



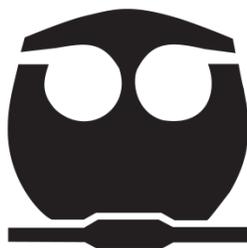
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

**“CUANTIFICACIÓN DE Hg EN AGUA PARA EL CONSUMO HUMANO
PROVENIENTE DE POZOS EN LA REGIÓN MINERA DE TAXCO DE
ALARCÓN, GUERRERO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

**PRESENTA
MARTÍN RANGEL GARCÍA**



MÉXICO, D.F.

AÑO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: M. en C. Francisco Rojo Callejas
VOCAL: Dr. José Luz González Chávez
SECRETARIO: Dra. Rocío García Martínez
1er. SUPLENTE: Dra. María Isabel Gracia Mora
2° SUPLENTE: Prof. Juan Carlos Hernández Chacón

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: TAXCO DE ALARCÓN, GUERRERO
Y EN EL CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

ROCÍO GARCÍA MARTÍNEZ

SUSTENTANTE:

MARTÍN RANGEL GARCÍA

Agradecimientos

Agradezco al proyecto PAPIIT-IA101313-2 por financiar todo el trabajo experimental desarrollado para esta tesis.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Objetivos	3
1.1.1. Objetivo general.....	3
1.1.2. Objetivos particulares	3
1.2. Hipótesis	3
1.3. Justificación.....	4
CAPÍTULO II	5
2. ANTECEDENTES.....	5
CAPÍTULO III	9
3. MARCO TEÓRICO	9
3.1. Mercurio	9
3.1.1. Propiedades fisicoquímicas del mercurio.....	9
3.1.2. Mercurio en la naturaleza	10
3.1.3. Fuentes de emisión naturales	12
3.1.4. Fuentes de emisión antropogénicas	13
3.2. Taxco de Alarcón, Guerrero	14
3.2.1. Minería en Taxco	16
3.2.2. Producción minera del mercurio	16
3.2.3. Método de Patio.....	18
3.3. Geoquímica del mercurio	20
3.4. Toxicidad del mercurio	24
3.4.1. Medios de exposición al mercurio.....	24
3.4.2. Toxicidad	25
3.5. Métodos Analíticos.....	26
3.5.1. Técnicas utilizadas para determinar mercurio	26

3.5.1.1. Generalidades de la técnica espectrofotometría de absorción atómica acoplada a generador de hidruros.....	27
3.5.1.2. Generalidades de la técnica espectrofotometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).....	29
CAPÍTULO IV.....	30
4. METODOLOGÍA.....	30
4.1. Muestreo.....	30
4.1.1. Diseño del muestreo.....	30
4.1.2. Sitios de muestreo.....	30
4.1.3. Técnica de muestreo.....	36
4.2. Análisis químico.....	37
4.2.1. Reactivos utilizados.....	38
4.2.2. Preparación de los reactivos.....	38
CAPÍTULO V.....	40
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	40
5.1. Validación del método.....	41
5.2. Análisis de las muestras.....	57
5.2.1. Parámetros fisicoquímicos.....	57
5.2.2. Curva de calibración.....	59
5.2.3. Resultados obtenidos mediante EAA-GH.....	60
5.2.4. Resultados obtenidos mediante la técnica de ICP-OES.....	61
5.2.5. Comparación entre ambas técnicas.....	62
5.3. Análisis de resultados.....	62
5.3.1. Análisis de resultados obtenidos mediante EAA-GH.....	62
5.3.2. Análisis de resultados comparando ambas técnicas.....	64
CAPÍTULO VI.....	66
6. CONCLUSIONES.....	66

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

El problema de la contaminación por mercurio (Hg) es originado por diversos factores, entre ellos, la cantidad y la variedad de las fuentes emisoras. Cabe señalar que al comparar las emisiones globales, la emisión de elementos como manganeso (Mn), mercurio (Hg) y selenio (Se), provienen en su mayoría, de fuentes naturales; sin embargo, en el plano regional, las fuentes antropogénicas pueden contribuir de manera importante en la emisión de contaminantes a escala local (Cohen *et al.*, 2004). Un ejemplo de ello, es cómo el mercurio llega a los cuerpos de agua a través de la descarga de diversos efluentes. Entre los efluentes principales se encuentran los de la extracción minera, refinamiento de productos mineros o por la liberación al ambiente de corrosiones tanto industriales como vehiculares. La contaminación por mercurio a la atmósfera será determinada por la diferencia entre lo presente en la naturaleza y lo que se elimina a través de los procesos de remoción atmosférica que incluyen la disolución, deposición, precipitación y erosión de los suelos (Emmanoel *et al.*, 2006; Muresan *et al.*, 2007; Soon-onn Lai *et al.*, 2007; Wängberg *et al.*, 2007; Sakata y Kazuo, 2007; Hall *et al.* 2007).

Taxco de Alarcón, Guerrero, se ha caracterizado por ser una ciudad minera muy importante, la cual ha utilizado mercurio durante poco más de 400 años en los procesos mineros, esto para lograr la extracción de diferentes metales preciosos tales como la plata y el oro, mediante la técnica de la amalgamación (Zuber y Newman, 2007). También pueden encontrarse minas de mercurio presentes en esta ciudad, en la localidad de Huahuaxtla de las cuales se ha extraído el mercurio para su comercio en diferentes tipos de industrias (Castro, 2013). Estos procesos antropogénicos, aunque no son los únicos, han permitido la presencia de mercurio en fase gas en el medio ambiente.

Independientemente de si el mercurio está presente en la atmósfera o la geosfera, por su ciclo geoquímico natural, tarde o temprano llega a la hidrosfera, presentándose principalmente como haluros de mercurio; por ejemplo, cloruro de mercurio II (HgCl_2) y tetracloruro de mercurio II (HgCl_4^{2-}), también puede encontrarse como sales inorgánicas de mercurio II (Hg^{2+}), mercurio elemental (Hg^0) y especies órgano-mercúricas, las cuales todas son tóxicas para la salud humana, siendo el dimetilmercurio (CH_3HgCH_3) la especie más estudiada debido al gran impacto que tuvo en Minamata, Japón (Fergusson, 1990). Por medio de diversos estudios se encontró que el mercurio se bioacumula a través de la cadena trófica incorporándose al sistema nervioso central generando enfermedades neurodegenerativas, como por ejemplo, el hidrargirismo, enfermedad que causa diversos trastornos patológicos como el eretismo mercurial y alteraciones renales, causando la muerte a largo plazo (Azevedo y Rodríguez, 2012 y, Counter y Buchanan, 2004).

Por lo anterior, Taxco de Alarcón, Guerrero, es una ciudad con altas concentraciones de mercurio en su hidrosfera con base en que el agua de consumo humano no pasa por ningún tratamiento previo antes de llegar a la casa de los pobladores de los sitios estudiados (El Aguacate, Horconcito, Tlamacazapa, Cacalotenango y Huahuaxtla). La gente que utiliza esta agua para consumo personal podría estar expuesta a concentraciones de mercurio que rebasen los valores permitidos por la Norma Oficial Mexicana 127 (NOM-127-SSA1-1994), y por ende, está expuesta a un peligro latente, en una forma crónica y sin alternativa alguna ya que los pozos son la única forma por la cual pueden consumir agua los pobladores.

A principios del siglo, organizaciones como la Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), comenzaron a hablar de una estrategia hacia la prohibición mundial de la producción y uso del mercurio, debido a que es un elemento tóxico que ha logrado

gran interés a nivel mundial a causa de los eventos ocurridos, por ejemplo, lo sucedido en Minamata y en Irak (OMS, 2011 y PNRQ, 2007).

Con base en lo ya mencionado se han establecido los siguientes objetivos en el presente trabajo de investigación:

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

El objetivo de este proyecto de investigación es evaluar la concentración de mercurio total (Hg_{Total}) en agua de consumo humano proveniente de 3 pozos y de 2 río, todos recargados por mantos acuíferos de Taxco de Alarcón, Guerrero, con el propósito de conocer los niveles de ingesta de la población de estos sitios.

1.1.2. Objetivos particulares

- a) Evaluar la concentración de mercurio total en el agua de los pozos comparando los resultados obtenidos con los valores permisibles por la Norma Oficial Mexicana 127 (NOM-127-SSA1).
- b) Establecer las condiciones de operación y validación por la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica acoplado a Generador de Hidruros para poder asegurar la confiabilidad de los resultados.

1.2. Hipótesis

Si los procesos mineros y los factores geológicos de la región contaminan el agua potable por procesos de infiltración; entonces las concentraciones de mercurio pueden sobrepasar los valores de la Norma Oficial Mexicana 127 (NOM-127-SSA1).

1.3. Justificación

En Taxco de Alarcón, Guerrero, existen comunidades que no tienen acceso a agua potable y por tanto se ven obligadas a tomarla de corrientes naturales o de pozos recargados de mantos acuíferos. Derivado de las condiciones de pobreza en las que vive la gente es que dicha agua no pasa a través de un proceso de purificación antes de ser ingerida.

CAPÍTULO II

2. ANTECEDENTES

En la naturaleza hay infinidad de yacimientos que proveen rocas o minerales rojos, siendo los más comunes los depósitos de óxidos de hierro, que dependiendo de su pureza y estado de oxidación química, abarcan una porción del espectro de los colores que consideramos los tonos cálidos, ya sea que presenten como mantos, vetas o cuerpos conspicuos. En la gama de minerales rojos, el cinabrio o sulfuro de mercurio en el México antiguo jugó un papel muy importante dado sus propiedades físicas y químicas, más aún, su “relativa escasez” hizo que este mineral fuera un producto apreciado y considerado como importante por varias sociedades.

En nuestro país la producción de mercurio proviene de yacimientos que se localizan principalmente en los estados de San Luís Potosí, Querétaro y Guerrero. Los más importantes sin duda han sido los de la Sierra Gorda Queretana, particularmente los de la región de San Joaquín, donde se han censado numerosas minas grandes y pequeñas, modernas, coloniales y prehispánicas. La actividad minera vigente en Taxco está asociada a la explotación de plata, plomo, cinc, cobre y antimonio, entre otros. Esta tesis se centra en la cuantificación de mercurio en agua extraída de corrientes naturales en la región minera de Taxco de Alarcón, ya que existen registros que demuestran que los habitantes se dedican a la extracción y manejo de sulfuro de mercurio (HgS) o cinabrio. La mineralización se manifiesta a través de yacimientos en bocaminas, terreros y jales expuestos a las corrientes de agua y vientos existentes. En este contexto se presentan mapas que ilustran la climatología promedio de la zona, así como también un mapa hidrológico.

Caso Taxco, Guerrero: En Taxco de Alarcón, Guerrero, se han hallado altos niveles de mercurio en mujeres que viven cerca de las minas, quienes utilizan agua de pozos para su uso y consumo. En el estudio de Soto Ríos, se menciona que existe una estrecha relación entre el mercurio hallado en las mujeres y esta

agua, sin embargo, en dicho estudio se analizó sangre y células epiteliales mas no el agua potable (Soto-Ríos et al., 2010).

El municipio de Taxco de Alarcón, Guerrero, experimenta como muchos otros, uno de los lamentables procesos de contaminación ambiental por metales traza, sobresaliendo dentro de los problemas la disposición inadecuada de desechos mineros dejados abandonados alrededor de las bocaminas, terreros o jales que constituyen un foco de contaminación permanente en perjuicio del hombre y el medio ambiente, por lo que no es difícil prever el incremento de los niveles de afectación a los cuerpos de agua naturales, como lo son el río Taxco, Temixco, los arroyos Tecapulco, Granados, San Juan, Plan de Campos, las Huertas, Acatlán, además de la existencia de una laguna intermitente.

El Distrito de Taxco de Alarcón, Guerrero, es un sitio exminero con más de 450 años de explotación de sus ricos depósitos de plata (Ag), plomo (Pb), cobre (Cu) y cinc (Zn), como resultado de dicha explotación se han generado grandes cantidades de desechos sólidos (Jales), los cuales han sido acumulados rellenando barrancas alrededor de las obras exmineras. Una parte de la zona urbana de Taxco de Alarcón se localiza sobre una secuencia de arcillas lacustres y material piroclástico retrabajado por procesos fluviales, la deformación diferencial de estos suelos ha resultado en una afectación importante a la infraestructura urbana, estos fenómenos son el resultado de la explotación minera en la región.

Como un ejemplo, cabe mencionar algunos casos de mayor impacto a nivel mundial ocasionados por la presencia de mercurio, los casos de Minamata e Irak.

Caso Minamata, Japón. (1953-1960): En Abril de 1956 una joven muchacha habitante del Distrito de Tsukinoura de la Ciudad de Minamata fue internada en el hospital de la planta de Chisso, quejándose de un severo adormecimiento de sus extremidades e incapacidad para comer y hablar (Ministerio Medio Ambiente

Japón, 2013). Debido a que se observó un número creciente de personas que padecían síntomas de desorden neurotóxicos, se comenzaron a crear iniciativas, una de ellas fue la solicitud de que se investigara cual era la causa. En Julio de 1959, el Equipo de Investigación de la Enfermedad de Minamata de la Facultad de Medicina de la Universidad de Kumamoto informó que habían llegado a la conclusión de que la sustancia causante de la enfermedad de Minamata era un compuesto de mercurio, probablemente un compuesto organomercurio que se hallaba en los peces que ahí se recolectaban, ya que ésta era una bahía pesquera. Después se supo que el mercurio llegó a los peces debido a que la empresa Shinn-Nippon Chisso Hiryo K.K, empresa química que utilizaba cloruro de mercurio (HgCl_2) y sulfato de mercurio (HgSO_4) como catalizadores para la producción de cloruro de vinilo, desechaba el dimetilmercurio (CH_3HgCH_3) que obtenía como subproducto en la bahía (Ministerio Medio Ambiente Japón, 2013). En donde se contabilizaron un total de 111 víctimas de muerte y más de 400 casos con problemas neurológicos, de hecho se calcula que entre 1932 y 1968 se vertieron 81 toneladas de mercurio en la bahía (Ministerio Medio Ambiente Japón, 2013).

Caso Irak: En 1972 se registró una intoxicación masiva por consumo de pan, elaborado de forma casera a partir de harina de trigo, cuyo grano fue importado desde México y Estados Unidos. El inicio de la tragedia se origina en la apremiante escasez de granos para abastecer a la población como consecuencia de un prolongado período de sequía. Los granos importados habían sido tratados con metilmercurio (CH_3HgCH_3) y la advertencia en cada saco sobre la prohibición de utilizar estos granos como alimentos estaba rotulada en inglés y en castellano. Los granos fueron distribuidos entre los agricultores quienes, ante el apremio de la hambruna, utilizaron parte para preparar alimentos; el desconocimiento del significado de los rótulos por razones idiomáticas y las dificultades gubernamentales para difundir una efectiva advertencia, hicieron el resto. Tres meses después de haberse iniciado la distribución, los casos de envenenamiento seguido de muerte se multiplicaron en el interior del país; la crisis se agigantó al

constatarse que la contaminación se había extendido al ganado haciendo del consumo de carne de reses contaminadas una nueva e imprevista vía de propagación.

La epidemia que cursó con afectación neurológica con síntomas de parestesia, ataxia, sordera y constricción visual, afectó a más de 6 500 personas con 459 muertes (Figueras, 2009).

CAPÍTULO III

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Mercurio

Los metales se caracterizan por tener ciertas propiedades físicas: pueden tener alta conductividad eléctrica y alta conductividad térmica, dependiendo de la temperatura a la que se encuentren, son brillantes, maleables y dúctiles, casi todos son sólidos a excepción del mercurio, el cual es el único metal líquido a temperatura ambiente ya que su punto de fusión es de $-38.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Whitten et al, 2011).

Los griegos llamaron al metal “Hidrargiro” que significa plata líquida, y los romanos latinizaron esta expresión en “Hidrargyrum”, que quiere decir plata viva. De esta denominación proceden el símbolo del mercurio (Hg) y el sustantivo “Hidrargirismo”, el cual es la intoxicación producida por el vapor de mercurio o por algunos de sus compuestos. Los árabes utilizaron el término “Azogue” para referirse al mercurio, el cual sigue en uso. Posteriormente se utilizó el término mercurio en honor al dios romano del mismo nombre, quien era el mensajero de los dioses y debido a la movilidad de este metal es que se les comparó (PNRQ, 2007).

3.1.1. Propiedades fisicoquímicas del mercurio

El mercurio es considerado como un metal pesado potencialmente neurotóxico, es un elemento químico con número atómico 80 y masa atómica 200.59 g/mol. El mercurio (Hg) muestra algunas diferencias significativas con sus congéneres de grupo de la tabla periódica, por ejemplo, cinc (Zn) y cadmio (Cd) tienen potenciales estándar de reducción-oxidación asociados a sus semipares Zn(II)/Zn^0 y Cd(II)/Cd^0 negativos (-0.76 y -0.4 V respectivamente), mientras que el potencial estándar de reducción-oxidación para el semipar Hg(II)/Hg^0 es de 0.85 V, esto nos

dice que el Hg(II) tenderá a reducirse a Hg⁰, esto explica por qué en la atmósfera es más común encontrarlo en su forma elemental gaseosa lo cual nos habla de una constante inhalación (Casas, 2002).

Entre los metales, el mercurio es el único que se encuentra en muchas formas físicas y químicas en el ambiente, por ejemplo; mercurio elemental (Hg⁰), mercurio inorgánico (Hg²⁺), el cual se puede hallar asociado con iones sulfuro para formar el cinabrio o con cloros para formar el cloruro de mercurio (HgCl₂) o el calomel (Hg₂Cl₂). También se puede encontrar formando compuestos organomercúricos, como por ejemplo; monometilmercurio (CH₃Hg⁺). El mercurio puede formar sales con el oxígeno, azufre, nitratos y cloruros, además de que es capaz de formar amalgamas con la mayoría de los metales, excepto con hierro y platino (Azevedo y Rodríguez, 2012).

3.1.2. Mercurio en la naturaleza

El mercurio puede localizarse principalmente en la corteza terrestre, asociado con azufre formando el cinabrio (HgS), estos azufres se coordinan de forma octaédrica al mercurio (Casas, 2002 y Sánchez, 2014). O bien como metacinabarita (HgS), donde el arreglo cristalino es cúbico, diferente al cinabrio, dando un color negro (Azevedo y Rodríguez, 2012).



Figura 1. Cinabrio (Sánchez. 2014)

El cinabrio es la mena más importante de mercurio (Figura 1), aunque también el mercurio puede encontrarse como una impureza en muchos otros minerales valiosos, en particular de los metales no ferrosos, por ejemplo las piritas (sulfuro de hierro), rejalgar (sulfuro de arsénico), estibina (sulfuro de antimonio) y otros sulfuros de cobre, zinc y plomo; también es común en combustibles fósiles, por ejemplo; el carbón (UNEP, 2013).

Aunque el listado de países productores de mercurio es amplio, incluyendo a México, una de las características de la producción de mercurio a nivel mundial ha sido la concentración en un número reducido de países: China, Rusia, España, Italia y Yugoslavia.

De hecho, en Almadén, España, se han encontrado los más importantes yacimientos de cinabrio conocidos a la fecha. Se estima que Almadén ha producido aproximadamente la tercera parte del mercurio consumido por la humanidad, habiéndose extraído de sus minas unos 7.5 millones de frascos (donde un frasco de mercurio contiene 34.5 kg de metal).

A continuación, en la tabla 1, se muestra una relación de los principales yacimientos del mundo, y su producción total de frascos

YACIMIENTOS DE CINABRIO	PRODUCCIÓN (millones de frascos)
Almadén (España)	7.5
Idria (Eslovenia)	3.0
Monte Amiata (Italia)	2.0
Huancavelica (Perú)	1.5
New Almadén (USA)	1.1
New Idria (USA)	0.6
Mc Dermitt	0.4

Tabla 1. Yacimientos principales de mercurio.

Actualmente, todas estas minas se encuentran agotadas a excepción de Almadén, quien adquirió gran importancia al volverse el mercurio un elemento imprescindible para la amalgamación de los ricos minerales de oro y plata descubiertos en América. Almadén sigue en funcionamiento hasta nuestros días.

El hecho de que el mercurio pueda ser encontrado fácilmente en la corteza terrestre, nos deja expuestos a las emisiones de dicho metal, las cuales pueden ser de origen natural o antropogénicas.

3.1.3. Fuentes de emisión naturales

La importancia de conocer las emisiones globales debidas a fuentes naturales radica en que no son controlables, pero a partir de conocerla podemos tratar de controlar el emitido a través de fuentes antropogénicas debido a su toxicidad en la salud humana.

Entre las principales fuentes naturales de emisión de mercurio, se encuentran la erosión de rocas, emisiones de vapores de mercurio de los volcanes, geysers, aguas termales, desgasificación de los mantos terrestres, erosión de depósitos minerales, la evaporación del mercurio oceánico y las emisiones ocasionadas por la vegetación durante los incendios forestales. Todos estos procesos se relacionan con la temperatura, esto se debe a que al haber un aumento en la temperatura el mercurio se volatiliza, ya sea el que se encuentra presente en minerales o el que se encuentra en el carbón (UNEP, 2010).

Las actividades volcánicas son fuentes naturales de mercurio muy importantes, cuya producción es muy superior a la de otras fuentes geotérmicas. Esto es debido a que el mercurio terrestre tiene un origen magmático, sugiriendo algunos investigadores que el mercurio de los yacimientos más importantes proviene del manto superior. Las actividades volcánicas también pueden provocar contaminación directa sobre océanos y lagos. Por otro lado el mercurio

proveniente de la desgasificación de fallas profundas, llega en forma elemental a la atmósfera, medio por el cual se dispersa fácilmente.

Otra destacada fuente natural de mercurio en la atmósfera es la producción de mercurio elemental en las aguas superficiales y los suelos.

Por lo tanto, se observa que la mayor parte del mercurio que llega a la atmósfera lo hace en forma de vapor y, una vez en este medio, se oxida lentamente, dándole un tiempo de vida media de 0.3 a 2 años. Las emisiones restantes se producen en forma de mercurio inorgánico, iónico o en partículas. Estas formas tienen un período de vida más corto en la atmósfera y se pueden depositar en tierras o masas de agua a distancias aproximadas de 100 a 1 000 kilómetros de su fuente.

La cuantificación de emisiones naturales es muy difícil debido a que se trata de fuentes muy dispersas, y por otro lado existe la duda de si algunas emisiones naturales realmente lo son o se tratan de una reemisión de mercurio que ha sido movilizada por el hombre (UNEP, 2013).

3.1.4. Fuentes de emisión antropogénicas

El mercurio es utilizado en diversos ámbitos industriales, entre los que se incluye la manufactura de una variedad de instrumentos y aplicaciones, tales como baterías, termómetros, esfigomanómetros, interruptores eléctricos, sensores térmicos y eléctricos, lámparas fluorescentes y amalgamas dentales, entre otros.

El cinabrio ha sido utilizado, ya sea por sí mismo o mezclado con aceites y otras sustancias, para decorar cerámica y el cuerpo humano para rituales en culturas prehispánicas.

En la industria de la pintura se utiliza el cinabrio, debido a su color rojo como colorante para pinturas de aceite, llegó a ser mejor conocido en el mundo occidental como bermellón (Zuber y Newman, 2007).

En la industria textil utilizaban sales a base de mercurio, principalmente nitrato de mercurio, para tratar la piel de pequeños animales con los cuales se hacían los sombreros, el problema surgió cuando se dieron cuenta que los fabricantes estaban expuestos a grandes concentraciones de vapores de mercurio elemental durante este proceso de fieltro. De hecho, por esta intoxicación surgió la enfermedad del “sombrero loco” (Counter y Buchanan, 2004).

En la industria farmacéutica se utilizó durante mucho tiempo el tiomersal, mejor conocido como mertiolate®, como antiséptico o como preservante de vacunas hasta a finales del siglo XX (Counter y Buchanan, 2004).

En la industria química se puede citar lo ocurrido en Minamata, Japón; donde The Chisso corporation utilizaba cloruro de mercurio (HgCl_2) y sulfato de mercurio (HgSO_4) como catalizadores para la producción de cloruro de vinilo (Casas, 2002).

En la industria minera ha sido utilizado para la extracción de metales preciosos tales como el oro o la plata, en cuyo tema profundizaré más adelante de este trabajo escrito.

Como podemos ver, en los lugares industrializados siempre está presente el mercurio, ya sea en el aire, el agua o el suelo. El problema es que ese mercurio es antropogénico, por lo tanto nosotros como químicos podríamos buscar alternativas para reemplazarlo en la industria, o al menos regular su uso estableciendo límites.

3.2. Taxco de Alarcón, Guerrero

La ciudad de Taxco se localiza en el estado de Guerrero (Figura 2), es uno de los sitios más pintorescos del México colonial y surgió como centro minero creciendo

como sitio de características arquitectónicas únicas. Su nombre completo es Taxco de Alarcón y se encuentra en el extremo norte del estado de Guerrero, colindando con los estados de México y Morelos. Se localiza en un área geográfica definida por montañas y cerros, los cuales le brindan a su horizonte cierta proyección topográfica, característica del norte de esta entidad del país (VisitMéxico).



Figura 2. Localización de Taxco de Alarcón, Guerrero.

La gran explotación minera desarrollada en el lugar, en especial para la obtención de plata, consolidó a Taxco como uno de los núcleos mineros más significativos de los tiempos novohispanos (Castro, 2013). No hay que olvidar que por su belleza, riquezas naturales, infraestructura turística y antiguas tradiciones, Taxco posee el título de Pueblo Mágico (VisitMéxico).

3.2.1. Minería en Taxco

Desde tiempos de la conquista, el estado de Guerrero ha sido muy importante en la producción de minerales metálicos como la plata (Ag), cobre (Cu), plomo (Pb) y cinc (Zn), siendo la ciudad de Taxco en donde se abrió la primera mina, esto porque el mismo Hernán Cortés comenzó a explotar los minerales de plata poco tiempo después de haberse consolidado la conquista de Tenochtitlán, de hecho, Cortés era uno de los primeros propietarios mineros en Taxco (Espino-Hernández, 2011).

Para mediados del siglo XVI, el mercado novohispano había integrado a las economías mineras cercanas como el Real de Minas de Taxco. Este centro minero fue muy importante debido a su cercanía con la Ciudad de México, o mejor conocida como la capital del virreinato, ya que el constante aumento de las transacciones comerciales de la plata, intercambiada por mercancías provenientes de la Ciudad de México, dio lugar al establecimiento de circuitos comerciales difícilmente controlables por las autoridades virreinales (Espino-Hernández, 2011).

Durante todo ese tiempo, y a la fecha, se han explotado importantes yacimientos mineros como los de Campo Morado, Huitzucó, Pinzán Morado, Tetipac, La Dicha, Poder de Dios y La Delfina; los cuales han contribuido en gran medida a mantener una posición importante en la producción nacional. Sin embargo, en el 2003, fue anunciado el cierre de estos yacimientos mineros. También cabe recalcar que aunque la producción de mercurio no fue tan grande como lo fue la producción de plata en Taxco, se han podido encontrar yacimientos mineros dentro de la localidad de Huahuaxtla, Taxco de Alarcón, Guerrero (Panorama minero, 2011 y Espino-Hernández, 2011).

3.2.2. Producción minera del mercurio

La producción controlada de Hg se lleva a cabo alrededor de los yacimientos más importantes a nivel mundial ubicados en Almadén, España e Idrija, Eslovenia. En otros países, aunque no controlada, se lleva a cabo en minas de pequeñas dimensiones principalmente en Rusia, China y México. La recuperación de mercurio en México es una actividad que se ha llevado a cabo desde tiempos prehispánicos; los hornos generalmente son artesanales y el proceso puede variar en las diferentes minas. Como los equipos de producción artesanales no cuentan con ningún tipo de equipo de control, la actividad es sumamente contaminante y está prohibida por la US EPA.

En el proceso informal de producción de mercurio, el cinabrio se tritura y se cuece en un horno artesanal hecho de tubos de acero y ladrillos de adobe y sellado con barro para evitar fugas. El horno no cuenta con una chimenea para la salida de los gases. Los gases salen por una apertura del tamaño de dos ladrillos por dos ladrillos, dejada específicamente para este efecto; salen hacia cualquier dirección que tenga el viento en ese momento. Aunque los trabajadores de las minas visitadas indican que las temperaturas de cocción son de 300 a 400 °C, los hornos deben alcanzar temperaturas mayores de 540 °C, que es la temperatura a la cual el Hg se evapora. La carga del horno artesanal va desde los 100 kg hasta los 240 kg de cinabrio, se quema leña y su proceso de cocción dura entre 8 y 10 horas. El vapor es condensado con el aire ambiente en una vasija, generalmente de barro, aunque, en procesos más rudimentarios, la vasija puede ser incluso de plástico. Los procesos artesanales son similares, aunque pueden existir ciertas variaciones, como por ejemplo el uso de vasijas de madera o la condensación con agua, en la región de Guizhou en China. Así mismo, existen procesos de doble condensación, que son más eficientes y menos contaminantes.

A lo largo de los años se ha extraído el mercurio, la forma más antigua de hacerlo es por medio de pirometalurgia. Aunque esta técnica es muy rudimentaria, aún sigue siendo utilizada por los mineros.

El proceso se basaba en aprovechar la volatilidad del mercurio para poder lograr su extracción, aunque esto también lo hacía capaz de ser liberado a la atmósfera libremente sin poder atraparse.



Figura 3. Condiciones actuales de minas productoras de mercurio.



Figura 4. Hornos de los cuales se extrae el mercurio

3.2.3. Método de Patio

Para mediados del siglo XVI, los materiales beneficiados por el método de fundición comenzaron a rendir menos cantidad de plata, por lo que seguramente disminuiría su intercambio en el mercado. De hecho los mineros en 1550 decían que era más el costo que el provecho obtenido de su fundición (Espino-Hernández, 2011).

Por esto surgió la necesidad de desarrollar un nuevo método mediante el cual fuera más fácil lograr la extracción de la plata, y es en 1557 cuando es dado a conocer el método del “Beneficio de patio”, el cual fue descubierto por Bartolomé de Medina. Este nuevo método permitió que las menas de plata con baja ley pudieran ser beneficiadas, lo cual trajo consigo un pequeño auge en varias minas, inclusive minas que ya se habían dejado de explotar (Espino-Hernández, 2011).

El proceso se basaba en la capacidad del mercurio de amalgamarse con la plata y se desarrollaba siguiendo los siguientes pasos:

- Mediante el empleo de molinos hidráulicos el mineral de plata que había sido extraído de la mina era molido hasta quedar como un polvo fino.
- Se llevaba el mineral molido a un gran espacio abierto, el cual debía estar pavimentado. A este se le agrega agua, sal común y mercurio, hasta obtener una pasta uniforme. Este paso podía durar hasta 3 meses, esto dependía del mineral y del clima, ya que no se procede al siguiente paso hasta que el azoguero consideraba que la mayor cantidad de plata ya había sido amalgamada por el mercurio.
- Se lavaba la pasta anteriormente mencionada, esto se hacía en grandes recipientes con la ayuda de palas giratorias, con el fin de separar las impurezas (tierra principalmente), de la pasta.
- La pasta, la cual es un producto semilíquido, era introducida en bolsas de lona para que el líquido fluyera tratando de lograr una filtración, quedando al final una pasta sólida.
- La pasta sólida era calentada debajo de una campana, esto con el fin de evaporar el mercurio sin que se escape, con el fin de dejar la plata pura y de reutilizar el mercurio posteriormente recuperándolo por enfriamiento.
- La plata pura que quedaba era fundida con ayuda de moldes haciendo los lingotes.

Fue hasta 1887 cuando se comenzó a utilizar la técnica de cianuración. Aunque cabe recalcar que la utilización del mercurio todavía es una práctica habitual en las

pequeñas instalaciones mineras, especialmente en los países en desarrollo, debido a la baja inversión requerida y a la facilidad de operación. Pero la falta de medidas de seguridad hace inevitable que se contaminen los ríos, el aire, los suelos y por lo tanto los seres vivos.



Figura 5. Exhacienda San Juan Bautista, Taxco, Guerrero.

3.3. Geoquímica del mercurio

La geoquímica es el estudio del intercambio de materiales entre los componentes no vivos y el suelo de la biosfera a través de procesos con tendencia cíclica. Estos intercambios incluyen transformaciones físicas, tales como la disolución, precipitación, volatilización o fijación; transformaciones químicas, como la biosíntesis, biodegradación y transformaciones óxido-reductoras y, combinaciones que se incluyen entre estos procesos. Estas transformaciones pueden producir translocaciones espaciales de materiales; por ejemplo, desde un cuerpo de agua hacia los sedimentos o, desde el suelo a la atmósfera. El ciclo biogeoquímico del mercurio (Hg) tiene cuatro compartimentos interconectados: el atmosférico, el

terrestre, el acuático y el biótico. Cada compartimiento está interconectado con los otros a través de una serie de ciclos biogeoquímicos que son los que controlan la especiación y flujo del Hg, y por consecuencia, su toxicidad. Además, los procesos y las transformaciones que ocurren en ellos establecen la transferencia del Hg en forma cíclica (Krabbenhoft et al, 2005).

Agua. La especiación del Hg en agua depende del coeficiente de la fase sólida disuelta debido a que hay una fuerte afinidad del Hg por las partículas naturales suspendidas en los ecosistemas acuáticos (Hall et al., 2007). Al igual que para todos los metales, el potencial de hidrógeno (pH), el potencial de reducción estándar (pE) y la composición del agua, determinan la termodinámica, favoreciendo las especies en fases disueltas o particuladas (Wiener et al., 2003). Una vez formado, el metilmercurio se bioacumula en la cadena acuática alimenticia. Los procesos biogeoquímicos están interconectados y terminan por transformar una porción relativamente baja y homogénea de reserva de Hg⁰ atmosférico, a una reserva más compleja de Hg(II) asociada con ligandos más estables en suelos, sedimentos y agua (Boening, 2000).

Suelo: En cuanto a la deposición, una etapa clave dentro de todos los ciclos biogeoquímicos se inicia con la metilación del Hg dando por resultado la formación del metilmercurio. Los suelos tienen generalmente de baja a moderada concentración de metilmercurio, aunque en condiciones anaerobias (lagos, ríos, tierras húmedas) pueden tener de 5 a 10 % o más como metilmercurio del total de la reserva de Hg (Davis et al., 1997). Se estima que por lo menos 260 000 t de Hg se han perdido durante el procesamiento del Hg (Lacerda, 1997), resultando niveles altos de contaminación cerca de las áreas de extracción y procesamiento, impactando a escala regional y global, por medio de la evasión del gas elemental Hg⁰, transporte y su posterior deposición. Los sedimentos enriquecidos con Hg que entran a las corrientes, dispersan el Hg procedentes de las minas; aún después de siglos, la dispersión del elemento continúa a través del sistema de drenaje (Rasmussen, 1994; Rytuba, 2005 y Boening, 2000).

El mercurio presenta un ciclo geoquímico (Figura 6), donde se observa un comportamiento diferente entre los ecosistemas terrestre y acuático. En un ecosistema acuático, el mercurio presenta una alta solubilidad y, debido a su presión de vapor se explican la habilidad para moverse a través del ecosistema y el poder permanecer en la atmósfera por largos periodos (Boening, 2000). Por otro lado, en los ecosistemas terrestres, debido a su gran capacidad de absorción por las arcillas y otros sedimentos hace que se deposite rápidamente en el terreno o en las aguas de ríos, y de océanos, lo que lo hace poco movable (Morton et al, 2013).

La oxidación de los minerales sulfurados, la interacción con el agua meteórica así como la dispersión por el agua y viento, han ocasionado la liberación y diseminación de metales (Pb, Cu, Zn, Fe, Mn, V) y metaloides como el arsénico (As) al ambiente afectando los recursos naturales del entorno. Se han cuantificado alrededor de 55 mil millones de jales mineros acumulados en 6 presas alrededor de Taxco. La mayoría se encuentran alejadas de asentamientos humanos, pero otras se encuentran dentro de comunidades y cercanos a los pozos de agua (Talavera-Mendoza et al., 2005).

La dispersión y distribución del mercurio dependerá de diversos factores, entre ellos agentes geológicos externos, como la erosión y los efectos climáticos y medioambientales.

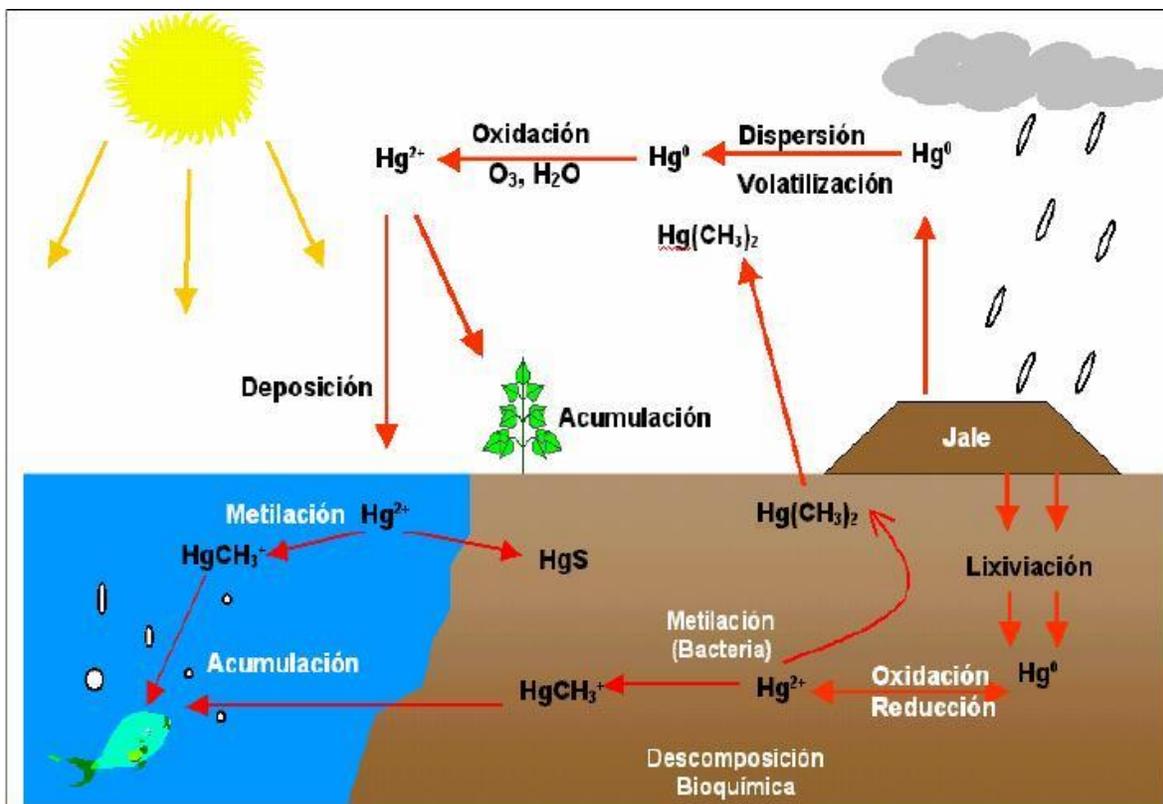
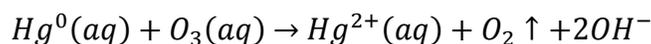
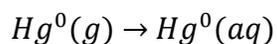


Figura 6. Esquema geoquímico del mercurio (Olmos-Espejel, 2006)

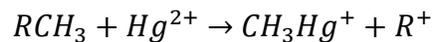
El mercurio metálico se incorpora a la atmósfera debido a su volatilidad, ya sea el proveniente de fuentes antropogénicas o de fuentes naturales. Una vez en la atmósfera sufre la oxidación a Hg (II) mediante un proceso llevado a cabo por oxidantes atmosféricos, entre los que destaca el ozono (O_3).



En la atmósfera también se dan, pero en menor extensión, otros mecanismos de oxidación-reducción del mercurio por radicales como hidroxilo ($\cdot OH$) y peroxi ($\cdot HO_2$), o por especies reactivas que no son radicales como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y Nitratos (NO_3^-). Después, al presentarse una precipitación pluvial, tanto el Hg (II) como el Hg (0) que no se oxidó, son arrastrados hacia el suelo o hacia el agua (Olmos-Espejel, 2006).

La forma orgánica de mercurio más extendida en el medio ambiente es el monometilmercurio (CH_3Hg^+), del cual la mayor parte se produce en el medio acuático se forma mediante la metilación directa producida por el fitoplancton y por las algas. De manera secundaria, las raíces de las plantas acuáticas son consideradas también como un importante punto de metilación.

La reacción general se propone como la siguiente.



Este monometilmercurio se acumula en los tejidos adiposos, por lo tanto los animales acuáticos son los principales afectados con esta contaminación, después seguimos nosotros debido a la cadena trófica.

Por último, si el mercurio (II) se une al azufre forma el cinabrio, el cual es una especie muy estable (Olmos-Espejel, 2006).

3.4. Toxicidad del mercurio

3.4.1. Medios de exposición al mercurio

La concentración de mercurio en el aire varía mucho de unas zonas a otras, según sean rurales o urbanas, estén cerca de puntos de emisión concentrada y que éstas sean naturales o antropogénicas, pero salvo casos excepcionales, no superan los 50 ng/m^3 . En el supuesto normal de que el 80 % del mercurio inhalado se retenga, la ingesta por vía respiratoria sería de $1 \mu\text{g}$ al día.

La OMS afirma que la concentración de mercurio en la atmósfera es tan baja que no contribuye de manera significativa a la ingestión humana de mercurio.

Por otro lado, si hablamos del agua, en aguas que están situadas en áreas no influenciadas por la industrialización o por mineralizaciones de mercurio, la

concentración media es de 50 ng/L. En regiones próximas a minas de mercurio e industrializadas se reportan valores entre 400 y 700 ng/L. En la Bahía de Minamata (Japón), se detectaron valores entre 1 600 y 3 600 ng/L cuando se produjo la intoxicación masiva en esa población. Se ha mencionado en esta tesis que es posible la presencia de mercurio en el cuerpo debido a dos rutas, ingesta e inhalación ya que cabe destacar que la absorción de Hg debida a exposición dérmica es mínima, se calcula del 0.01 % por lo tanto el riesgo por intoxicación es mínimo (Sprovieri et al, 2010). La ingesta media de mercurio a través de los alimentos se estima por el Comité Mixto FAO/OMS, inferior a los 20 microgramos al día, principalmente en forma de metilmercurio, esto excluyendo a los peces. En los peces de agua dulce se citan valores entre 200-400 microgramos por kilogramo, mientras que en los peces oceánicos los valores se encuentran entre 0-500 microgramos por kilogramo (PNRQ, 2007).

3.4.2. Toxicidad

Para poder estimar la toxicidad del mercurio, hay que considerar una serie de factores que influyen decisivamente: estado fisicoquímico, vías de penetración en el organismo, metabolismo individual, tasas de excreción y efectos sinérgicos y/o antagónicos de otros agentes (Soto-Ríos et al, 2010). La toxicidad del mercurio depende de la forma química en la que se encuentre, es decir, en orden decreciente de toxicidad se encuentran los alquil mercurios, después el vapor de mercurio elemental y por último las sales de Hg^{2+} . Las dos últimas especies forman enlaces débiles Hg-C, los cuales son fácilmente rompibles, por lo tanto, las especies se transforman rápidamente, aproximadamente en 2 meses, a Hg^{2+} dentro del cuerpo mediante procesos redox (Fergusson, 1990).

Por otro lado, el enlace Hg-C presente en las moléculas de alquilmercurio, por ejemplo el monometilmercurio (CH_3Hg^+), es demasiado fuerte, por ende persiste en el cuerpo durante aproximadamente 3 meses, dependiendo de la especie, la dosis, el sexo y el tipo de animal. Este compuesto sufre un proceso de desmetilación por el cual se transformará a Hg^{2+} (Fergusson, 1990). El Hg^{2+} , que

es la especie química en la que todos los compuestos de mercurio se transforman tarde o temprano, se acumula en el hígado y en el cerebro, causando daños a ambos, pero principalmente en el sistema nervioso central. De hecho, una enfermedad muy conocida que causa el mercurio es el hidrargirismo. El hidrargirismo es el conjunto de trastornos patológicos causados por una intoxicación aguda o crónica producida por mercurio. Puede producirse si el paciente inhala vapores de mercurio (Barygina, et al. 2009).

Esta enfermedad causa los síntomas de:

- Temblor, éste es el principal síntoma.
- Estomatitis mercurial, dentro de la cual ocurren náuseas, vómitos y diarrea.
- Eretismo mercurial, alteraciones del sistema nervioso. Es decir irritabilidad, tristeza, ansiedad, insomnio, temor, pérdida de memoria, excesiva timidez y debilidad muscular.
- Alteraciones renales.

3.5. Métodos Analíticos

3.5.1. Técnicas utilizadas para determinar mercurio

Las técnicas utilizadas comúnmente para determinar mercurio total son la Absorción Atómica acoplada con Generador de Hidruros (EAA-GH), Fluorescencia Atómica (EFA), Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) y Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES), siendo EAA-GH e ICP-OES buenas técnicas para cuantificar el Hg total en muestras acuosas.

Para el desarrollo de este estudio el análisis se hizo utilizando dos equipos; un Espectrofotómetro de Absorción Atómica acoplada a un Generador de Hidruros (EAA-GH), así como también un Espectrofotómetro de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES).

3.5.1.1. Generalidades de la técnica espectrofotometría de absorción atómica acoplada a generador de hidruros.

La Absorción Atómica acoplada con Generador de Hidruros es utilizada para evaluar la concentración de un analito en una muestra: Se basa en gran medida en la ley de Lambert-Beer. Lo que ocurre durante este proceso es que los electrones de los átomos, una vez pasados por la ionización, son promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía, es decir, la radiación de una determinada longitud de onda.

Esta cantidad de energía, se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular.

En química analítica, la Absorción Atómica es una técnica para determinar la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra. Puede utilizarse para analizar la concentración de más de 62 metales diferentes en una disolución aunque específicamente la espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros permite cuantificar metales en el orden de partes por billón (ppb), tales como: As, Se, Hg, Sn, Pb, Sb, Ge, Bi y Te, que tienen la propiedad de formar hidruros metálicos estables.

La muestra disuelta en ácido clorhídrico se mezcla con un agente reductor, tal como una solución de cinc y ácido clorhídrico, cloruro de estaño, o borohidruro de sodio. Esta reacción produce hidrógeno atómico (H) que reacciona con los metales en su forma oxidada más estable con la finalidad de formar hidruros volátiles. Estos hidruros son transportados por medio de una gas inerte, generalmente nitrógeno (N₂), a la cámara de ionización, que es calentada por una llama, generalmente de aire-acetileno, a una temperatura optimizada para producir la atomización del analito.

Para el análisis de mercurio no se utiliza la llama, ya que el mercurio es explosivo, así que se utiliza la técnica de vapor frío. Esto gracias a que el mercurio forma vapor atómico a temperatura ambiente, el cual es arrastrado por un gas inerte, nitrógeno generalmente, hasta la celda de medida. Después de este paso la muestra debe ser iluminada por la luz, la cual es transmitida y medida por un detector.

Para esta técnica se utiliza una lámpara de cátodo hueco. Esta clase de lámparas tiene en el interior un cátodo cilíndrico de metal que contiene el metal de excitación, y un ánodo. Se aplica un alto voltaje a través del ánodo y el cátodo, los átomos del metal en el cátodo se excitan y producen radiación con una determinada longitud de onda.

Debe utilizarse una lámpara de corrección de deuterio, esto con el fin de medir la emisión de fondo.



Figura 7. Espectrofotómetro propiedad del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM. Espectrofotómetro GBC 932AA. Generador de hidruros GBC HG3000.

3.5.1.2. Generalidades de la técnica espectrofotometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

La técnica de Plasmas Acoplado Inductivamente para Espectroscopía de Emisión Atómica (ICP-OES), mide la energía del átomo de una pequeña parte de la muestra que se vaporiza y excita térmicamente hasta alcanzar la emisión atómica. La energía que se requiere para este proceso la suministra un plasma compuesto por gas inerte (argón). El espectro de emisión de luz emitido por una muestra sirve para determinar su composición elemental, debido a la longitud de onda.

La muestra es inyectada por una bomba peristáltica a un nebulizador, creando un aerosol que es transportado por un flujo de argón hacia la antorcha plasmática. La antorcha consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo rodeados por una bobina de inducción enfriada por agua y conectada a un generador de alta frecuencia. El plasma se genera por el calentamiento inductivo con un campo electromagnético de alta frecuencia, creado al hacer que el argón sea conductor y exponiéndolo a una descarga eléctrica que crea electrones e iones. Bajo la influencia del campo electromagnético de alta frecuencia, las partículas cargadas calientan al argón hasta que el plasma alcanza temperaturas de 5 000 – 10 000 K. Esto lleva a una vaporización del analito al ser introducida vía nebulización dentro de la antorcha, utilizando para ello un flujo de argón. Aquí se produce la atomización; es decir, la muestra se convierte en átomos e iones en fase gaseosa.

Otro componente importante del ICP-OES es el policromador, cuya función es separar las líneas espectrales de diferentes elementos. Esta radiación electromagnética se convierte en flujo de electrones y posteriormente en corriente o voltaje en el circuito de lectura, a éste se le denomina detector.

CAPÍTULO IV

4. METODOLOGÍA

4.1. Muestreo

4.1.1. Diseño del muestreo

Se realizaron 3 campañas de muestreo del 2013 al 2014. Durante estas campañas se recolectó agua para consumo humano. Los muestreos se realizaron en las localidades de El Aguacate, el Horconcito, Tlamacazapa, Huahuaxtla y Cacalotenango. De las localidades de El Aguacate, Huahuaxtla, Cacalotenango y Tlamacaza se recolectaron muestras de pozos localizados en los sitios, mientras que El Horconcito es un río por lo que se tomaron muestras en 2 diferentes puntos. Las muestras recolectadas de todos los sitios en las 3 campañas de muestreo dan un total de 16 muestras.

4.1.2. Sitios de muestreo

Se eligieron 5 localidades del municipio de Taxco de Alarcón, Guerrero. Éstas son El Aguacate, Horconcito, Cacalotenango, Huahuaxtla y Tlamacazapa. Todas serán descritas a continuación:

Aguacate

El clima predominante es cálido subhúmedo, presenta una temperatura media anual de 18 °C. Una altitud media de 2 342 metros sobre el nivel del mar (m.s.n.m). Cuenta con una población de 105 habitantes (INEGI 2010), de los cuales 60 son mujeres y 45 hombres. Cuenta con 26 viviendas. Geográficamente se ubica dentro de las coordenadas 2 035 500-2 036 500 de latitud Norte y 433 500-434 500 de longitud Oeste. La carretera federal Taxco-Ixcateopan, atraviesa el Aguacate y Cacalotenango. En este punto se obtuvieron un total de 3 muestras



Figura 8. El Aguacate (A)

Horconcito

Se localiza en la parte norte del estado de Guerrero, entre Taxco de Alarcón e Ixcateopan de Cuauhtémoc. El Horconcito se localiza a 27 km al poniente de la ciudad de Taxco de Alarcón y a 7 km de Ixcateopan de Cuauhtémoc. Cuenta con 122 habitantes. El Horconcito se encuentra a 2 356 m.s.n.m.

Se localiza en la parte norte de la cuenca del balsas-mezcala, dentro de la provincia Sierra Madre del Sur. Esta provincia fisiográfica se caracteriza por ser una cuenca conformada por arroyos discontinuos.

En esta localidad se tomaron muestras a dos alturas diferentes del río, se denominaron Horconcito alto (Ha) y Horconcito bajo (Hb), obteniendo 2 muestras de cada uno.

4.1.2.1. Cacalotenango

El clima predominante es cálido subhúmedo, presenta una temperatura media anual de 18 °C. A una altitud media de 1 609 m.s.n.m. Cuenta con una población de 1 877 habitantes (INEGI 2010), de los cuales 967 son mujeres y 910 hombres. Cuenta con un total aproximado de 420 viviendas.

De este sitio se obtuvieron un total de 3 muestras para analizar.



Figura 9. Cacalotenango (C)

Huahuaxtla

El clima predominante es cálido subhúmedo, presenta una temperatura media anual de 18 °C. A una altitud media de 1 249 m.s.n.m. Cuenta con una población de 497 habitantes (INEGI 2010), de los cuales 270 son mujeres y 227 hombres. Cuenta con un total aproximado de 131 viviendas.

En este sitio se obtuvieron un total de 2 muestras.



Figura 10. Huahuaxtla (H)

Tlamacazapa

Tlamacazapa se ubica en el municipio Taxco de Alarcón en el estado de Guerrero en las coordenadas geográficas 18.5019 de latitud norte y -99.5091 de longitud oeste a una altura media de 1 950 m.s.n.m. El clima predominante es cálido subhúmedo, presenta una temperatura media anual de 18 °C.

En Tlamacazapa viven 5 458 personas de las cuales 2 631 son hombres y 2 827 mujeres. Donde un total de 2 030 personas son analfabetas.

Para esta localidad se tomaron en consideración 2 diferentes puntos de muestreo, Tlamacazapa bajo (Tb) y Tlamacazapa alto (Ta), obteniendo 2 muestras para cada punto.



Figura 11. Tlamacazapa bajo (Tb)



Figura 12. Tlamacazapa alto (Ta)

Consideraciones

Los puntos de muestreo dentro de dichas comunidades cuentan con las siguientes coordenadas geográficas.

	Latitud (N)	Longitud (w)
Aguacate	18.55752162	-99.6415815
Cacalotenango	18.55376652	-99.6612107
Horconcito bajo	18.54963188	-99.7287167
Horconcito alto	18.55007232	-99.7269941
Tlamacazapa	18.4936818	-99.4998806
Huahuaxtla	18.4073368	-99.6212828

Tabla 2. Coordenadas de sitios de muestreo.

Los sitios seleccionados se encuentran localizados sobre una línea que va de noreste a suroeste, en una trayectoria que por los campos de viento existentes, se espera presente aire contaminado hacia los sitios de muestreo en Taxco de Alarcón, Guerrero.

En la figura 13 se muestra el fácil acceso vial a ellos.

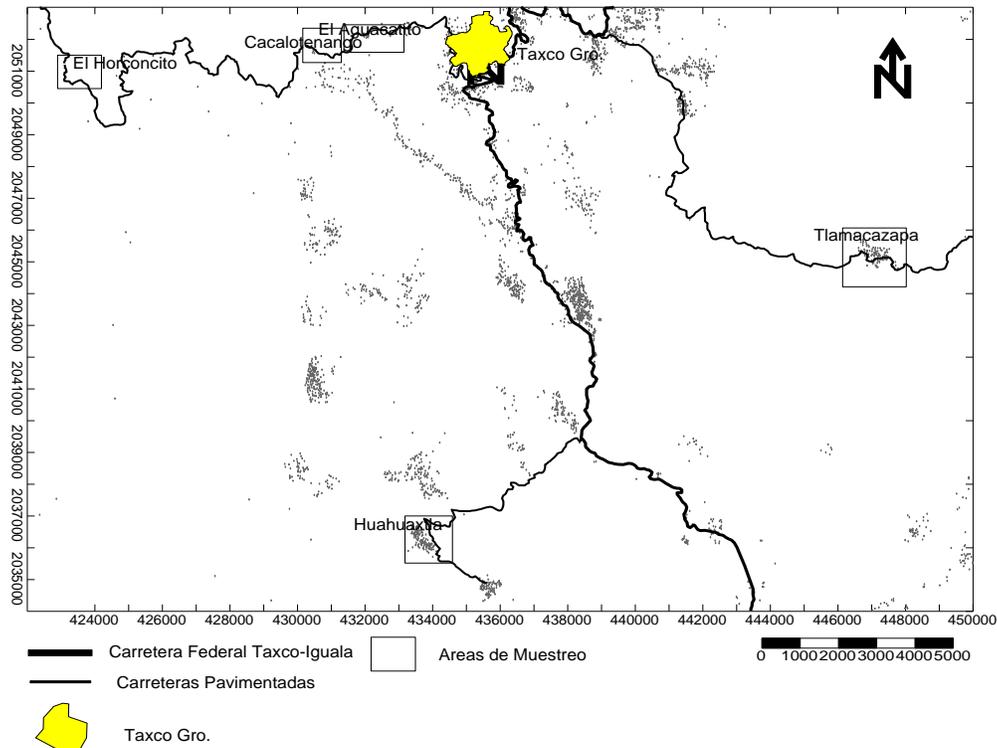


Figura 13. Mapa de los sitios de muestreo junto con sus vías de acceso.

En la figura 14 se observa el mapa climatológico de la zona de muestreo, esto con el fin de relacionar la temperatura del sitio con la disponibilidad del mercurio, ya que en teoría si el sitio es muy cálido debería haber menos Hg ya que se estaría evaporando del agua, mientras que por otro lado, si el sitio es muy frío debería encontrarse una mayor concentración de Hg por el efecto contrario.



Figura 14. Mapa climatológico de zona de muestreo.

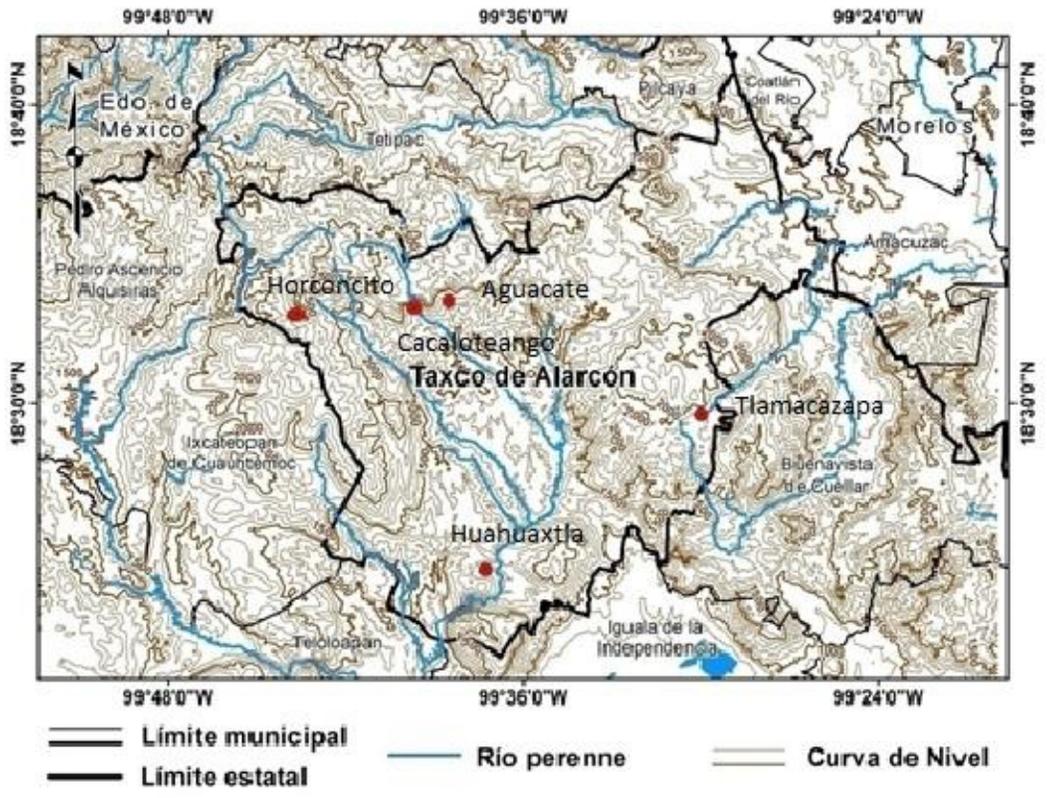


Figura 15. Mapa de los sitios de muestreo, mostrando la red de drenaje

En la figura 15 se muestran los puntos de muestreo junto con la red de drenaje de agua utilizando curvas de nivel. Estos puntos están conectados entre sí, lo cual nos permite encontrar una relación entre los cuerpos de agua y la concentración de mercurio presente en los sitios de recolección.

El área de estudio se localiza en la cuenca hidrológica del Río Balsas. Es la más importante del Estado de Guerrero. En el poblado el Horconcito existen arroyos que drenan sus aguas hacia el poniente.

El funcionamiento hidrológico de la subcuenca Taxco-Cocula, comienza en las cercanías del poblado El Horconcito, que es la zona de recarga de toda la cuenca, con altura máxima de 2 300 m.s.n.m. El Balsas predomina en esta región. Incluye 6 cuencas: 3 formadas por el propio río Balsas (río Balsas-Mezcala, río Balsas Zirandaro, río Balsas Infiernillo) y las 3 cuencas restantes formadas por los ríos Tlapaneco, Amacuzac y Cutzamala. Cabe mencionar que todos los sitios de muestreo o son pozos que son llenados por mantos acuíferos, o son puntos específicos dentro de un río. En ambos casos, para todos los sitios exceptuando a Huahuaxtla, los acuíferos que recargan los pozos corren por sitios donde hay jales mineros, mientras que el pozo localizado en Huahuaxtla lo recarga un acuífero que atraviesa una mina de mercurio directamente.

4.1.3. Técnica de muestreo

El muestreo se llevó a cabo de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana 14 (NOM 014-SSA1-1993) "Procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicas y privadas" y a la NMX-AA-003-1980 "Aguas residuales-muestreo" ya que no existe una NOM o una NMX que mencione como tomar muestras de agua para consumo humano.

Para realizar el muestreo se utilizaron botellas de polipropileno de 1L, las cuales se lavaron con agua desionizada ASTM grado Tipo II (agua destilada con una

conductividad eléctrica $< 1 \mu\text{S}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) tratadas previamente con HNO_3 3 M, esto siguiendo el procedimiento de limpieza de las botellas de acuerdo con el método descrito por la NMX-AA-051-2001. Se tomaron las muestras colocando las botellas en las respectivas fuentes naturales utilizando guantes con el objeto de evitar contaminación. Las botellas fueron llenadas hasta el tope para evitar infiltración de aire y posible proliferación de microorganismos (García Martínez, 2007).

Las botellas fueron trasladadas al laboratorio en hieleras a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente se mantuvieron en refrigeración, aproximadamente $4 \text{ }^\circ\text{C}$, hasta su posterior análisis.

4.2. Análisis químico

El análisis de mercurio total se realizó en el Laboratorio de Aerosoles Atmosféricos, del Centro de Ciencias de la Atmósfera, de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), con el equipo Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca GBC, modelo 932 AA. Este equipo se encontró acoplado a un Generador de Hidruros marca GBC, modelo HG3000.

Por otro lado, el análisis de mercurio total se realizó también en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental, de Centro de Geociencias, de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Campus Juriquilla, con el equipo Espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), marca ThermoCAP 6500 Duo View.

Cabe recalcar que el estudio realizado en el campus de Querétaro sólo fue con el fin de comparar los resultados de ambas técnicas, sin embargo, quiero hacer énfasis que la EAA-GH es la técnica que yo manejé. Para el desarrollo de esta técnica nos basamos en el método propuesto por la EPA (Lobring, 1992).

4.2.1. Reactivos utilizados

Reactivo	Marca	Lote
Estándar de Hg (1 000 mg/L)	High Purity	1207328
Ácido clorhídrico (HCl)	Meyer	C1011592
Borohidruro de sodio (NaBH ₄)	Sigma	671H34S2
Ácido nítrico (HNO ₃)	Meyer	C0812338
Hidróxido de sodio (NaOH)	ISO	B886298
Permanganato de potasio (KMnO ₄)	JTBaker	N28C62
Clorhidrato de hidroxilamina (NH ₂ OH·HCl)	Meyer	F0709301

Tabla 3. Datos de los reactivos utilizados durante este trabajo de investigación.

El estándar de Hg es certificado y trazable a NIST (National Institute of Standard and Technology, NIST).

4.2.2. Preparación de los reactivos

Preparación del borohidruro de sodio

- ✓ En un matraz aforado de 500mL se colocan 2.5 g de hidróxido de sodio disueltos en 250 mL de agua desionizada.
- ✓ Se agregan 3 g de borohidruro de sodio (NaBH₄) grado reactivo de laboratorio.
- ✓ La disolución se afora con agua desionizada y se homogeiniza.

Preparación de la muestra para análisis de mercurio

- ✓ Para el análisis de mercurio se toman alícuotas de 25 mL de cada muestra y se colocan en un matraz aforado de 50 mL.
- ✓ Se agregan 15 mL de una disolución de Hg de 10 µg/L.

- ✓ Se adicionan 3 mL de HNO₃ conc y 2.5 mL de KMnO₄ 5 %
- ✓ Posteriormente se adiciona aproximadamente 1 mL de hidroxilamina al 10 % (NH₂OH·HCl).
- ✓ Se afora la disolución con agua desionizada y se homogeniza para el análisis.

Preparación de Estándares

1. Tomar 1 mL de una disolución estándar de mercurio de 1 000 ppm (mg/L) y colocarlos en un matraz aforado de 100 mL para su posterior aforo con agua desionizada.
2. Se toma 1 mL de la disolución anterior y se coloca en un matraz aforado de 100 mL para su posterior aforo con agua desionizada, obteniendo una concentración de 100 µg/L.
3. Se toman alícuotas de la disolución anterior de 1, 2, 3, 4, 5 y 6 mL, y se colocan en matraces aforados de 50 mL con el fin de obtener concentraciones finales de 2, 4, 6, 8, 10 y 12 µg/L de Hg, a cada matraz se le adicionan 3 mL de HNO₃ conc, 2.5 mL de KMnO₄ 5% y aproximadamente 1 mL de Hidroxilamina al 10 % (NH₂OH·HCl).
4. El blanco de la curva se prepara de la misma forma que las disoluciones anteriores, sólo que sin el estándar de mercurio.
5. Por último se afora con agua desionizada a 50 mL.

CAPÍTULO V

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Con el propósito de facilitar el manejo de resultados para cada uno de los sitios se asignó una clave de identificación como se observa en la tabla 4.

Muestra	Clave
El Aguacate	A
Cacalotenango	C
El Horconcito Bajo	Hb
El Horconcito Alto	Ha
Tlamacazapa Bajo	Tb
Tlamacazapa Alto	Ta
Huahuaxtla	H

Tabla 4. Sitios de muestreo y su clave correspondiente.

La verificación de la calidad de los resultados emitidos por el método es una práctica necesaria en el análisis químico. Se debe contar con un sistema de calidad de acuerdo con la NMX-EC-17025-IMNC la cual establece los requisitos generales para la competencia de los laboratorios de investigación, así como también los lineamientos establecidos por la EURACHEM. Por otro lado, para garantizar la validez de los resultados se evaluaron los siguientes parámetros de validación:

- Validación del Método
 - o 1.- Intervalo lineal
 - o 2.- Límite de detección y cuantificación
 - o 3.- Intervalo de trabajo.
 - o 4.- Sensibilidad
 - o 5.- Porcentaje de recobro
 - o 6.- Reproducibilidad

- 7.- Repetibilidad

5.1. Validación del método

El proceso de validación es el procedimiento de verificación analítica del método y de los resultados de acuerdo con la NMX-EC-17025-IMNC. Contar con un sistema de gestión de calidad con técnicas y/o procedimientos que garanticen la confiabilidad de los resultados para las investigaciones y/o servicios y avalen la competitividad del laboratorio a nivel nacional e internacional, es importante que sea realizado en todo laboratorio de análisis químico, cualquiera que sea su tipo.

Intervalo Lineal

Para evaluar la linealidad del método se utilizó una disolución estándar de Hg (1 000 ppm) trazable a NIST, con la cual se determinaron 10 curvas de calibración para saber hasta qué punto las curvas pierden linealidad. Los parámetros de calidad fueron estimados a partir de las curvas de calibración en donde el equipo registra para el blanco una concentración y una absorbancia de 0 para ambos.

Muestra	Concentración de Hg ($\mu\text{g/L}$)	Desviación estándar (%)	Absorbancia
Blanco	0	0	0
Estándar 1	1	17.39	0.0181
Estándar 2	2	6.24	0.0200
Estándar 3	5	2.03	0.0553
Estándar 4	8	4.63	0.0813
Estándar 5	10	1.72	0.1037
Estándar 6	15	0.48	0.1665
Estándar 7	20	2.45	0.2071

Tabla 5. Curva de calibración 1

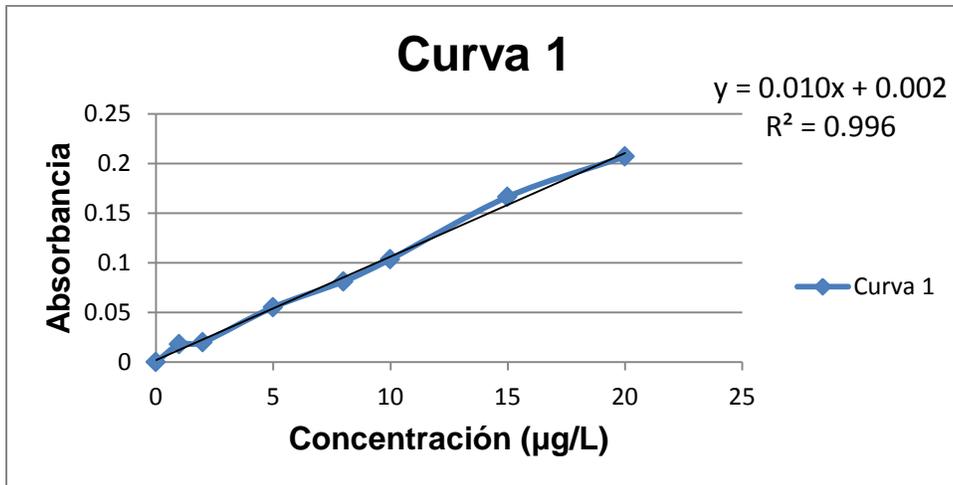


Figura 16. Curva de calibración obtenida con los datos de la tabla 5.

Muestra	Concentración de Hg (µg/L)	Desviación estándar (%)	Absorbancia
Blanco	0	0	0
Estándar 1	1	9.28	0.0146
Estándar 2	2	9.66	0.0266
Estándar 3	5	5.00	0.0803
Estándar 4	8	1.97	0.1195
Estándar 5	10	1.04	0.1492
Estándar 6	15	1.30	0.2215
Estándar 7	20	0.66	0.2851

Tabla 6. Curva de calibración 2.

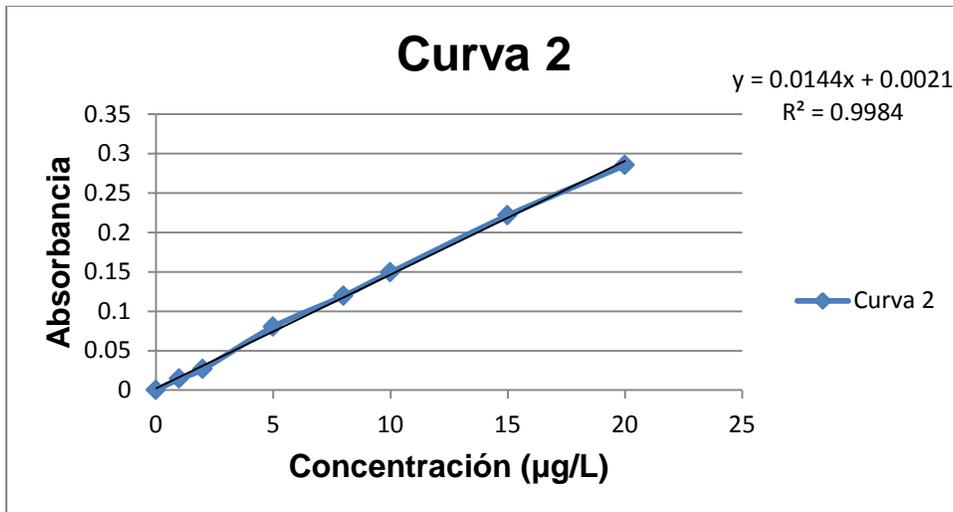


Figura 17. Curva de calibración obtenida con los datos de la tabla 6.

Muestra	Concentración de Hg (µg/L)	Desviación estándar (%)	Absorbancia
Blanco	0	0	0
Estándar 1	1	10.28	0.0166
Estándar 2	2	5.12	0.0222
Estándar 3	5	3.67	0.0708
Estándar 4	8	2.10	0.1051
Estándar 5	10	2.90	0.136
Estándar 6	15	1.66	0.2107
Estándar 7	20	1.90	0.2692

Tabla 7. Curva de calibración 3.

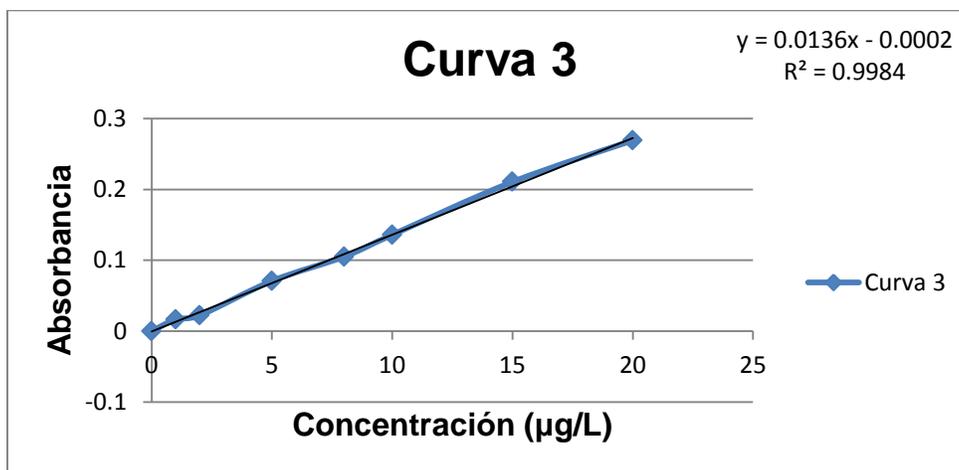


Figura 18 Curva de calibración obtenida con los datos de la tabla 7.

Muestra	Concentración de Hg (µg/L)	Desviación estándar (%)	Absorbancia
Blanco	0	0	0
Estándar 1	1	HIGH ¹	0.007
Estándar 2	2	HIGH	0.0156
Estándar 3	5	3.61	0.0461
Estándar 4	8	5.57	0.0684
Estándar 5	10	2.61	0.0934
Estándar 6	15	3.66	0.1442
Estándar 7	20	0.94	0.2003

Tabla 8. Curva de calibración 4.

¹ High. Desviación estándar mayor o igual a 20%

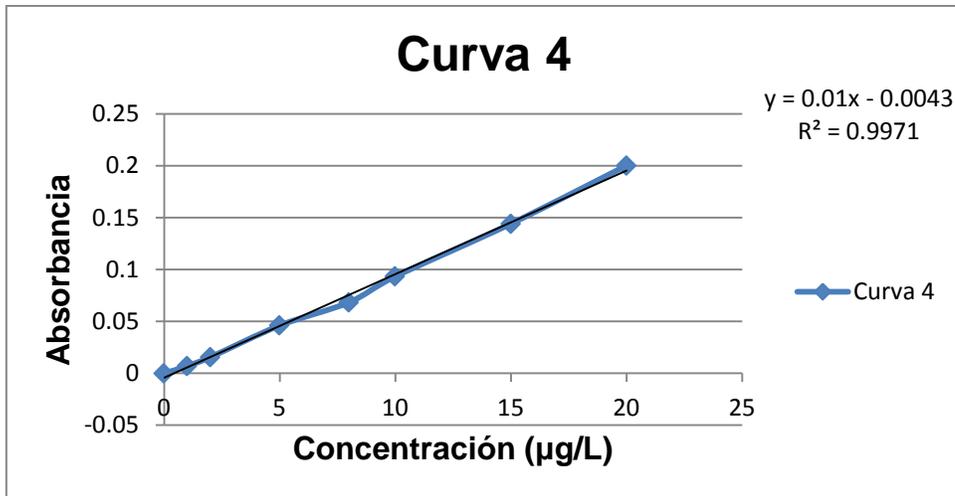


Figura 19. Curva de calibración obtenida con los datos de la tabla 8.

Muestra	Concentración de Hg (µg/L)	Desviación estándar (%)	Absorbancia
Blanco	0	0	0
Estándar 1	1	HIGH	0.0108
Estándar 2	2	14.45	0.0135
Estándar 3	5	7.04	0.0466
Estándar 4	8	5.58	0.0735
Estándar 5	10	3.76	0.0921
Estándar 6	15	1.27	0.1423
Estándar 7	20	0.90	0.1743

Tabla 9. Curva de calibración 5.

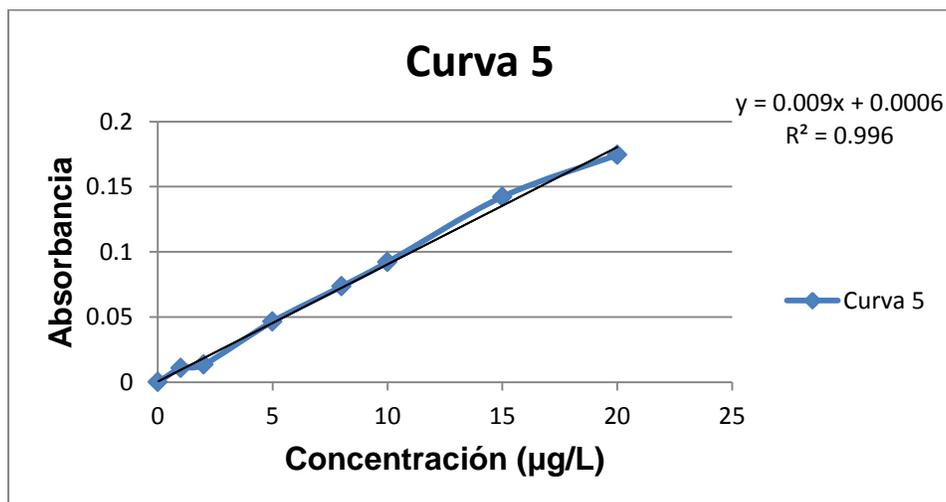


Figura 20. Curva de calibración obtenida con los datos de la tabla 9.

Muestra	Concentración de Hg (µg/L)	Desviación estándar (%)	Absorbancia
Blanco	0	0	0
Estándar 1	1	7.80	0.0078
Estándar 2	2	3.08	0.0149
Estándar 3	5	1.54	0.0503
Estándar 4	8	0.99	0.0708
Estándar 5	10	1.43	0.0914
Estándar 6	15	2.98	0.1432
Estándar 7	20	1.28	0.177

Tabla 10. Curva de calibración 6.

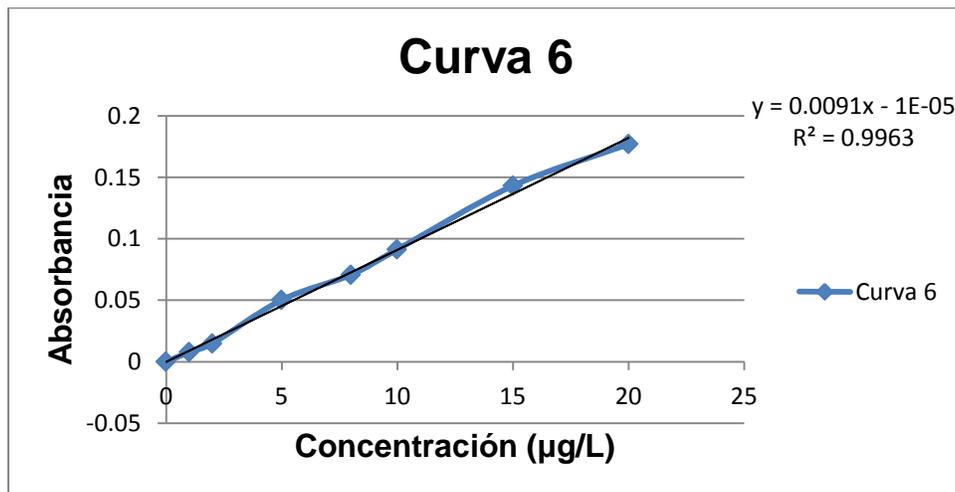


Figura 21. Curva de calibración obtenida con los datos de la tabla 10.

Muestra	Concentración de Hg (µg/L)	Desviación estándar (%)	Absorbancia
Blanco	0	0	0
Estándar 1	1	15.82	0.0149
Estándar 2	2	2.12	0.019
Estándar 3	5	11.25	0.0532
Estándar 4	8	2.98	0.0789
Estándar 5	10	4.78	0.1006
Estándar 6	15	2.05	0.1577
Estándar 7	20	0.97	0.2079

.Tabla 11. Curva de calibración 7.

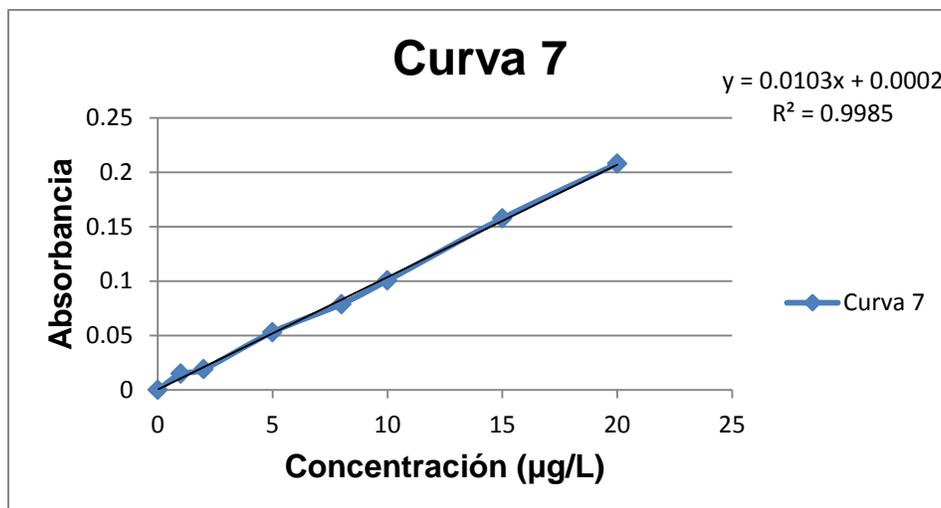


Figura 22. Curva de calibración obtenida con los datos de la tabla 11.

Muestra	Concentración de Hg (µg/L)	Desviación estándar (%)	Absorbancia
Blanco	0	0	0
Estándar 1	1	1.83	0.0138
Estándar 2	2	10.55	0.0225
Estándar 3	5	4.16	0.0603
Estándar 4	8	0.92	0.0825
Estándar 5	10	0.80	0.1023
Estándar 6	15	2.19	0.1675
Estándar 7	20	1.79	0.212

Tabla 12. Curva de calibración 8.

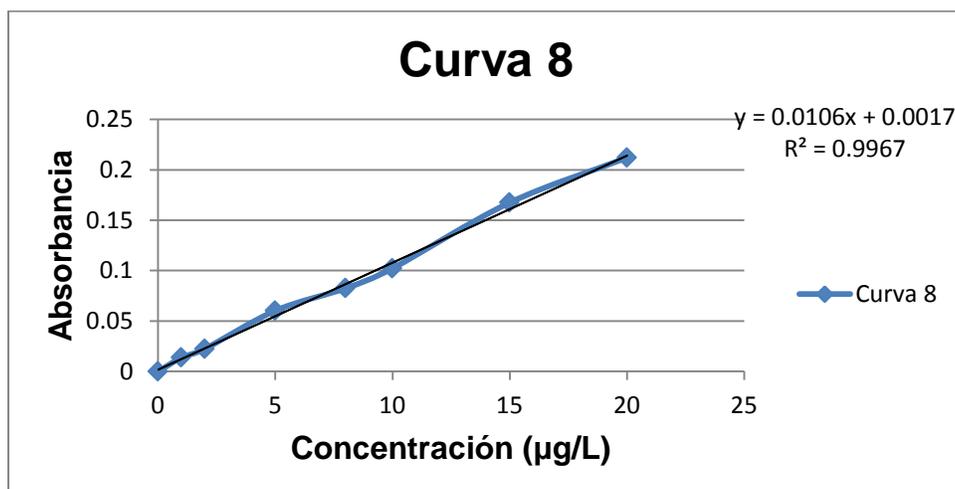


Figura 23. Curva de calibración obtenida con los datos de la tabla 12.

Muestra	Concentración de Hg (µg/L)	Desviación estándar (%)	Absorbancia
Blanco	0	0	0
Estándar 1	1	2.27	0.0142
Estándar 2	2	3.02	0.0221
Estándar 3	5	5.35	0.0595
Estándar 4	8	1.36	0.0852
Estándar 5	10	3.16	0.1052
Estándar 6	15	1.09	0.1646
Estándar 7	20	1.48	0.2208

Tabla 13. Curva de calibración 9.

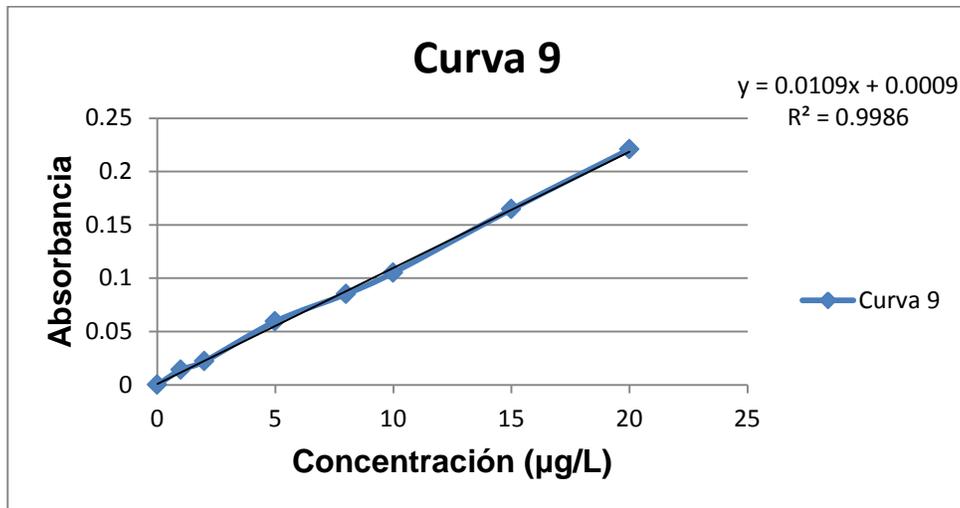


Figura 24. Curva de calibración obtenida con los datos de la tabla 13.

Muestra	Concentración de Hg (µg/L)	Desviación estándar (%)	Absorbancia
Blanco	0	0	0
Estándar 1	1	8.30	0.0109
Estándar 2	2	7.79	0.0192
Estándar 3	5	2.89	0.0609
Estándar 4	8	1.21	0.0844
Estándar 5	10	0.64	0.102
Estándar 6	15	1.68	0.1656
Estándar 7	20	2.00	0.2067

Tabla 14. Curva de calibración 10.

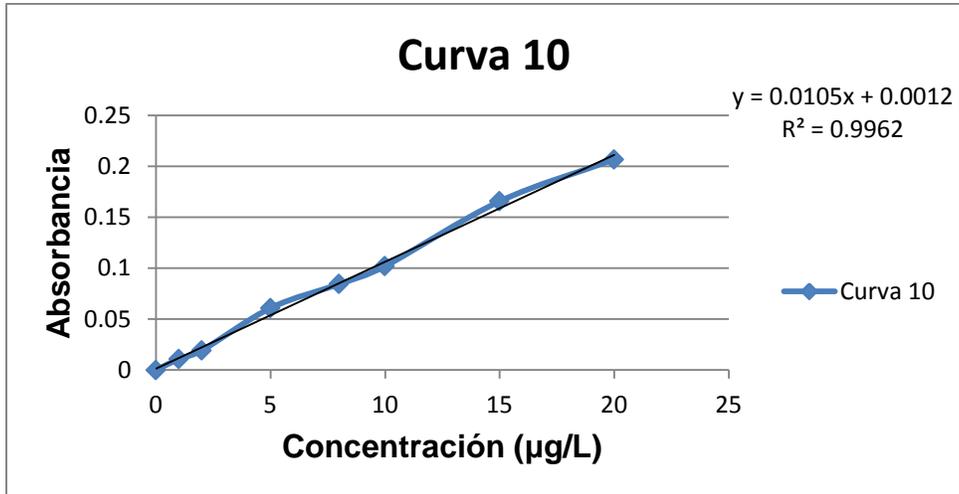


Figura 25. Curva de calibración obtenida con los datos de la tabla 14.

A dichas curvas de calibración se les aplicó un análisis de residuales los cuales se muestran a continuación (Figura 26-35) para así poder comprobar que el modelo lineal se ajusta bien para todas ellas.

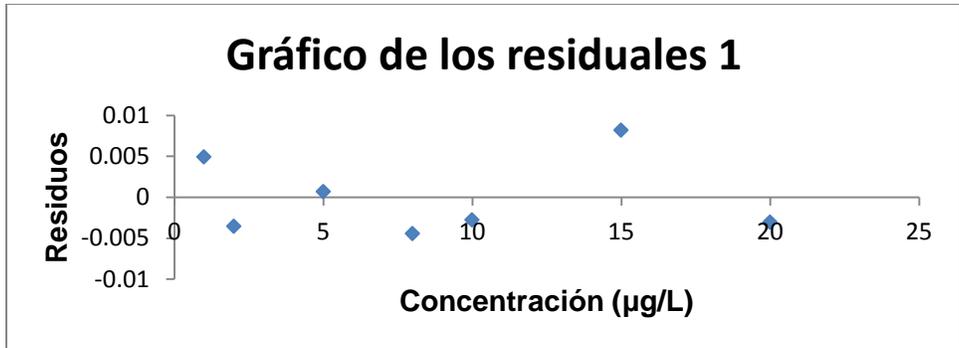


Figura 26. Gráfica de residuales de la curva de calibración 1.

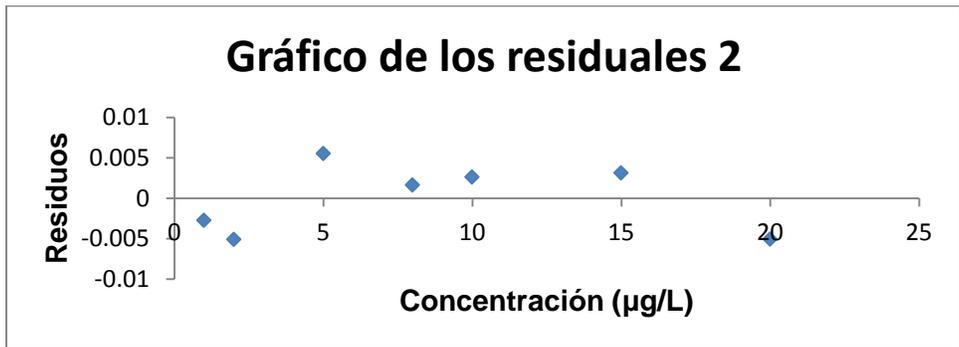


Figura 27. Gráfica de residuales de la curva de calibración 2.

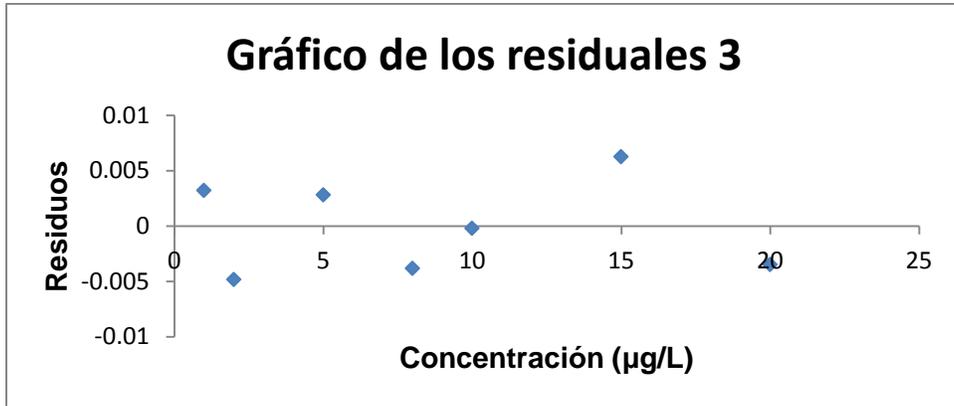


Figura 28. Gráfica de residuales de la curva de calibración 3.

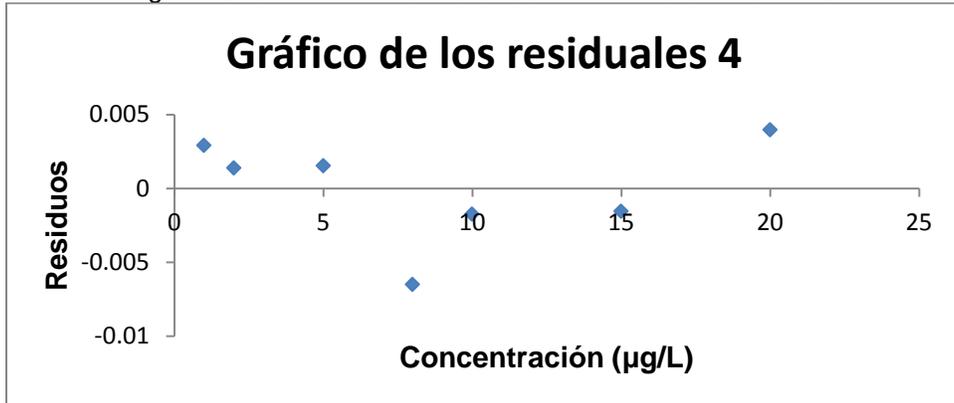


Figura 29. Gráfica de residuales de la curva de calibración 4.

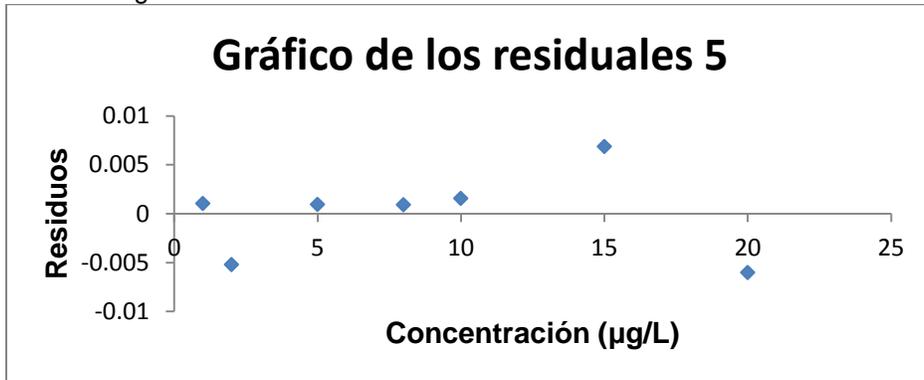


Figura 30. Gráfica de residuales de la curva de calibración 5.

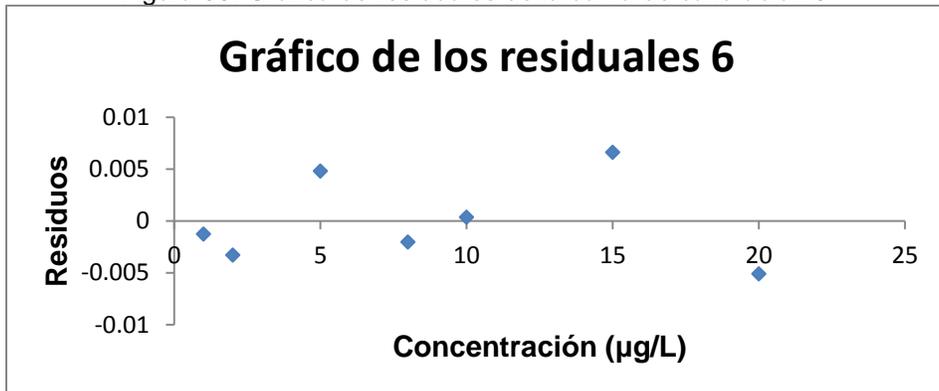


Figura 31. Gráfica de residuales de la curva de calibración 6.

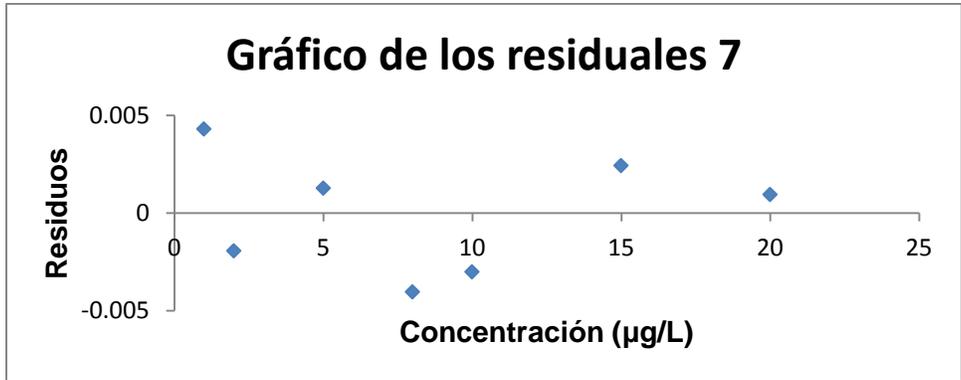


Figura 32. Gráfica de residuales de la curva de calibración 7.

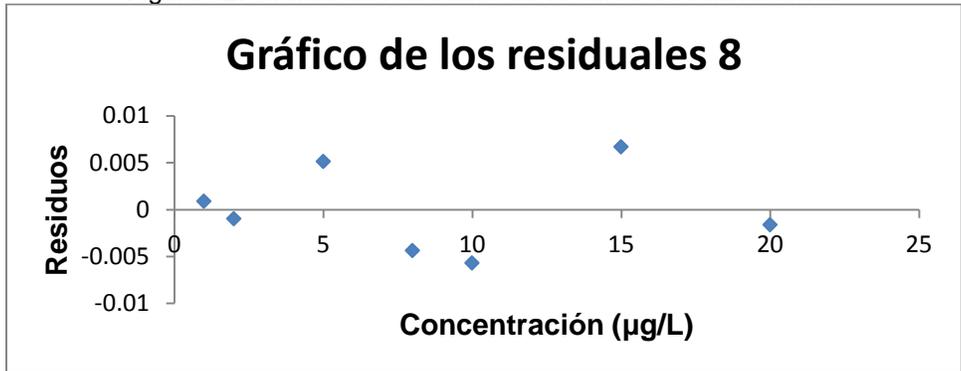


Figura 33. Gráfica de residuales de la curva de calibración 8.

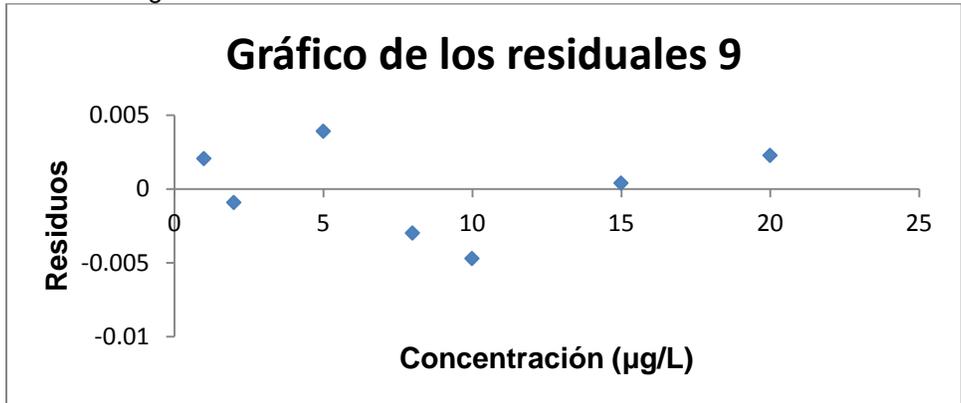


Figura 34. Gráfica de residuales de la curva de calibración 9.

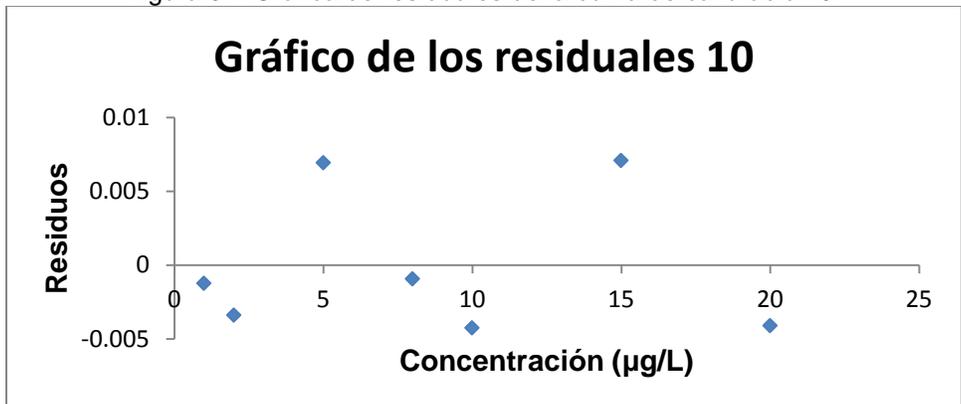


Figura 35. Gráfica de residuales de la curva de calibración 10.

Los gráficos de residuales (Figura 26-35) muestran comportamiento completamente aleatorio basándonos en que los residuales parecen no ser parte de alguna otra función matemática, es decir no siguen otro comportamiento ordenado, lo que demuestra que las curvas de absorbancia vs. concentración son lineales en el intervalo estudiado de concentraciones que es de 1 a 20 $\mu\text{g/L}$. En los gráficos de residuales para las curvas de calibración 1, 3, 5, 6, 8 y 10 (Figura 26, 28, 30, 31, 33 y 35) la absorbancia obtenida para la concentración de 15 $\mu\text{g/L}$ parece ser un dato atípico ya que muestra un residual muy alto comparado con los demás valores.

En el gráfico de residuales para la curva de calibración 2 (Figura 27) es la que presenta una desviación estándar más homogénea para todos los puntos dentro de la curva. Por otro lado, al haber 4 puntos juntos del mismo lado podría pensarse que el modelo lineal no se ajusta para dicha curva, sin embargo, el punto siguiente a ellos está del otro lado de la línea, por lo tanto se puede llegar a considerar aleatoriedad debido a que los residuales tienen un parecido error aleatorio.

Una vez analizadas estas 10 diferentes curvas se calculó el promedio de las absorbancias obtenidas para cada una de las concentraciones así como también se obtuvo una nueva desviación estándar de las absorbancias, para obtener una sola curva de calibración (Figura 36).

Muestra	Concentración de Hg ($\mu\text{g/L}$)	Desviación estándar (%)	Absorbancia
Blanco	0	0	0
Estándar 1	1	0.3455	0.0129
Estándar 2	2	0.3826	0.0196
Estándar 3	5	1.0184	0.0583
Estándar 4	8	1.5037	0.0850
Estándar 5	10	1.8360	0.1076
Estándar 6	15	2.5791	0.1684
Estándar 7	20	3.3737	0.2160

Tabla 15. Curva de calibración promedio.

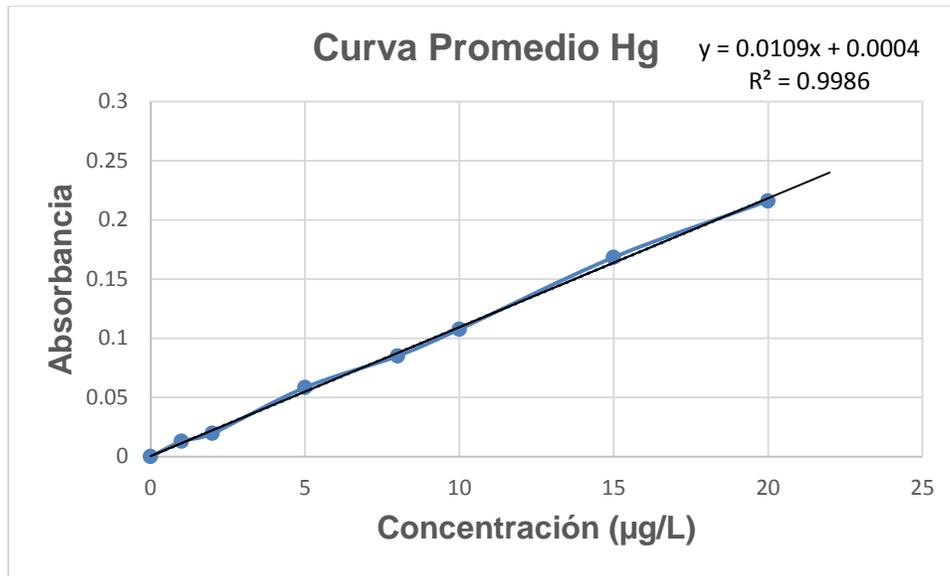


Figura 36. Curva de calibración obtenida con los datos de la tabla 15.

Esta curva de calibración es aceptable ya que tiene un coeficiente de correlación (R^2) de 0.9986, lo cual habla de una buena linealidad aunque también se le hace un análisis de residuales, en dicha curva de residuales (Figura 37) se puede observar un comportamiento aleatorio lo que corrobora el hecho de que la curva de calibración promedio se ajusta al modelo lineal.

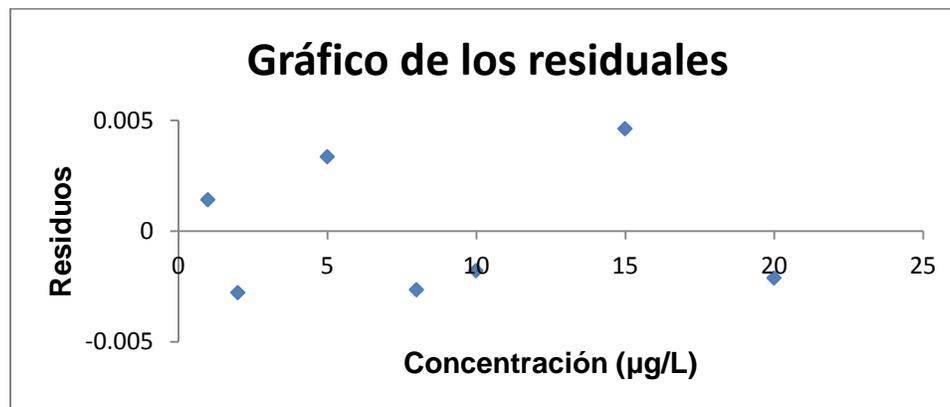


Figura 37. Gráfica de residuales de la curva de calibración promedio.

En el gráfico de residuales para la curva de calibración promedio (Figura 37) se observa que con una concentración de 15 µg/L se presenta un residual muy alto comparando con los ya obtenidos, por lo tanto, podría pensarse que se presentan

residuales altos a absorbancias altas, sin embargo, con una concentración de 20 µg/L se tiene un residual más chico. Llegaría a la conclusión de que al estándar de 15 µg/L tiene un error sistemático cuando se prepara.

Se concluye que el método es lineal para concentraciones de 0 a 20 µg/L.

Límite de Detección y Cuantificación

Ambos parámetros son calculados a partir de las mediciones de absorbancia en los blancos. Para evaluar dichos parámetros se evaluó la absorbancia presentada en 10 blancos independientes.

	Absorbancia del blanco
Curva 1	0.0209
Curva 2	0.0195
Curva 3	0.0180
Curva 4	0.0201
Curva 5	0.0214
Curva 6	0.0200
Curva 7	0.0163
Curva 8	0.0163
Curva 9	0.0195
Curva 10	0.0200
Absorbancia Promedio	0.0192
Desviación estándar	0.0017

Tabla 16. Valores de Absorbancias detectadas para los distintos blancos utilizados en las diferentes curvas de calibración.

Siendo el promedio de las mismas, $Abs = 0.0192$ y su desviación estándar 0.0017 .

Así se obtiene que:

- Límite de detección:

$$LD = Abs + 3 \sigma = 0.0192 + 0.0051$$

$$LD = 0.0243$$

- Límite de cuantificación:

$$LC = Abs + 10 \sigma = 0.0192 + 0.017$$

$$LC = 0.0362$$

A dichos datos se les hace un cambio de variable para poder reportar estos parámetros en términos de concentraciones utilizando la ecuación obtenida con la regresión lineal.

$$A = 0.0109 (C) + 0.0004$$

Donde A= Absorbancia y C=Concentración ($\mu\text{g/L}$)

Se despeja la concentración y se obtiene que

$$C = \frac{A - 0.0004}{0.0109}$$

En esta última ecuación se sustituye absorbancia por los valores obtenidos anteriormente (página 56) dando como resultado

$$LD = 2.1927 \mu\text{g/L}$$

$$LC = 3.2844 \mu\text{g/L}$$

Intervalo de trabajo

El intervalo de trabajo se entiende como el conjunto de valores del mensurando para los cuales se pretende que el error de un instrumento de medición caiga dentro de límites especificados. Se eligió tomar el intervalo de 2 a 12 $\mu\text{g/L}$ para la realización de los análisis químicos, ya que en la mitad de la curva de calibración se observa un menor error aleatorio en las gráficas de residuales.

Sensibilidad Analítica

La sensibilidad se entiende como el cambio en la respuesta del instrumento que corresponde a un cambio en la concentración del analito, por lo tanto ésta es la pendiente de la curva promedio obtenida.

Para evaluar este parámetro primero se realizaron 10 curvas de calibración mostradas anteriormente (Figura 16-25). Una vez analizadas estas 10 diferentes curvas se calculó el promedio de las absorbancias obtenidas para cada una de las

concentraciones así como también se obtuvo una nueva desviación estándar de las absorbancias, para obtener una sola curva de calibración (Figura 36).

De la ecuación de la curva de regresión obtenida en la figura 36 se puede obtener la intercepción y la pendiente. Los errores típicos se obtienen del análisis estadístico.

	Coeficiente	Error Típico
Intercepción	0.0005	0.0022
Pendiente	0.0109	0.0002

Tabla 17. Datos estadísticos relevantes.

Con lo cual se sabe que la sensibilidad es 0.0109. Para evaluar el intervalo de confianza se utiliza la distribución de t-Student para 95 % de confianza con n=10, siguiendo la siguiente ecuación:

$$t_9 * \frac{\text{error típico}}{\sqrt{10}}$$

Donde:

$$T_9 = 54.64$$

$$\text{Error típico} = 0.0002$$

Por consiguiente la sensibilidad es:

$$\text{Sensibilidad} = (0.0109 \pm 0.0035)L/\mu g$$

Porcentaje de recobro

El recobro se entiende como la fracción de analito adicionada a una muestra de prueba (muestra fortificada o adicionada) previa al análisis que es determinada efectivamente por el método. Para evaluar este parámetro se realizaron 10 muestras con una concentración de 0.5 µg/L, las cuales fueron posteriormente analizadas.

Con lo que se obtiene que la regresión lineal obtenida para la curva de calibración promedio es:

$$Abs = mC + b$$

Donde Abs= Absorbancia, C= concentración, m= pendiente y b= ordenada al origen

$$Abs = 0.0109C + 0.0004$$

Para calcular cada concentración se utiliza la siguiente relación:

$$C = \frac{Abs_{medida} - 0.0004}{0.0109}$$

De esta manera se obtiene la concentración de la muestra y de la muestra fortificada. Para la evaluación del factor de recobro se sigue la siguiente relación:

$$\%R = \frac{C_F - C_U}{C_A} * 100$$

Donde:

C_F es la concentración determinada en la muestra fortificada.

C_U es la concentración determinada en la muestra sin fortificar. Donde $C_U=0 \mu\text{g/L}$.

C_A es la concentración de la fortificación. Donde $C_A=0.5 \mu\text{g/L}$

Medición	Absorbancia Promedio	Concentración promedio determinada ($\mu\text{g/L}$)	%Recobro
1	0.0057	0.4862	97.2477
2	0.0060	0.5107	102.1407
3	0.0066	0.5642	112.8440
4	0.0060	0.5138	102.7523
5	0.0053	0.4495	89.9083
6	0.0057	0.4885	97.7064
7	0.0053	0.4509	90.1704
8	0.0063	0.5413	108.2569
9	0.0056	0.4758	95.1507
10	0.0052	0.4396	87.9205
%Recobro Promedio			98.4098

Tabla 18. Valores de porcentaje de recobro calculados utilizando las fórmulas anteriormente mencionadas.

Por lo tanto se concluye que el porcentaje de recobro obtenido es de 98.4098%, esto ya que es el valor promedio de los porcentajes de recobro obtenidos para las 10 muestras, lo cual es muy bueno ya que se trata de determinar el valor verdadero de la muestra, y al trabajarse con concentraciones del orden de $\mu\text{g/L}$ puede perderse el analito de estudio fácilmente durante el proceso de análisis además de que el Hg es un elemento difícil de manipular debido a su volatilidad.

Reproducibilidad

La reproducibilidad es la proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando realizadas bajo las mismas condiciones de medición. Para evaluar este parámetro se analizó la misma muestra, con una concentración de 0.5 µg/L 10 veces el mismo día, dando como desviación estándar de reproducibilidad:

$\sigma_R = 0.0408 \text{ µg/L}$, por lo tanto, en porcentaje la reproducibilidad es del 4.08 %.

Repetibilidad

La precisión en condiciones de repetibilidad son las condiciones según las cuales los resultados independientes de una prueba se obtienen cambiando una de las variables de la operación, en esta tesis se evaluó cuantificando la concentración de la misma muestra, en el mismo equipo, con el mismo analista pero variando el día de operación. Dando como desviación estándar de repetibilidad:

$\sigma_r = 0.0017 \text{ µg/L}$, por lo tanto, en porcentaje la repetibilidad es del 0.17 %.

5.2. Análisis de las muestras

5.2.1. Parámetros fisicoquímicos

Se realizó la medición de los parámetros fisicoquímicos, temperatura y pH *in situ*, de las muestras de agua para consumo humano obtenidas, como se observa en la tabla 19. De acuerdo con los resultados obtenidos se puede observar que la primera muestra Tb presenta el valor máximo de conductividad, el cual sale de intervalo del equipo utilizado para medir la conductividad, así como también tiene el valor de pH más básico indicando la presencia de estratos minerales solubles en agua que liberan iones metálicos capaces de transportar electrones, suponemos que entre ellos se encuentra el ion mercurio (Hg^{2+}).

Parámetros Fisicoquímicos				
Clave	Temperatura (°C)	pH	Conductividad (µS)	Etiqueta
A	22.4	6.80	167.56	1
	20.9	7.00	134.4	2
	19.0	5.70	138.76	3
C	15.7	6.25	13.5	4
	22.6	7.50	25.64	5
	10.5	5.20	36.82	6
Hb	16.3	7.00	53.86	7
	13.6	7.70	42.16	8
Ha	15.4	7.40	134.36	9
	14.1	6.80	111.46	10
Tb	19.5	9.46	Fuera de rango	11
	20.1	6.10	645.2	12
Ta	20.0	7.32	544.4	13
	19.7	7.40	851.4	14
H	21.0	7.00	587.4	15
	23.1	6.10	564.2	16

Tabla 19. Parámetros fisicoquímicos reportados durante cada campaña de muestreo.

Se hace la gráfica de pH (Figura 38) obtenidos en las muestras para ver cuales están por encima o por debajo de los niveles permisibles por la norma (NOM-127-SSA1) la cual permite un intervalo de 6.5 a 8.5.

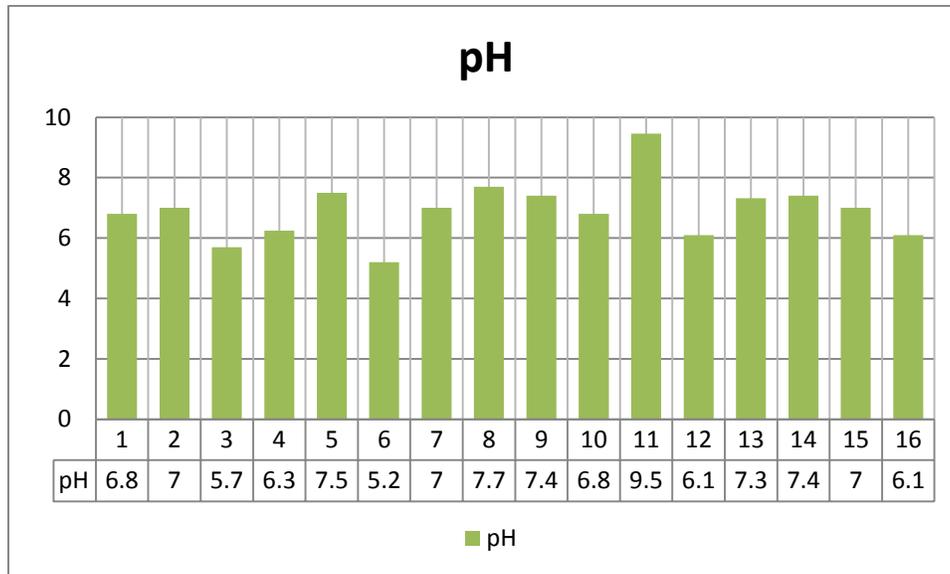


Figura 38. Gráfica de pH

Se observa en la figura 38 que las muestras 3, 4, 6, 11, 12 y 16 que corresponden a Aguacate, Cacalotenango, Tlamacazapa bajo y Huahuaxtla no están dentro de los niveles de pH permitidos por la NOM-127-SSA1, obteniéndose el valor de pH más básico (9.5) para la muestra 11 y el valor de pH más ácido (5.2) para la muestra 6.

5.2.2. Curva de calibración

Para el análisis de muestras se prepararon una curva de calibración basándonos en los parámetros de aseguramiento de la calidad, la curva de calibración fue preparada el mismo día que se analizaron las muestras utilizando un estándar trazable a NIST (National Institute of Standards and Thechnology).

Concentración de estándar de Hg ($\mu\text{g/L}$)	% Desviación estándar de las réplicas	Absorbancia promedio
0	0.08	0
2	0.18	0.0196
4	0.90	0.0388
6	0.52	0.0619
8	0.31	0.0864
10	0.42	0.1095

Tabla 20. Tabla de resultados obtenidos por el equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica acoplado a un Generador de Hidruros.

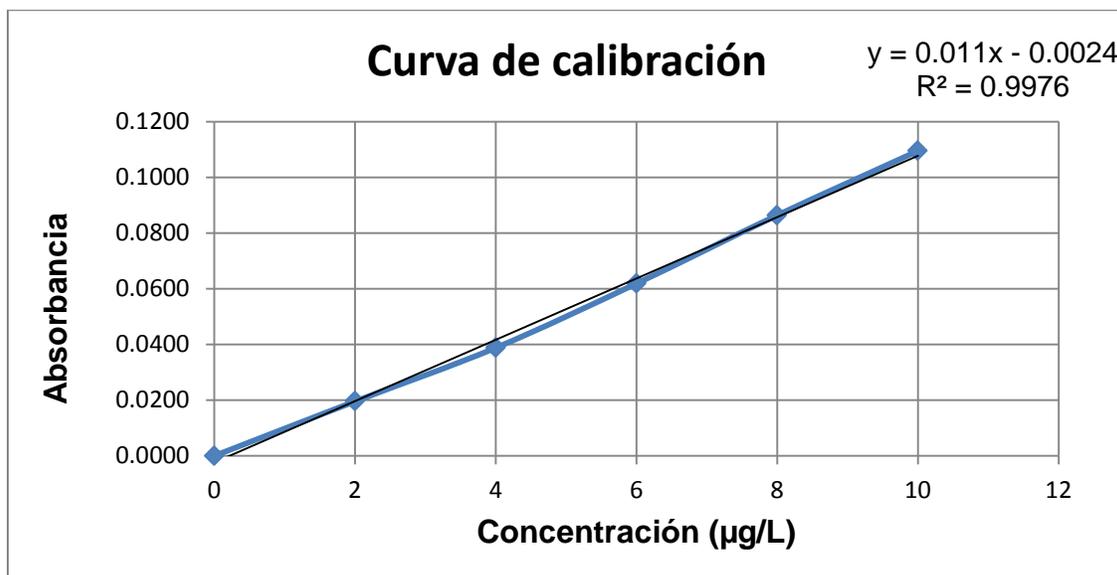


Figura 21. Curva de calibración obtenida con los datos en la tabla 20

5.2.3. Resultados obtenidos mediante EAA-GH

En la tabla 22 se muestran los resultados obtenidos en el equipo espectrofotómetro de absorción atómica acoplado a un generador de hidruros, debido a que se utilizó el método de estándar interno con la finalidad que los resultados estuvieran lo más próximo a la mitad de la curva de calibración y más importante, que los resultados no estuvieran por debajo del límite de cuantificación, se utilizó la siguiente ecuación para obtener la concentración real de la muestra deducida del procedimiento seguido.

$$C_T = \frac{C(\mu g/L) (0.05 L) - 0.15 \mu g}{0.025 L}$$

Donde;

C_T = Concentración total de Hg en la muestra

C = Concentración total de Hg en la muestra tratada

0.05 L es el volumen en el que está la muestra cuando es analizada

0.15 µg es la masa de Hg añadida por el método de estándar interno

0.025 L es la alícuota tomada en un principio de la muestra real

SITIO DE MUESTREO	Número de muestra	CONCENTRACIÓN TOTAL (µg/L)	DESV. ESTÁNDAR
A	1	4.2416	0.0011
	2	2.5963	0.0013
	3	2.0325	0.0009
C	1	1.5530	0.0005
	2	2.1590	0.0017
	3	2.3431	0.0013
Hb	1	3.2866	0.0013
	2	2.6308	0.0013
Ha	1	1.8509	0.0019
	2	1.9941	0.0011
Tb	1	2.4083	0.0019
	2	2.5886	0.0010
Ta	1	2.0823	0.0025
	2	3.3556	0.0017
H	1	2.2818	0.0004
	2	2.2012	0.0013

Tabla 22. Concentraciones de Hg obtenidos mediante EAA-GH obtenidos aplicando promedio y desviación estándar.

5.2.4. Resultados obtenidos mediante la técnica de ICP-OES.

Como se mencionó en la metodología, este análisis no fue realizado por mí. La finalidad de mostrar estos resultados es para comparar los resultados obtenidos por ambas técnicas. De estas muestras yo tengo un único resultado por lo tanto sólo aplicaré un promedio a las concentraciones y mostraré la desviación estándar de éstas.

	NÚMERO DE MUESTRA	CONCENTRACIÓN DE Hg (µg/L)
A	1	3.2860
	2	3.1050
	3	2.0760
C	1	1.8720
	2	2.7620
	3	2.2570
Hb	1	1.5590
	2	3.1930
Ha	1	2.2470
	2	3.7840
Tb	1	2.1610

	2	2.7610
Ta	1	2.2690
	2	4.5030
H	1	2.7910
	2	2.7200

Tabla 23. Concentraciones de Hg obtenidas mediante la técnica de ICP-OES.

5.2.5. Comparación entre ambas técnicas.

Sitio de muestreo	Concentración (µg/L) (EAA-GH)	Concentración (µg/L) (ICP-OES)
A	2.9568	2.8223
C	2.0184	2.297
Hb	2.9587	2.376
Ha	1.9225	3.0155
Tb	2.4984	2.461
Ta	2.719	3.386
H	2.2415	2.7555

Tabla 24. Concentraciones de Hg obtenidas mediante ambas técnicas.

5.3. Análisis de resultados

A todos los datos se les aplicará un análisis estadístico simple, sólo se compararán las medias de las muestras analizadas. Esto con el fin de saber si la técnica no afecta en la medición de concentraciones de Hg, es decir, si los resultados no son estadísticamente significativos, así como también, comparar los resultados obtenidos por EAA-GH y estimar si hay variación de resultados debida al sitio. Este método de comparación de las medias de dos muestras es otra forma por la que los resultados de una muestra, obtenidos por un método analítico nuevo pueden compararse con una segunda muestra.

5.3.1. Análisis de resultados obtenidos mediante EAA-GH

Comenzaremos analizando los datos para la zona de EL Aguacate (A), ya que podemos ver que hay un dato que al parecer no coincide ya que se obtuvo lo doble de la concentración resultante para los siguientes 2 muestreos. Compararé 2 de las medias para comprobar que el tiempo de muestreo no influye en los resultados obtenidos para el mismo sitio.

Muestra	Número de muestra	Concentración (µg/L)	Desviación estándar
A	1	4.2416	0.0011
	2	2.5963	0.0013
	3	2.0325	0.0009

Tabla 25. Tabla de concentraciones de Hg para las muestras obtenidas en el Aguacate para las diferentes fechas de muestreo.

Se aplicó una prueba de criterio Ks para rechazar resultados anómalos. Al hacer los cálculos estadísticos, podemos ver que para este sitio, los datos obtenidos para las muestras 2 y 3 si se relacionan mientras que los resultados obtenidos para la muestra 1 y cualquiera de las otras dos difieren de forma significativa, por tanto se rechazará este valor. Posteriormente se hace una prueba t de student a dos lados, con un 95 % de confianza, donde 2 y 3 muestran relación por lo tanto se concluye que no hay variación significativa en los resultados de las muestras que se obtienen del mismo sitio.

Para Cacalotenango ambas muestras recolectadas 1, 2 y 3 también muestran relación entre sí. Es decir, en este sitio parece no influir la temporada estacional en las concentraciones de Hg obtenidas. (Tabla 26)

Muestra	Número de muestra	Concentración (µg/L)	Desviación estándar
C	1	1.5530	0.0005
	2	2.1590	0.0017
	3	2.3431	0.0013

Tabla 26. Tabla de concentraciones de Hg para las muestras obtenidas en Cacalotenango

Para los sitios de donde sólo se obtuvieron duplicado de las muestras tenemos que no influye la concentración de Hg encontrada en un mismo sitio, esto se sabe aplicando una prueba t de student a dos lados con un 95 % de confianza, sólo para los sitios mostrados en la tabla 27.

Muestra	Número de muestra	Concentración (µg/L)	Desviación estándar
Hb	1	3.2866	0.0013
	2	2.6308	0.0013
Tb	1	2.4083	0.0019
	2	2.5886	0.0010
Ta	1	2.0823	0.0025
	2	3.3556	0.0017

Tabla 27. Tabla de concentraciones de Hg para las muestras obtenidas en Horconcito bajo, Tlamacazapa bajo y Tlamacazapa alto.

Mientras que para los sitios restantes los cuales serían Huahuaxtla y Horconcito alto, los datos no se relacionan. Parece ser que en estos puntos el sitio sí influye significativamente en los resultados de mercurio obtenidos, esto se sabe aplicando una prueba t de student a dos lados con un 95 % de confianza

Muestra	Número de muestra	Concentración (µg/L)	Desviación estándar
H	1	2.2818	0.0004
	2	2.2012	0.0013
Ha	1	1.8509	0.0019
	2	1.9941	0.0011

Tabla 28. Tabla de concentraciones de Hg para las muestras obtenidas en Horconcito alto y Huahuaxtla.

5.3.2. Análisis de resultados comparando ambas técnicas

Al hacer el análisis estadístico, t de student a dos lados con un 95 % de confianza, de los resultados obtenidos, mediante ambas técnicas, EAA-GH e ICP-OES, se observa que la media de los resultados dados por ambos métodos es la misma. Es decir, entre estas 2 técnicas no hay diferencia significativa para el análisis.

Muestra	EAA-GH		ICP-OES	
	Concentración (µg/L)	Desv. Estándar	Concentración (µg/L)	Desv. Estándar
A	2.9568	0.9372	2.8223	0.5329
C	2.0184	0.3375	2.2970	0.3644
Hb	2.9587	0.3279	2.3760	0.8170
Ha	1.9225	0.0716	3.0155	0.7685
Tb	2.4985	0.0902	2.4610	0.3000
Ta	2.7190	0.6367	3.3860	1.1170
H	2.2415	0.0403	2.7555	0.0355

Tabla 29. Tabla de concentración media de Hg, así como la desviación estándar de los datos.

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSIONES

- Si comparamos todas las concentraciones de mercurio obtenidas en las diferentes muestras utilizando las diferentes técnicas tratadas en este trabajo de investigación, con la NOM-127-SSA1, la cual permite únicamente concentraciones de mercurio de 1 $\mu\text{g/L}$, podemos ver que en todas las muestras se rebasa este límite máximo permitido, lo cual es un problema que debe atenderse para su pronta remediación, ya que, como ya lo he mencionado en el marco teórico, la ingesta de mercurio es un problema latente entre los pobladores de dichas regiones.
- Lamentablemente no se pudo recolectar una muestra de cada sitio en cada campaña de muestreo, así como a su vez realizar más campañas de muestreo con el fin de poder hacer una comparación y decidir estadísticamente si la variación estacional muestra una diferencia significativa. Por el número de datos sólo puedo analizar la variación de concentraciones por sitio, y se llega a la conclusión que las muestras obtenidas de los sitios El Aguacate, Cacalotenango, Horconcito bajo, Tlamacazapa alto y Tlamacazapa bajo, no muestran una diferencia significativa en las concentraciones de mercurio en cuanto al sitio. Por otro lado, las muestras obtenidas de los sitios Huahuaxtla y Horconcito Alto si muestran una variación estadísticamente significativa. Claro que para poder corroborar lo anteriormente mencionado es necesario tener más valores con una mayor cantidad de muestras.
- Al comenzar todo este trabajo de investigación primero se tuvo que realizar experimentos que avalaran la calidad en los resultados experimentales obtenidos en EAA-GH, mientras que por otro lado la técnica ICP-OES ya está acreditada por el laboratorio de Geoquímica Ambiental del Centro de

Geociencias de la UNAM, campus Juriquilla. Al hacer la comparación de las medias, en los resultados obtenidos utilizando ICP-OES y EAA-GH, podemos ver que estadísticamente las medias obtenidas en ambas técnicas son iguales. Por lo tanto, puede decirse que se hizo una buena implementación en la técnica EAA-GH.

- Esta técnica no es apta para comparar este tipo de muestras con la norma, ya que al ver los límites de detección y cuantificación, (2 y 3 ppb aproximadamente) podemos ver que la técnica es incapaz de dar valores confiables por debajo de 1ppb, cabe recalcar que aunque para esta tesis se utilizó el método de estándar interno, esto no es lo más deseable.

BIBLIOGRAFÍA

1. Azevedo , R. & Rodriguez, E. (2012) "Phytotoxicity of Mercury in plants: A Review". *Journal of Botany*. 2012, 1-6.
2. Barygina, V., Aref'eva, A. & Zatsepina, O. (2009) "The role of mercury in the processes of vital activity of the human and mammalian organisms". *Russian Journal of General Chemistry*. 80 (13); 2694-2703.
3. Boening, D. (2000). "Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review." *Chemosphere* 40 (12); 1335-1351.
4. Casas, S. (2002). *Química Bioinorgánica*. Editorial Síntesis.
5. Castro, J. (2013). *An Assessment of Primary and Secondary Mercury Supplies in Mexico*. Commission for Environmental Cooperation.
6. Cohen, M. R., Artz, R., Draxler, Miller, P. & McDonald, J. (2004). Modeling the atmospheric transport and deposition of mercury to the Great Lakes, *Environmental Research* **95** ; 247–265
7. Convenio de Minamata sobre el Mercurio.
8. Counter, A & Buchanan, L. (2004). "Mercury exposure in children: a review." *Toxicology and Applied Pharmacology* 198 (2); 209-230.
9. Davis, A., Bloom, N. S. & Que Hee, S. S. (1997), *The Environmental Geochemistry and Bioaccessibility of Mercury in Soils and Sediments: A Review*. *Risk Analysis*, 17; 557–569.
10. Emmanoel V. Silva-Filho, Wilson Machado, Rogério R. Oliveira, Silvia M. Sella, Luiz D. Lacerda. 2006. Mercury deposition through litterfall in an Atlantic Forest at Ilha Grande, Southeast Brazil. *Chemosphere*, 65 (11); 2477-2484.

11. Espino-Hernández, R. La minería en América Latina: la fuerza de trabajo durante el siglo XVI y principios del siglo XVII, el caso de Taxco. Tesis (Doctor en estudios latinoamericanos). D.F., México. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Filosofía y Letras, 2011.
12. Fergusson, J. (1990). The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press.
13. Figueroas, J. (2009). Grandes catástrofes tóxicas. Universidad de Barcelona. Barcelona, España.
14. García Martínez, Rocío. "Determinación de metales pesados en la precipitación pluvial de una zona urbana (Ciudad de México) y una zona rural (Rancho viejo, Edo de México). Tesis (Doctor en Ciencias). D.F., México. Universidad Nacional Autónoma de México. Posgrado en Ciencias de la Tierra. 2007.
15. Hall, B.D., Manolopoulos, H, Hurley, J. P., J.J. Schauer, V.L. St. Louis, D. Kenski, J. Graydon, C.L. Babiarz, L.B. Cleckner & Keeler, G.J. (2007). Methyl and total mercury in precipitation in the Great Lakes region. Atmospheric Environment, Volume 39. (39); 7557-7569.
16. Krabbenhoft, D.P., Branfiruen, B.A., & Heyes, A. (2005). Biogeochemical Cycles Affecting the Speciation, Fate, and Transport of Mercury in the Environment, Ch. 8 in Mercury: Sources, Measurements, Cycles and Effects (Parsons, M., and Percival, J. eds), Mineralogical Society of Canada; 139-156.
17. Lacerda, L.D. (1997). Evolution of mercury contamination in Brazil. Water, Air, and Soil Pollution. 97; 247–255.
18. Lobring, Larry B. (1992). Determination of mercury in water by cold vapor atomic absorption spectrometry. Method 245.3. EPA
19. Ministerio del Medio Ambiente de Japón (2013) Enseñanzas de la Enfermedad de Minamata y el Manejo del Mercurio en Japón.
20. Morton, O, Gómez, J, Armienta, A, Lozano, R, Hernández, E & Romero, F. (2013). Metal accumulation by plant species growing on a mine contaminated site in Mexico. Environmental Earth Sciences. 71; 5207-5213.

21. Muresan, B., Cossa, D., Richard, S. & Burban, B. (2007). Mercury speciation and exchanges at the air–water interface of a tropical artificial reservoir, French Guiana. *Science of The Total Environment*. 385 (15); 132-145.
22. Norma Mexicana NMX-EC-17025-IMNC-2006. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. Instituto Mexicano de Normalización y Certificación.
23. Norma Mexicana. NMX-AA-051-2001. Análisis de agua- Determinación de metales pesados por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas. Secretaria de Economía.
24. Norma Oficial Mexicana. NOM-127-SSA1-19924. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano- Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización.
25. Olmos-Espejel, J. Estudio de los métodos de especiación química secuencial de mercurio en jales de minería. Tesis (Químico Farmacéutico Biólogo). D.F., México. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, 2006.
26. OMS. (2011). Salud pública y medio ambiente.
27. Panorama minero del estado de Guerrero. Secretaría de Economía. Gobierno Federal de los Estados Unidos Mexicanos. 2011.
28. PNRQ (2007). Movimiento mundial para el cuidado de la salud libre de mercurio. Proyecto Banhg.
29. Rasmussen, P.E. (1994) Current methods of estimating atmospheric mercury fluxes in remote areas. *Environ Sci Technol* 28; 2233-2241.
30. Rytuba, J.J. (2005). Geogenic and mining sources of mercury to the environment, In Parsons M.B., and Percival J.B., eds., *Mercury: Sources, Measurements, Cycles, and Effects: Mineralogical Association of Canada Short Course*. 34; 21-41.
31. Sakata, Masahiro y Kazuo, Asakura. (2007). Estimating contribution of precipitation scavenging of atmospheric particulate mercury to mercury wet deposition in Japan. *Atmospheric Environment*. 41 (8); 1669-1680.

32. Sánchez, R. Guía interactiva de minerales y rocas. Universidad Politécnica de Madrid. www.montes.upm.es. Página consultada el 5 de septiembre de 2014.
33. Soon-onn Lai, Thomas M. Holsen, Philip K. Hopke & Peng Liu. (2007). Wet deposition of mercury at a New York state rural site: Concentrations, fluxes, and source areas. *Atmospheric Environment*. 41 (21); 4337-4348.
34. Soto-Ríos, L, Rothenberg, S, Juárez-Pérez, C, & Aguilar-Madrid, G. (2010). Variability of Mercury in Urine Among Mexican Women Residing in a Mining Area. *American College of Occupational and Environmental Medicine*. 52; 62-66.
35. Sprovieri, F, Pirrone, N, Ebinghaus, R, Kock, H & Dommergue, A. (2010). A review of worldwide atmospheric mercury measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 10; 8245-8265.
36. Talavera Mendoza, O., Yta, M., Moreno Tovar, R., Dótor Almazán, A., Flores Mundo N. & Duarte Gutiérrez, C. (2005). Mineralogy and geochemistry of sulfide-bearing tailings from silver mines in the Taxco, Mexico area to evaluate their potential environmental impact. *Geofísica Internacional*, 44 (1); 49-64.
37. UNEP. (2006). Summary of supply, trade and demand information on mercury. Ginebra Suiza.
38. UNEP. (2010). Study on mercury sources and emissions, and analysis of cost and effectiveness of control measures. Ginebra, Suiza.
39. UNEP. (2013). Global mercury assessment 2013. Ginebra, Suiza
40. Wängberg, J., Munthe, T., Berg, R., Ebinghaus, H.H., Kock, C., Temme, E., Bieber, T.G., Spain, A. & Stolk. (2007). Trends in air concentration and deposition of mercury in the coastal environment of the North Sea Area. *Atmospheric Environment*. 41 (12); 2612-2619.
41. Whitten, K, Davis, R & Peck, L. (2011). Química. Cengage Learning. Octava edición. Página 121.

42. Wiener, J.G., Krabbenhoft, D.P., Heinz, G.H., & Scheuhammer, A.M. (2003). Ecotoxicology of mercury, Chapter 16 in D.J. Hoffman, B.A. Rattner, G.A. Burton, Jr., and J. Cairns, Jr. (Eds.), Handbook of Ecotoxicology, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, Florida. 409-463.
43. Zuber, S & Newman, M. (2007). Mercury Pollution: A transdisciplinary Treatment. Estados Unidos de América: CRC press. Capítulo 2.