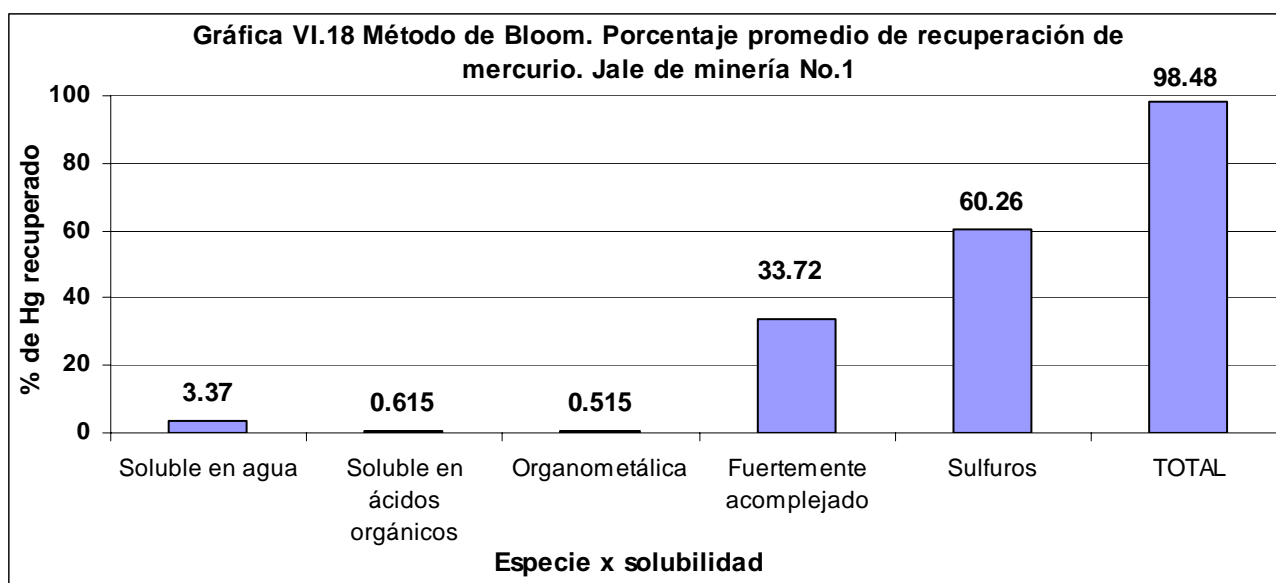
Método de Lacerda

Tabla VI.14 Resultados del método de Lacerda para la muestra No. 1 del sitio Osiris, Zacatecas							
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	Etapa 6	Etapa 7
Especies	Total	Elemental	Intercambiable	Fuertemente enlazada	Orgánico	Residual	HgS
	% de mercurio recuperado por etapa (ppm de mercurio recuperado)						
% Promedio recuperado (ppm promedio)	100 (97.37)	43.94 (42.84)	2.64 (2.57)	0.45 (0.43)	5.63 (5.47)	5.24 (5.19)	42.10 (40.88)



Método de Bloom

Tabla VI.15 Resultados del método de Bloom para la muestra de jale No. 1 del sitio Osiris, Zacatecas							
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5		
Especies	Soluble en agua	Soluble en ácidos orgánicos	Organometálica	Fuertemente acomplexado	Sulfuros		
	% de mercurio recuperado por etapa (ppm de mercurio recuperado)					% recuperado total (ppm totales)	% esperado (ppm teóricas)
% Promedio Recuperado (ppm promedio)	3.37 (3.29)	0.62 (0.60)	0.52 (0.51)	33.72 (32.84)	60.27 (58.68)	98.49 (95.90)	100 (97.37)

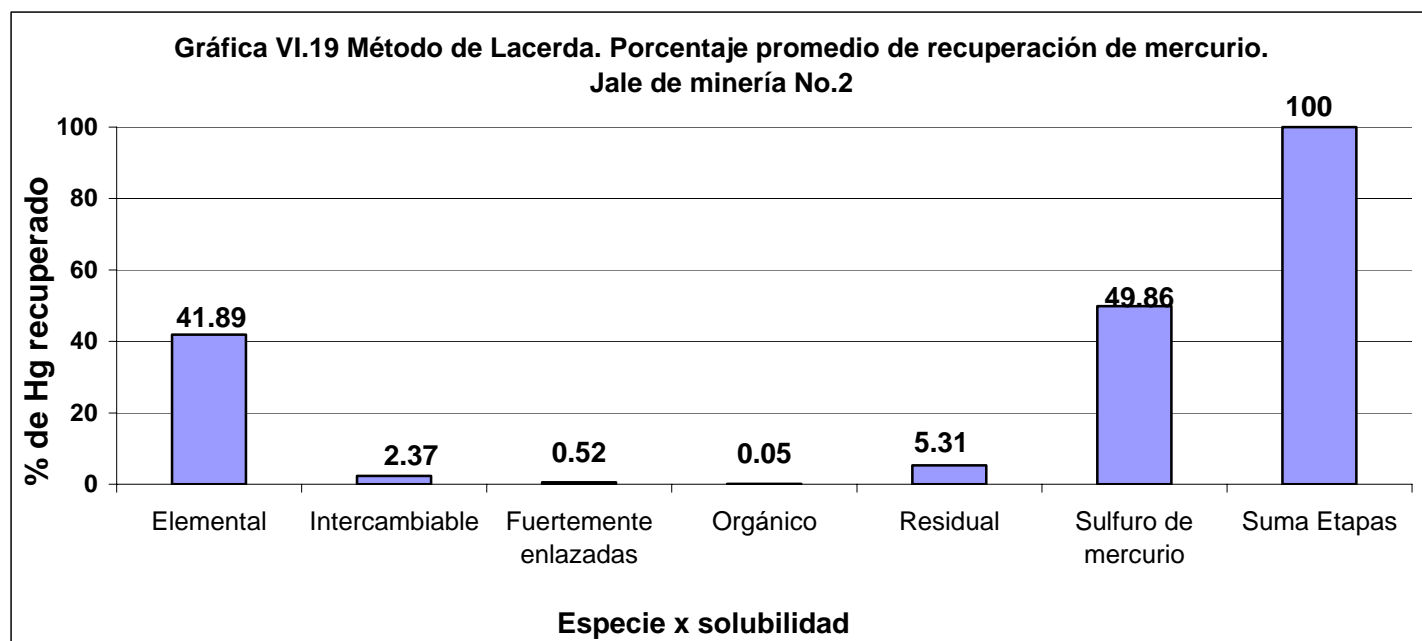


- Muestra No. 2 de jale de minería del sitio Osiris, Zacatecas.

Método de Lacerda.

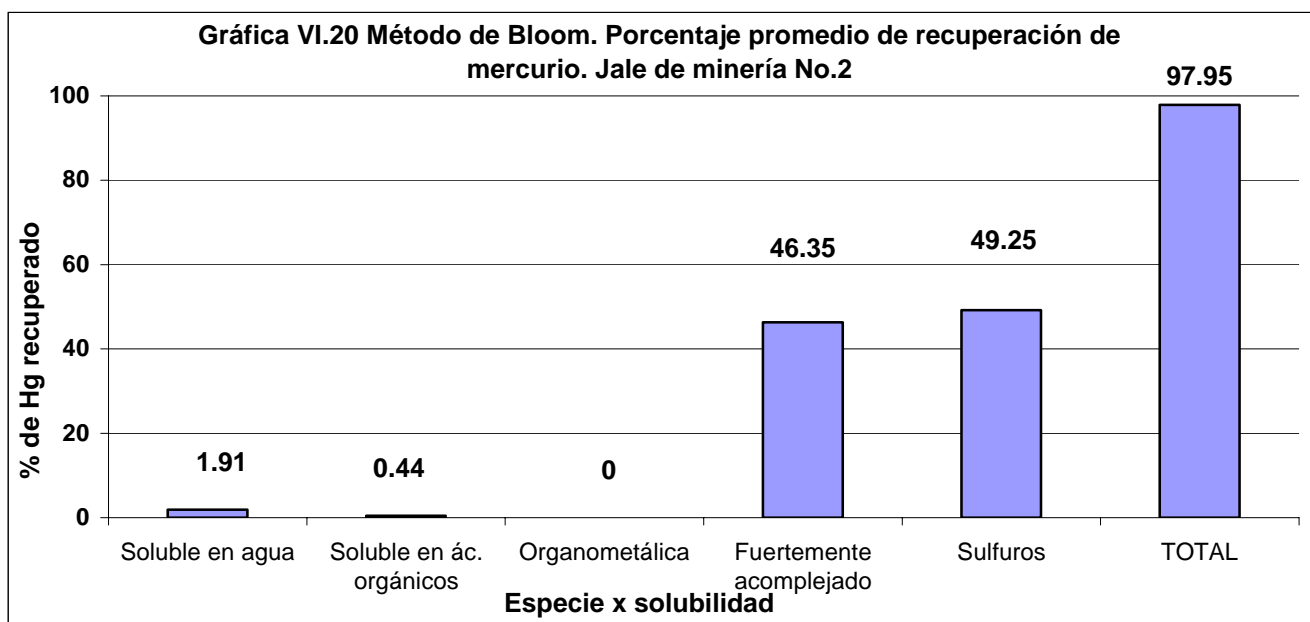
Tabla VI.16 Resultados del método de Lacerda para la muestra del sitio Osiris, Zacatecas

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	Etapa 6	Etapa 7
Especies	Total	Elemental	Intercambiable	Fuertemente enlazadas	Orgánico	Residual	HgS
	% de mercurio recuperado por etapa (ppm de mercurio recuperado)						
% Promedio recuperado (ppm promedio)	100 (100.55)	41.89 (42.12)	2.37 (2.37)	0.52 (0.52)	0.05 (0.05)	5.31 (5.34)	49.86 (50.11)



Método de Bloom

Tabla VI.17 Resultados del método de Bloom para la muestra del sitio Osiris, Zacatecas							
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5		
Especies	Soluble en agua	Soluble en ácidos orgánicos	Organometálica	Fuertemente acomplexado	Sulfuros		
	% de mercurio recuperado por etapa (ppm de mercurio recuperado)					% recuperado total (ppm totales)	% esperado (ppm teóricas)
% Promedio recuperado (ppm promedio)	1.92 (1.98)	0.44 (0.44)	0 (0)	46.35 (46.61)	49.25 (49.52)	97.95 (98.49)	100 (100.55)



El método de Lacerda es el único que permite la cuantificación de mercurio total presente en las muestras, de esta forma, se tomó el valor obtenido en la etapa 1 del método (97.37 ppm para el jale No. 1 y 100.55 para el jale No. 2) como 100% para compararlo después con el valor obtenido por todas las etapas del método de Bloom.

Con los resultados obtenidos aplicando los dos métodos de especiación química, se aprecia que las fracciones de la especie de mercurio elemental y la de sulfuro de mercurio son las predominantes en estas muestras. El sulfuro de mercurio se presenta en concentraciones de 42 y 49 ppm (para el jale No 1 y No. 2 respectivamente) con lo cual se puede apreciar que aproximadamente un 50% del mercurio presente en los jales analizados está como una especie de baja disponibilidad y alta estabilidad en el medio ambiente, debido a su baja solubilidad en diferentes medios y a que no es sujeto al proceso de metilación en ambientes anaerobios, aunque puede serlo en medios aerobios que permitan la liberación del ión mercúrico (Hg^{2+}) en forma soluble y la oxidación del sulfuro a sulfatos o sulfitos⁴⁶.

La fracción elemental, en cada uno de los jales, las cuales, con 42.84 ppm para la muestra de jale No. 1 y 41.89 ppm para la muestra de jale No. 2, superan el límite máximo permitido internacional de mercurio para suelo (EPA). Debe considerarse que la presencia del mercurio en especie elemental se debe a su empleo en la extracción de metales preciosos desde la época colonial y estos niveles de mercurio elemental presentes no se encuentra solo como mercurio metálico libre, en forma de gotas, sino también en forma de partículas amalgamadas con algunos constituyentes de los suelos en estudio. Este último factor le puede dar estabilidad al mercurio en estos sitios, debido a la disminución de su disponibilidad a los microorganismos en el proceso de metilación y a que se necesitan temperaturas muy elevadas para liberar al mercurio amalgamado que difícilmente se alcanzarían en condiciones ambientales (el método utilizado en este trabajo sugiere 180°C)

Las especies solubles en agua están en proporciones del 2 al 4% del mercurio presente en los jales analizados (3.29 ppm para el jale No. 1 y 1.92 ppm para el jale No. 2). Hasta cierto punto este resultado era esperado ya que, los jales son residuos de la minería que han estado por muchos años acumulados y expuestos a condiciones ambientales como lluvia, riego o afluencia de corrientes de agua que pudieron arrastrar estas especies, si es que alguna vez estuvieron presentes. El riesgo de estas especies de mercurio radicaría en una posible lixiviación hacia los mantos freáticos y que los niveles de mercurio quedarán en concentraciones superiores a las 0.001 ppm que es el nivel máximo en agua para consumo humano permitido por la Secretaría de Salud. Por otro lado, estas especies de mercurio pueden estar sujetas a una metilación más rápida debido a que el mercurio en ellas ya está oxidado, con lo cual se podría aumentar los niveles de especies aril o alquil-mercuriales presentes en el suelo y aumentar el riesgo de bioacumulación en los organismos. Para evaluar si ésta fracción de mercurio, representa un riesgo para los habitantes y para el ambiente de la Colonia Osiris, municipio de Guadalupe, Zacatecas; se deberá aplicar el proyecto de norma oficial mexicana PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004⁴⁷ donde se establecen las concentraciones en suelos contaminados para mercurio, y otros elementos, a partir de las cuales se deben aplicar técnicas de remediación.

Con las concentraciones de mercurio en forma de especies solubles determinadas con el método de Bloom, se puede descartar la presencia de cloruro mercúrico en las muestras de jales estudiadas que pudieran volatilizarse junto al mercurio amalgamado en la etapa 2 del método de Lacerda y atribuir la concentración de mercurio en dicha etapa al mercurio que proviene del proceso de amalgamación.

Por otra parte, las especies organometálicas, entre las cuales puede encontrarse el metilmercurio, están en concentraciones muy bajas que van del 0.05 al 5% del mercurio total presente en ambos jales, lo cual puede atribuirse a la menor cantidad de materia orgánica presente en los jales.

Para evaluar la posible aplicación de técnicas de remediación para suelo⁴⁸⁻⁵⁰ en ésta zona contaminada por jales de minería, se requiere realizar un muestreo más amplio, es decir, obtener un mayor número de muestras y analizarlas con los métodos de especiación.

Las tecnologías de remediación pueden clasificarse de diferentes maneras: Con base en su estado de desarrollo (tradicionales e innovadoras), al lugar donde se realizan (*in situ* y *ex situ*) y, en el caso de la contaminación por metales, con base en la alteración de propiedades del contaminante (separación/inmovilización o disolución/inmovilización).

CAPÍTULO VII

Conclusiones y recomendaciones

El método de Biester no mostró resultados adecuados para realizar una especiación química secuencial en los suelos contaminados, ya que las condiciones de extracción que propone no muestran afinidad para las especies de mercurio utilizadas.

Las condiciones de extracción propuestas en el método de Bloom presentan un buen rendimiento en la especiación de mercurio y con los resultados obtenidos se puede deducir que el tiempo de extracción y la proporción entre las cantidades de muestra-disolvente, son factores determinantes en el rendimiento del proceso de extracción.

El método de Lacerda muestra buen desempeño de especiación de mercurio, permitiendo obtener las especies de mercurio en fracciones diferentes. Se recomienda realizar una etapa previa para identificar la presencia de especies solubles en agua, principalmente el cloruro mercúrico, y de esta forma poder distinguirlos del mercurio metálico con éste método.

Los dos métodos probados para jales de minería, Bloom y Lacerda, son útiles para determinar las especies químicas presentes en residuos de este tipo, así como sus concentraciones y de esta forma aportar datos útiles para evaluar los riesgos a la salud y al ambiente del sitio de estudio.

Para los jales de minería No.1 y No.2 se obtuvieron concentraciones de mercurio total de 97.37 ppm y 100.55 ppm, respectivamente. Los resultados muestran que la mayor concentración de mercurio en ellos corresponde a la especie de sulfuro de mercurio (II), 40-50%.

La fracción de mercurio metálico, en cada uno de los jales, es superior a las 40 ppm y supera el límite internacional permisible para suelo (EPA). Puede representar riesgo a la salud de la población mediante su volatilización u oxidación y conversión a compuestos organomercuriales, sin embargo es importante considerar que en ésta fracción se identifica al mercurio metálico en forma de amalgama, el cual ha permanecido estable por cientos de años y es liberado al someterlo a temperaturas elevadas.

Asimismo, al utilizar el método de Bloom se obtuvieron bajas concentraciones de especies de mercurio solubles en agua, entre 1.91 y 3.37 ppm lo cual reafirma que la mayor cantidad de mercurio metálico encontrado con el método de Lacerda pertenece a esta última especie.

Las especies organometálicas presentan niveles entre 0.5% y 5% del mercurio total encontrado en la muestra, lo cual representa un bajo riesgo de contaminación por una de las especies más tóxicas del mercurio como lo es el metil-mercurio.

En resumen, se concluye que es posible aplicar los métodos de especiación química secuencial para mercurio probados en este estudio a jales de minería del proceso de amalgamación, ya que son técnicas sencillas, reproducibles y confiables; por otro lado se considera necesario ampliar el estudio a un mayor número de muestras de jales de minería del sitio en estudio para tener datos representativos de los niveles de contaminación y correlacionarlos con las características ambientales de la zona para generar datos que apoyen a los sectores involucrados en la toma de decisiones en materia de evaluación de riesgos a la salud y al ambiente.

Bibliografía.

1. LANG, Mervyn F., *El monopolio estatal del mercurio en el México Colonial (1550-1710)*, trad. De Miguel Gómez, México, Fondo de Cultura Económica, 1977, 382 pp.
2. FERNÁNDEZ DEL CASTILLO, F., *Algunos documentos nuevos sobre Bartolomé de Mendoza*, México, Memorias de la sociedad científica Antonio Alzate, 1927, p. 31. Cit. por Lang, p. 39.
3. GAMBOA, F., *Comentarios de las ordenanzas de minas*, México, [s.e.], 1962, [s.p.].
4. AGRÍCOLA, Georgius, *De re metallica*, [s.l.i.], [s.e.], 1556, trad. Herbert Clark Hoover y Lou Henry Hoover, Londres, 1912, Cit. por Lang, p. 39.
5. SORIA, Luis, *Metodología para la prevención de accidentes y daños a la salud y al ambiente ocasionados por mercurio o sus compuestos*. México. CENAPRED, 1999, 149 pp.
6. COMISIÓN PARA LA COOPERACIÓN AMBIENTAL (CCA), *Acción conjunta de la CCA en tres sustancias químicas más*, en Boletín del Secretariado, Vol. 2 No. 3 1996.
7. WORLD HEALTH ORGANIZATION, *Environmental Health Criteria 101, Methylmercury*, Ginebra. 1990.
8. GAONA MARTÍNEZ, Xavier, *El mercurio como contaminante global. Desarrollo de metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación al medio ambiente*, tesis de maestría, España, Universidad Autónoma de Barcelona, 2004.
9. KIRK – OTHMER. *Encyclopedia of Chemical Technolog.* USA. John Wiley. Vol. 13 Second Edition. 1967.
10. WOTRUBA, Hermann, HRUSCHKA, Félix, *et al. Manejo ambiental en la pequeña minería*. MEDMIN - COSUDE, La Paz, Bolivia, 1998.
11. ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD. *Criterios de salud ambiental I. Mercurio*. Washington, D. C., 1978.
12. MITRA, S., *Mercury in the ecosystem, its dispersion and pollution today*. Suiza, Transtech Publications, 1986.
13. LACERDA, Luiz de, *Mercury from gold and silver mining: A chemical time bomb?*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemania, 1998.
14. WORLD HEALTH ORGANIZATION, *Environmental Health Criteria 86, Mercury - Environmental Aspects*, Ginebra. 1989.
15. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, PUBLIC HEALTH SERVICE, AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. *Toxicological profile for mercury (update)*, Atlanta, 1994.
16. INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY, *Environmental Health criteria for Methylmercury (Revised First Draft)*, Ginebra, 1988.
17. CANADA, *Interim report: Phase II – Stage I Of The Mercury Task Force Study Zacatecas, Mexico*, BARENCO INC. February 28, 2003.
18. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, PUBLIC HEALTH SERVICE, CENTER FOR DISEASE CONTROL, *A System for Prevention, Assesment, and Control of Exposures and Health effects From Hazardous Sites (S.P.A.C.E. for health)*, Estados Unidos, 1984.

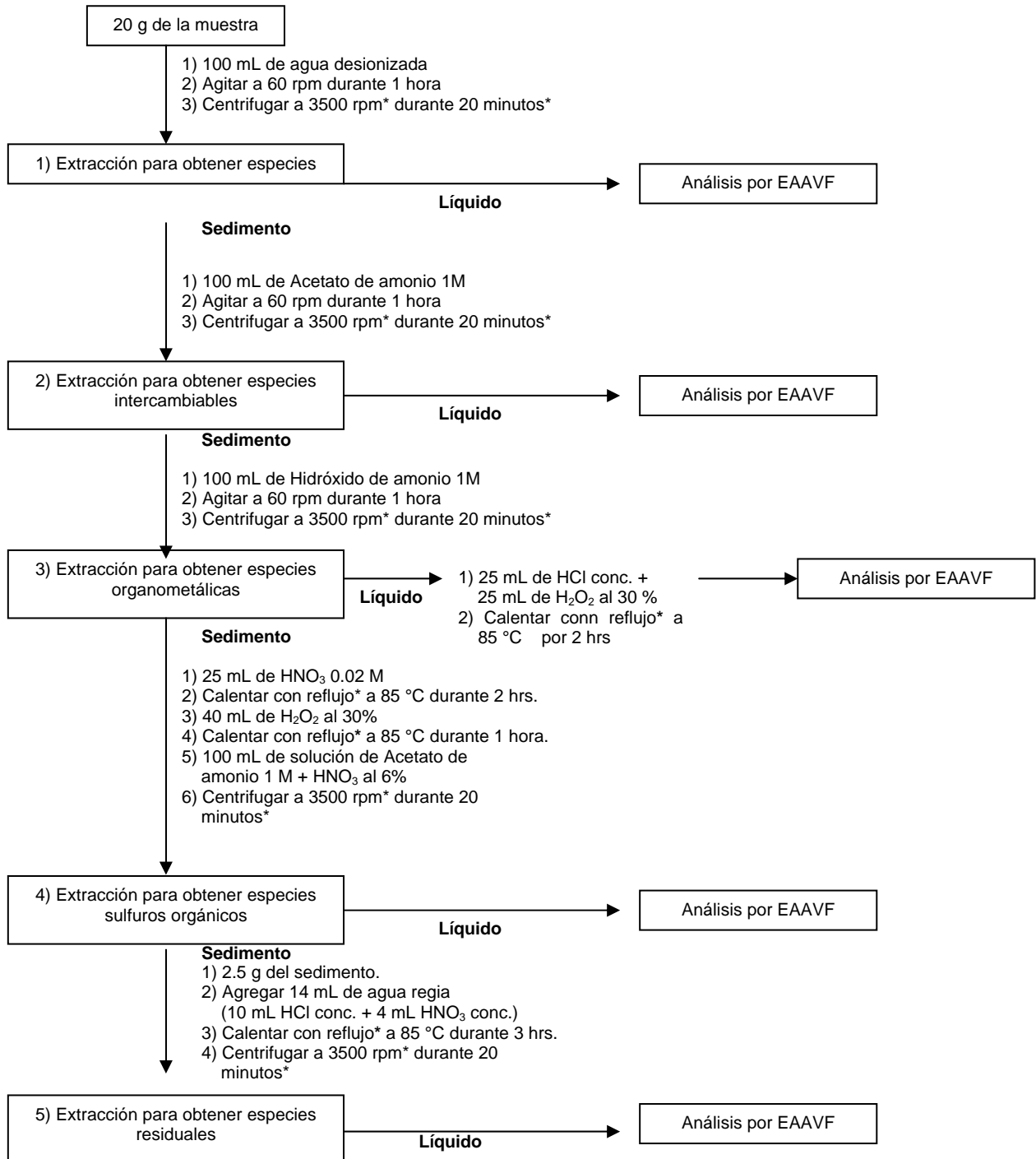
19. ESPAÑA, INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO, *NTP 184: Mercurio. Control ambiental y biológico*, NTP-e Serie 5, No. 156-190, 1986, España.
20. MÉXICO, SECRETARÍA DEL TRABAJO Y PREVISIÓN SOCIAL, *NOM-010-STPS-1999, Condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se manejen, transporten, procesen o almacenen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral*, 1999, México.
21. MÉXICO, SECRETARÍA DE SALUD, *NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*, 1994, México.
22. ISKANDER, Feliz, VEGA-CARRILLO, René, MANZANARES, Eduardo, *Determination of mercury and other elements in La Zacatecana Dam sediment in Mexico*. *The Science of the Total Environment* 148 (1994) 45-48.
23. MÉXICO, SECRETARÍA DE SALUD, *Resumen de Actividades realizadas con motivo de la queja sanitario-ambiental presentada en contra de la compañía minera localizada en el estado de Zacatecas (informe preliminar)*, Mayo 16, 1990. México.
24. OGURA, Tetsuya, et al., *Zacatecas (Mexico) companies extract Hg from surface soil contaminated by ancient mining industrie*, *Water, Air and Soil Pollution* 148 (2003) 167-177.
25. TEMPLETON, D. M., ARIESE, F., CORNELIS, R., et al. *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 1453.
26. MICHALKE, B., *Journal of Analytical Chemistry* (1999), 363, 439-445.
27. HIGUERAS, Pablo, *Curso de minería y medio ambiente*, España, UCLM [s. a.] [s. p]. <http://www.uclm.es/users/higueras/mam/>
28. LOBINSKI, *Spectrochimica Acta B* (1998), 53, 177-185.
29. MÉXICO, SECRETARÍA DE SALUD, *NOM-117-SSA1-1994, bienes y servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica*. México, 1995.
30. HATCH, W.R., OTT, W.L., *Determination of submicrogram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry*, *Anal. Chem.* 40(14) 2085-2087, 1968.
31. LAJUNEN, L. *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, Reino Unido, Royal Society of Chemistry, 1992.
32. USA, OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH ADMINISTRATION, *Particulate mercury in workplace atmospheres*, U. S. A., [s. a.] <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id145/id145.html#>
33. USA, EPA TEST METHODS SW-846: 7471A ON-LINE. *Test Methods for Evaluating Solid Wastes Physical/Chemical Methods*. citado 24 de febrero de 2006. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>
34. HASWELL, S. J. (ed.), *Atomic absorption spectrometry. Theory, design and applications*. USA. Elsevier Science Publisher. 1991.
35. BEATY, R., KERBER, J., *Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry*, U. S. A., PerkinElmer Instruments, 2002.
36. MÉXICO, CENTRO DE INVESTIGACIONES BIOLÓGICAS DEL NOROESTE, S.C., *Espectrofotometría de Absorción Atómica - Información General -*, 2004. <http://www.cibnor.mx>

37. EL SALVADOR, FUNDACIÓN SALVADOREÑA PARA EL DESARROLLO ECONÓMICO Y SOCIAL, *Actividdes. Cuantificación de elementos químicos, utilizando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica*, 2005.
<http://www.fusades.com.sv/general.asp?id=135>
38. INSTRUMENTOS Y EQUIPOS FALCON, *Uso de microondas aplicadas a laboratorio, para las diferentes técnicas de preparación de muestras*. México. [s.a.]
39. DI GIULIO, Richard y RYAN, Elizabeth, *Mercury in soils, sediments, and clams from a North Carolina Peatland*, *Water, Air and Soil Pollution* 33 (1987) 205-219.
40. BIESTER, Harald y SCHOLZ, Christian, *Determination of mercury binding forms in contaminated soils: mercury pyrolysis versus sequential extractions* *Environmental Science and Technology* 1997, 31, 233-239.
41. WALLSCHLÄGER, Dirk, *et al. Mercury speciation in floodplain soils and sediments along a contaminated river transect*, *J. Environ. Qual.* 27:1034-1044 (1998).
42. EBINGHAUS, Ralf, LACERDA, Luiz de; et al., *Mercury Contaminated Sites*, First Edition. Springer – Verlag Publishers. Berlin, 1999.
43. BLOOM, Nicolas, et al., *Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils*, *Analytica Chimica Acta* 479 (2003) 233-248.
44. SPARKS, Donald, *Environmental soil chemistry*, Second Edition, Academic Express, New York, 2005.
45. GAVILAN, Arturo, *Estudio para mejorar la recuperación de mercurio y reducir las emisiones de ácido sulfhídrico y dióxido de azufre en dos plantas beneficiadoras de jales en Zacatecas*. Tesis maestría, UNAM. México, 2004.
46. PICAZO, J.E., FERNÁNDEZ, J. M., *Fuentes naturales y antropogénicas de los mercuriales*, Cátedra de Dermatología Médico-Quirúrgica y Venereología. Universidad de Cádiz. [s. a.]
<http://www.actualidaddermatol.com/art3195.pdf>
47. MÉXICO, SEMARNAT/SSA, *Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio*. México, 2004.
48. VEIGA, M., MEECH, J., *Remedial procedures for mercury pollution from gold mining activities in the amazon: I. A review of clean-up techniques*. Presented at Randol at Acapulco; Latin American mining opportunities. Acapulco. Octubre 1993
49. VOLKE, Tania, VELASCO, Juan, *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*, INE-SEMARNAT, México, 2002.
50. VOLKE, Tania, VELASCO, Juan, *Suelos contaminados por metales y metaloides: Muestreo y alternativas para su remediación*. 1ª. Edición. INE-SEMARNAT, México, 2005.

ANEXO I

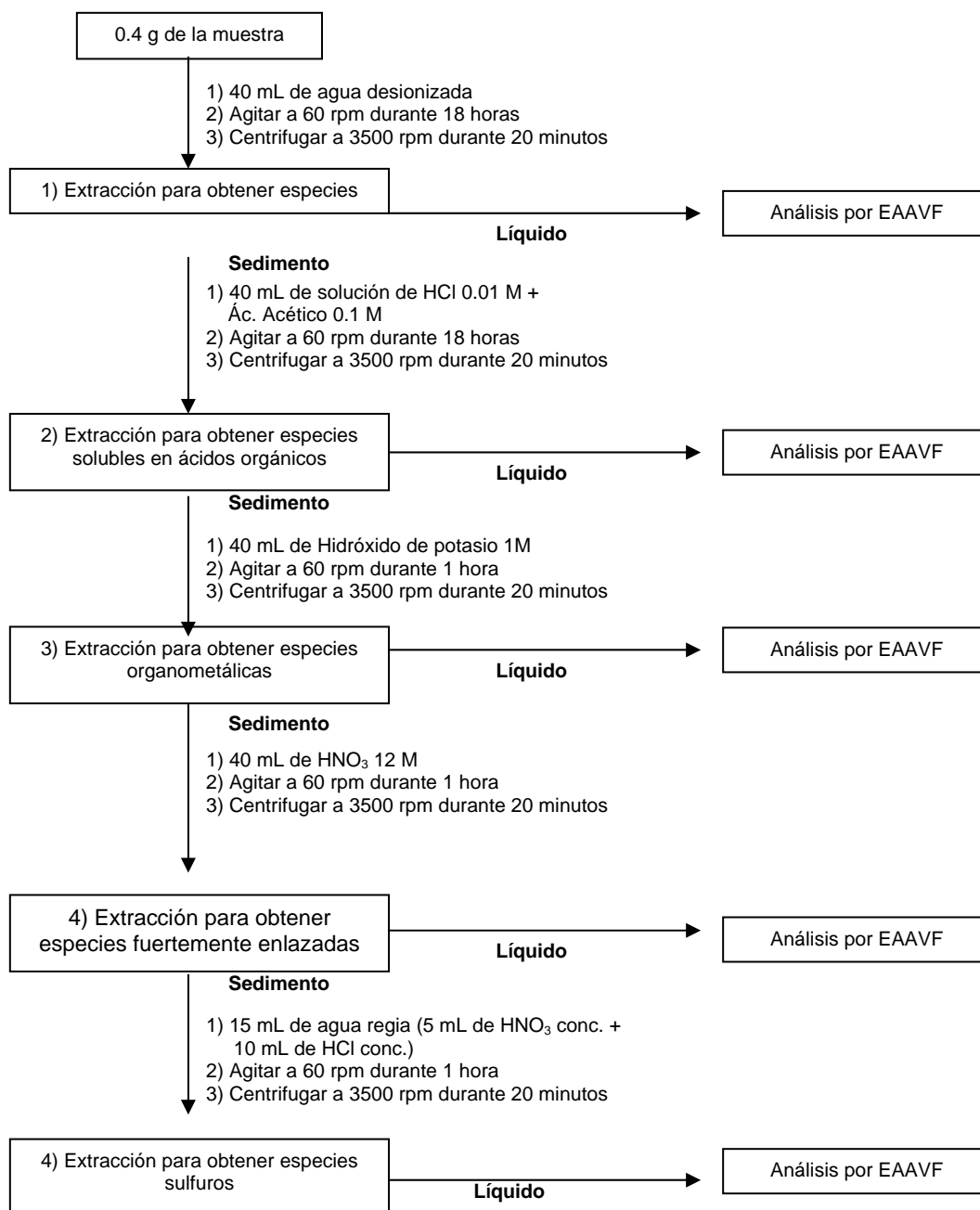
Diagramas de Especiación Química Secuencial

Método de Harald Biester

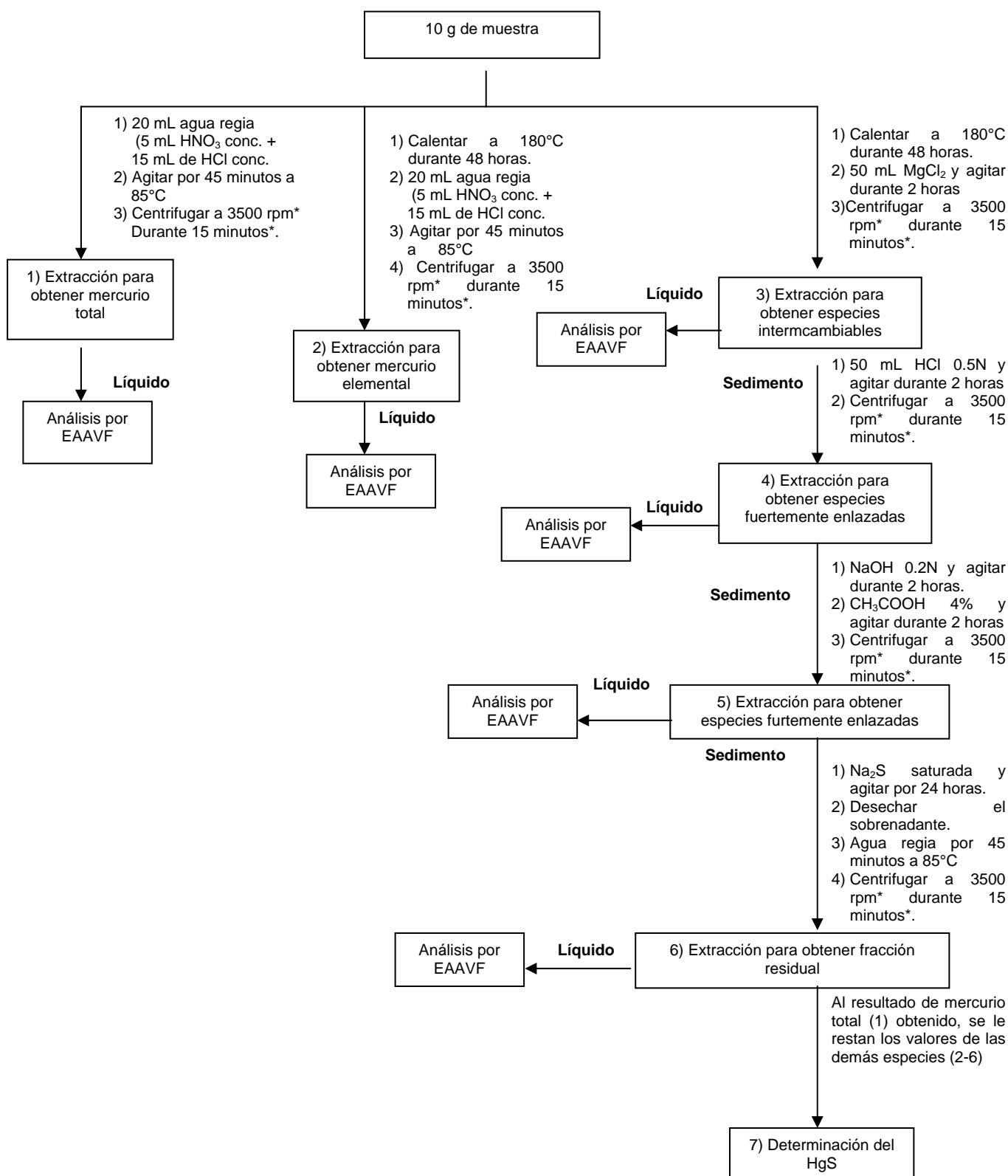


* Condiciones que se modificaron después de realizar el método varias veces.

Método de Nicolas Bloom



Método de Luiz de Lacerda



* Condiciones que se modificaron después de realizar el método varias veces.