ESPECIACIÓN DE MERCURIO EN SEDIMENTOS DE LA MOJANA SUCREÑA MEDIANTE DESORCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA

MARÍA CAROLINA MADERA POSADA



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

PROGRAMA DE QUÍMICA

MONTERÍA-CÓRDOBA

2019

ESPECIACIÓN DE MERCURIO EN SEDIMENTOS DE LA MOJANA SUCREÑA MEDIANTE DESORCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA.

MARÍA CAROLINA MADERA POSADA

PRESENTADO COMO REQUISITO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE QUÍMICO

DIRECTOR:

JOSÉ LUIS MARRUGO NEGRETE Dr.

COODIRECTOR:

IVÁN DAVID URANGO CÁRDENAS MSc.

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

PROGRAMA DE QUÍMICA

MONTERÍA-CÓRDOBA

2019

Nota de aceptación:

Del trabajo titulado: ESPECIACIÓN DE MERCURIO EN SEDIMENTOS DE LA MOJANA SUCREÑA MEDIANTE DESORCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA.

José Luis Marrugo Negrete Dr. Director

Iván David Urango Cárdenas M.Sc.

Codirector

Erick López Barboza M.Sc.

Jurado

Acsilio Diaz Pongutá M.Sc.

Jurado

Jurado

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

TRABAJOS DE GRADO - Restricciones de Uso

DERECHOS DE PROPIEDAD INTELECTUAL - prohibición de reproducción

Todo el material contenido en este documento está protegido por la Constitución Política de Colombia, y las Leyes sobre propiedad intelectual concerniente a Derechos de Autor existentes en Colombia.

El uso de imágenes (figuras, mapas, fotografías, entre otras), tablas y demás elementos contenidos en este documento, que sea objeto de protección de la propiedad intelectual será únicamente para usos educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo, mencionando el autor o los autores. Cualquier uso distinto como el lucro o beneficio, reproducción, edición o modificación, entre otros aspectos, incurrirá en violación a la ley y estará sujeto a las sanciones que se establezcan con el fin de proteger los derechos del titular de la propiedad intelectual.

La responsabilidad ética, legal y científica de las ideas, conceptos y resultados del proyecto, serán responsabilidad de los autores. Artículo 61, acuerdo N° 093 del 26 de noviembre de 2002 del consejo superior.

DEDICATORIA

A Dios principalmente por su amor incondicional, por darme fuerzas y sabiduría para cumplir esta meta, sin él no hubiera sido posible.

A mis padres José Madera Cuadrado, Yanelis Posada Posada, de quienes he tenido el mejor ejemplo de superación, y quienes han estado en todo este proceso brindándome su amor y su apoyo, a ellos dedico este logro por ser mi luz en momentos de oscuridad, por no permitirme darme por vencida, por la educación que me brindaron y la confianza que siempre estuvo puesta en mí.

A mi hermano Deimer Madera Posada por ser esa chispa que le da alegra mis días.

A mi novio Sebastián David Fernández, por todo su apoyo durante este proyecto, su amor, su compañía, sus sabios consejos y por estar a mi lado en los momentos de debilidad.

.

AGRADECIMIENTOS

Al director Dr. José Luis Mar rugo Negrete por abrir las puertas de su laboratorio para la realización de esta investigación. Al codirector Mac Iván David Urango por todo el apoyo, por sus sabios consejos, y conocimientos aportados durante el desarrollo de este trabajo.

Agradezco a German por su amistad y por el aporte de conocimientos a Daniela, Joel, Leidys, Luis, Mario, María José, el profesor Holland y la profesora Saudith Burgos todos los que hacen parte del grupo de Aguas Química Aplicada y Ambiental por todo su apoyo, amistad y los aportes que le hicieron a este trabajo.

.

TABLA DE CONTENIDO

1.	Introd	ucciói	n1	
2.	Marco	teóri	co	
	2.1.	Sedi	mentos	
	2.2.	Mer	curio5	
	1.2.1.		Propiedades físicas y químicas	
	1.3.	Fuer	ntes de contaminación8	
	1.3.	1.	Fuentes naturales	
1.3		2.	Fuentes antropogénicas	
	1.4.	Espe	ecies Presentes en el medio ambiente9	
	1.4.	1.	Atmósfera9	
1.4		2.	Suelos y sedimentos	
	1.4.	3.	Aguas	
	1.5.	Ciclo	biogeoquímico del mercurio	
	1.6.	Espe	eciación de mercurio	
	1.7.	Met	odologías analíticas para la especiación de mercurio15	
	1.7.	1.	Extracción secuencial	
	1.7.	2.	Método de especiación de Hg por extracción secuencial	
	1.7.	3.	Desorción térmica programada	
3.	Obj	etivos	s22	
	3.1. Objetivo general.			
	3.2. O	bjetiv	vos específicos	
4.	Met	odol	ogía23	
	4.1. Re	colec	cción y conservación de muestras23	
	4.2. Ca	racte	erización del sedimento24	
	4.3. De	eterm	inación de las especies del Hg por método de Bloom24	
	4.4. De	eterm	inación de especies de mercurio por desorción térmica25	
5.	Resi	ultado	os y discusión27	
	5.1. P	aráme	etros fisicoquímicos27	
	5.2. Bi	odisp	oonibilidad28	
	5.3. Termodesorción			

	5.2.1. Perfiles de termogramas	37
6.	Conclusión.	41
7.	Referencias bibliográficas.	42
8.	ANEXOS	49
8	.1. Resultados de perfiles de Termodesorción.	49

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del mercurio.	7
Tabla 2. Especiación química secuencial por Nicolas Boom	18
Tabla 3. Tabla de materiales estándar	26
Tabla 4. Parámetros fisicoquímicos	28
Tabla 5. Distribución porcentual de los sitios de muestreo	28
Tabla 6. Concentración porcentual de las diferentes muestras	51
Tabla 7. Comparación de las concentraciones totales¡Error! Marcador n	o definido.
Tabla 8. Termograma para el Río Teta	49
Tabla 9. Termograma para Guaranda	49
Tabla 10. Termograma para Jégua	49
Tabla 11. Termograma para Ciénaga Machado	50

LISTA DE GRÁFICOS

Grafica 1.Termograma para el sedimento de Quebradona	32
Grafica 2.Termograma para el sedimento de la Encaramada	34
Grafica 3. Termograma para el sedimento de ciénaga Caimanera.	35
Grafica 4.Concentración de T-Hg Río Teta	37
Grafica 5. Concentración de T-Hg Guaranda	38
Grafica 6. Concentración de T-Hg Jégua.	39
Grafica 7. Concentración de T-Hg Ciénaga Machado	40

LISTA DE FÍGURAS

Figura 1. Ciclo biogeoquímico del mercurio	14
Figura 2. Principio de operación del DMA80	20

REFERENCIAS DE SIGLAS Y ABREVIACIONES

Hg: Mercurio

ASGM: minería de oro y en pequeña escala

CF: Factor de contaminación

M.O: Materia Orgánica

DMA-80: Analizador directo de mercurio

Eh: potencial rédox

Hg-T: Mercurio total

Melga: Metió mercurio

Hg⁰: mercurio elemental

(Hg-Hg)^{2+:} ion mercurio so

Hg^{2+:} ión mercúrico

HCI: Ácido clorhídrico

HNO₃: Ácido nítrico

% MO: Porcentaje de materia orgánica

SnCl₂: Cloruro estañoso

P: Fosforo

S: Azufre.

MOSed: Materia orgánica sedimentaria

HgO: Mercurio orgánico

Hg-e: Mercurio elemental

MeHg: Metil mercurio

Resumen

La región de la Mojana es uno de los ecosistemas más importantes de Colombia, sin embargo, varios autores han demostrado el grado de contaminación por mercurio en sus sistemas acuáticos (Pinedo,Marrugo,& Díez, 2015). Siendo el análisis de sedimentos uno de los indicadores de contaminación más usados en la actualidad, debido a que su caracterización y especiación puede ayudar a comprender condiciones como la presencia, movilidad biodisponibilidad y toxicidad del metal (Ana Teresa Reis, Davidson, Vale, & Pereira, 2016).

Por ello, en la presente investigación se describe la aplicación de la desorción térmica como una técnica para la especiación directa de mercurio de bajo costo y rápida; por lo tanto, se analizaron 3 muestras de sedimentos procedentes de la región de la Mojana, utilizando un analizador directo de mercurio DMA-80. Las temperaturas utilizadas fueron 100, 150, 200, 250, 300, 400, 450, 500, 600, 650°C. También se realizó una extracción secuencial utilizando el método de BLOOM, se evaluaron parámetros fisicoquímicos. Los resultados demostraron que los sedimentos en general tienen un pH ácido que oscila entre 3.32 y 5.08, también se encontró que él % M.O fue de 2.0, 2.77 y 1.05% para Quebradona, Encaramada y ciénaga Caimanera respectivamente, y el potencial rédox es de carácter reductor.

Las concentraciones totales de Hg para los diferentes puntos de muestreo fueron de: Quebradona (137.75 ng/gr); Encaramada (79.76 ng/gr) Ciénaga Caimanera (132.70 ng/gr), para la termodesorción se obtuvo que alrededor del 90% del mercurio está ligado al HgCl₂.

ABSTRACT

The Mojana region is one of the most important ecosystems in Colombia, however, several authors have demonstrated the degree of mercury contamination in their aquatic systems (Pinedo, Marrugo, & Díez, 2015). Being the sediment analysis one of the most used pollution indicators today, because its characterization and speciation can help to understand conditions such as the presence, bioavailability mobility and toxicity of the metal (Ana Teresa Reis, Davidson, Vale, & Pereira, 2016).

Therefore, the present investigation describes the application of thermal desorption as a technique for direct speciation of low-cost and rapid mercury; therefore, 3 sediment samples from the Mojana region were analyzed, using a direct mercury analyzer DMA-80. The temperatures used were 100, 150, 200, 250, 300, 400, 450, 500, 600, 650 ° C. Sequential extraction was also performed using the BLOOM method, physicochemical parameters were evaluated. The results showed that the sediments in general have an acidic pH ranging between 3.32 and 5.08, it was also found that the% MO was 2.0, 2.77 and 1.05% for Quebradona, Encaramada and Caimanera swamp respectively, and the redox potential is of character reducer.

The total concentrations of Hg for the different sampling points were: Quebradone (137.75 ng / gr); Perched (79.76 ng / gr) Caimanera Swamp (132.70 ng / gr), for thermodesorption it was obtained that about 90% of the mercury is linked to HgCl₂.

Introducción

El mercurio se produce en tres estados de oxidación: La forma elemental Hg⁰, el ión mercurioso menos estable Hg (I) y el ión mercúrico Hg (II). El mercurio elemental se puede oxidar y volverse más tóxico cuando se produce la metilación. Los compuestos orgánicos de mercurio con radicales alquilo se encuentran entre los compuestos más peligrosos para la vida humana. La intoxicación por mercurio puede afectar el sistema nervioso humano, dañar el cerebro, el corazón, los riñones, los pulmones y el sistema inmunológico. La toxicidad, biodisponilidad y movilidad del mercurio en el medio ambiente depende en gran medida de su estado de oxidación y forma química(Gerais, 2018).

En Colombia, son muchas las regiones que desarrollan minería de oro en pequeña y mediana escala, utilizando la amalgamación para separar el metal del resto del material que lo contiene(Rafael & Carey, 2015). El mayor problema frente a este proceso es que no se puede garantizar la recuperación del mercurio tras el lavado del oro, el mercurio líquido se volatiliza en vapores o queda en suspensión en el agua. Dado que el mercurio es un elemento que no se elimina del medio ambiente, si no que sufre un ciclo en la atmósfera, tierra agua, viajando grandes distancias desde la fuente de emisión. Lo anterior favorece su movilización por las distintas cadenas tróficas, lo que genera procesos de bioconcentración y biomagnificación al transformarse en mercurio orgánico, que es el generador de efectos adversos para la salud humana y el medio ambiente (H. En et al., 2018).

Los sistemas acuáticos son el depósito final de la mayoría de las sustancias desechadas por el hombre, la concentración de metales en sedimento generalmente es de tres a cinco veces mayor a los niveles presentes en agua, estando su concentración en función de su composición química. Los sedimentos contienen sustancias tales como arcilla, ácido húmico, materia orgánica y óxidos de hierro y manganeso, entre otros, que forman complejos con los iones metálicos, siendo la formación de complejos de metalmateria orgánica y la adsorción de metales a granos finos, mecanismos importantes para el transporte y dispersión de los metales en el ambiente acuático (Benitez, 2018).

Los sedimentos son una colección de muchos materiales físicos, químicos y biológicos. La razón para investigar elementos en los sedimentos es que muchos organismos viven en este entorno único. Por lo tanto, muchos de estos elementos pueden ingresar al cuerpo de otros organismos y finalmente, al cuerpo humano a través de un ciclo biológico (Bastami et al., 2018).

Aunque existe suficiente conocimiento a nivel internacional sobre la contaminación por Hg, especialmente desde el desastre de Minamata a fines de la década de 1950 (Rubiano Galvis, 2018). La contaminación ambiental causada por este metal es un problema creciente debido a la expansión de la minería de oro artesanal durante las últimas tres décadas (Benitez, 2018). En Colombia, la mayor zona de explotación minera de Oro, está ubicada entre el norte de Antioquia y sur de Bolívar, donde las prácticas de minería inadecuadas y la eliminación de residuos han resultado en la contaminación de ríos, pantanos y otros compartimentos ambientales, afectando a las poblaciones circundante(Marrugo, Durango, Calao, Urango, & Díez, 2019).

Ante esta perspectiva, se han elaborado diversos métodos para la determinación de este metal en los diferentes compartimientos ambientales, que incluyen extracción química secuencial, espectroscopía de estructura fina de adsorción de rayos X y espectroscopía de absorción atómica por termodesorción, siendo la extracción secuencial, especialmente el Método establecido por Bloom (2003), el más utilizado por la comunidad científica, ya que es útil para entender el comportamiento químico y biodisponibilidad de los metales en sedimentos, sin embargo esta metodología requiere un gasto de tiempo alto, cantidades considerables de reactivos químicos, los cuales contribuyen en gran medida con la contaminación ambiental, es por ello que en el Laboratorio de Toxicología y Gestión Ambiental de la Universidad de Córdoba en su búsqueda de ser pionero en la contribución de la investigación científica amigable con el ambiente a nivel regional y nacional, pretende determinar las diferentes especies biogeoquímicas del mercurio a través de la desorción térmica programada, utilizando como matriz sedimentos la región de la Mojana Sucreña (Saniewska & Bełdowska, 2017).

2. Marco teórico

2.1. Sedimentos.

El término "sedimento" es ampliamente definido para incluir a todo el material no consolidado que constituye el fondo del ecosistema acuático. Según (Adelsberger, 2017) Los sedimentos son considerados materiales no consolidados que se generan durante los procesos de meteorización que sufren las rocas al estar expuestos a las condiciones ambientales, por lo tanto, las propiedades de los sedimentos se encuentran en función de la geología de la cuenca (J. Sánchez, Sáenz, María, & Echavarría, 2017). Los sedimentos son un componente ecológicamente importante en el hábitat acuático, constituyen un reservorio natural de contaminación, la existencia de metales en sedimentos puede verse influenciada por vertimientos de aguas residuales no domésticas; de igual manera el uso de agroquímicos se convierte en fuente de metales para los sedimentos a través del transporte o arrastre de aguas de riego desde zonas agrícolas. Esta descarga incontrolada de desechos industriales, perturba de manera directa el balance entre los metales de los sedimentos (Peña, 2019).

Por lo tanto, los sedimentos son conjuntos heterogéneos de múltiples fases sorbentes (como materia orgánica, óxido, sulfuros, carbonatos y minerales de arcilla o limo), cuya abundancia relativa depende del pH, las condiciones rédox, el régimen hidrológico y el ambiente de depósitos. Estos han proporcionado herramientas más importantes para una mejor clarificación de la identificación del origen y la dinámica de partición de metales pesados que el análisis de la columna de agua suprayacente como resultado de la discontinuidad y las fluctuaciones en los flujos de agua (Peña, 2019).

En los ecosistemas acuáticos, los sedimentos son el principal sumidero y fuente de contaminantes y juegan un papel importante tanto en el medio ambiente como en la ecología (Zhang et al., 2014). Una vez que los metales entran en un sistema acuático, casi el 90% de estos contaminantes se depositan en las superficies de los sedimentos, como resultado de la adsorción, precipitación, floculación e incorporación a las estructuras reticulares de minerales (Akcil, Erust, Ozdemiroglu, Fonti, & Beolchini, 2015) Sin embargo, si los parámetros ambientales del agua y el bentón cambian, se pueden liberar metales unidos de los sedimentos para volverse más móviles y biodisponibles (Wang et al., 2018). Cabe resaltar que los sedimentos son hábitats complejos, densamente colonizados por diversos grupos de microorganismos, que desempeñan papeles clave en el ciclo biogeoquímico, las redes alimentarias acuáticas, la movilización de Hg, así como la especiación de Hg (Niane, Devarajan, Poté, & Moritz, 2019).

2.2. Mercurio.

El mercurio (Hg) es un metal que en concentraciones de traza es altamente tóxico y dañino para los ecosistemas y para los seres humanos. Este metal es fácilmente metilado por microorganismos, se bioacumula en la biota y se biomagnifica en la cadena alimentaria (Ruiz, 2016).

El Hg puede existir en varios estados físicos y químicos. Todas las formas de este elemento poseen una multitud de aplicaciones en la industria y en la agricultura, con propiedades tóxicas intrínsecas. Esto supone que cada especie química del mercurio sea estudiada por separado para valorar su riesgo ambiental o toxicológico. El Hg es el

único elemento metálico líquido a temperatura ambiente. Posee brillo parecido a la plata y a 25 °C tiene una densidad de 13.45g/mL. A 20 °C la presión de vapor es 0.00212 mm de Hg, de tal forma que un recipiente abierto con mercurio metálico y expuesto en un ambiente cerrado puede desprender suficiente vapor para saturar la atmósfera y exceder el límite máximo seguro de exposición ocupacional en un factor de 300 (Caiza, 2018).

El mercurio (Hg) ocurre naturalmente en tres estados de valencia y forma diversas especies inorgánicas y orgánicas. La toxicidad de las especies de Hg varía considerablemente, ya que las especies orgánicas son más tóxicas que sus contrapartes inorgánicas (Pinzón & Fajardo, 2018).

2.2.1. Propiedades físicas y químicas

El Hg es un metal pesado de color plateado que permanece en estado líquido a temperatura ambiente. Entre sus propiedades fisicoquímicas, cabe mencionar que tiene una elevada tensión superficial, es mal conductor del calor y buen conductor de la corriente eléctrica (García, 2016).

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del mercurio.

Propiedades.		
Número atómico	80	
Masa atómica	200.59 g/mol	
Temperatura de fusión	-38.87°C	
Temperatura de ebullición	356.58°C	
Densidad	13.456 g/mL	
Presión de vapor	0.16 Pa	
Valencia	1, 2	

En la naturaleza el Hg puede encontrarse en dos estados distintos: el Hg inorgánico: metálico o elemental Hg^{0,} compuestos derivados del Hg monovalente o ion mercurioso (Hg-Hg)²⁺ y del Hg divalente o ion mercúrico (Hg²⁺⁾ y el Hg orgánico: Hg unido de forma covalente a los átomos de carbono. Los compuestos mercúricos son mucho más comunes que los compuestos mercuriosos. La mayor cantidad de Hg presente en el ambiente (exceptuando la atmósfera) se encuentra en forma de sales mercúricas inorgánicas y compuestos organomercúricos, mientras que el Hg elemental en forma de vapor prevalece en la atmósfera (Muñoz Nieto, 2018).

2.3. Fuentes de contaminación

2.3.1. Fuentes naturales

La mayor fuente natural de Hg es la desgasificación de la corteza terrestre, las emisiones de los volcanes, la evaporación desde los cuerpos de agua y la erosión de rocas (Luna Arcila & Soto Hoyos, 2016).

2.3.2. Fuentes antropogénicas

La contaminación ocasionada por el hombre es realizada de muchas formas: las descargas de desechos y la emisión directa a la atmósfera en la explotación minera del metal y del oro, la quema de los combustibles fósiles representa una fuente importante de contaminación atmosférica, así como la incineración de desechos sólidos, los cuales incluyen Hg volatilizado de baterías desechadas y durante la fundición de cobre y zinc (Villamil, 2015).

La contaminación con Hg en las zonas tropicales, particularmente en Brasil, Colombia, Ecuador y Bolivia es originada en los procesos de beneficio del oro, el cual es extraído mezclando la roca triturada enriquecida con el metal precioso con Hg metálico para formar una amalgama, la cual es presionada con la mano para remover el exceso de Hg. Este proceso ocasiona el derramamiento directo de grandes cantidades del metal en los ríos y en cuerpos de agua como ciénagas y lagunas. La amalgama mercurio-oro obtenida es quemada usualmente a campo abierto dejando libre el oro y liberando el tóxico metálico en forma de vapor directamente a la atmósfera (Barrios, 2017).

Las principales fuentes de contaminación industrial son: la utilización del Hg como fungicida, herbicida y conservante de semillas en agricultura; las papeleras, la industria electroquímica, su uso en pinturas y pilas, la industria de los catalizadores (MÉNDEZ, 2018).

2.4. Especies Presentes en el medio ambiente

2.4.1. Atmósfera

Las emisiones de Hg, su transformación transporte y finalmente su deposición son los factores más relevantes en la presencia de este elemento en el medio ambiente. La emisión puede tener como origen procesos naturales o antropogénicos. Entre los primeros, se encuentran la volatilización del mercurio desde medios acuáticos y marinos, la volatilización a partir de la vegetación, la liberación de materiales geológicos y las emisiones volcánicas. Es importante señalar que las emisiones naturales de mercurio tienen lugar principalmente en forma de mercurio elemental. En cuanto a las emisiones antropogénicas, éstas mayoritariamente se deben a procesos industriales y fuentes de combustión de contenido variable en mercurio, pudiendo darse tanto en forma gaseosa como particulado. El mercurio que se encuentra en la atmósfera está en su mayor parte (>95 %) como vapor metálico (Hg⁰). El resto del mercurio se encuentra en la forma de Hg²⁺ tanto como precipitado unido a partículas de polvo como, en menor medida, en forma gaseosa (Barrios, 2017). Una vez liberado a la atmósfera, su tiempo de residencia varía en función de la forma en la que se encuentre. Así, el Hgo tiene un tiempo de residencia medio de alrededor de un año, mientras que el Hg2+ tiene tiempos de residencia que oscilan entre horas y meses, ya que se puede depositar con relativa facilidad tanto por vía húmeda como por vía seca. Las reacciones de transformación entre estas especies son las que rigen de un modo general la distribución y deposición del mercurio. El principal mecanismo de transformación entre especies es la oxidación del Hg⁰ por el ozono (O³), que ocurre mayoritariamente en las gotas de agua de las nube (Núñez, 2017).

$$Hg^0(g) \longrightarrow Hg^0(aq)$$

$$Hg^0$$
 (aq) + O₃ (aq) \longrightarrow Hg^{2+} (aq)

$$Hg^{2+}$$
 (aq) + partículas o polvo \longrightarrow Hg^{2+} (p)

2.4.2. Suelos y sedimentos

En los últimos 125 años se han emitido a la atmósfera casi 200.000 toneladas de mercurio, de los cuales cerca del 95% ha sido depositado en la superficie terrestre, convirtiendo los suelos en el principal depósito de este elemento. Esta reserva se convierte en una continua fuente de mercurio, que continuará emitiendo mercurio hacia la atmósfera durante muchos años (Núñez, 2017). Los procesos de re-emisión del mercurio a la atmósfera son importantes y vienen controlados principalmente por la transformación de Hg²+ a Hg⁰ que tiene lugar en la superficie del suelo por acción de la luz y diversas sustancias húmicas (Ministerio de salud de Chile, 2014).

Una vez depositadas en el suelo, las especies de Hg²⁺ están sujetas a un amplio espectro de reacciones químicas y biológicas. Las condiciones del suelo (pH, temperatura, contenido en ácido húmico, entre otros) son normalmente favorables para

la formación de compuestos inorgánicos de Hg²⁺ como HgCl₂, Hg (OH)₂ y compuestos inorgánicos de Hg²⁺ complejados con aniones orgánicos, Sin embargo, no está todavía claro si el Hg en sedimentos se encuentra en forma de HgCl₂ o Hg(OH)₂ cuando se encuentra acomplejados con sustancias orgánicas, o bien en las formas menos reactivas de HgS o Hg⁰ (con una menor tendencia a la metilación que las anteriores (Fernández, 2017). Aunque los complejos inorgánicos son bastante solubles en agua y, por tanto, de gran movilidad, muchos de ellos forman nuevos complejos con la materia orgánica (principalmente con los ácidos fúlvicos y húmicos) y coloides minerales del suelo o sedimentos. Así, gran parte del mercurio que se encuentra en los suelos está unido a la materia orgánica y puede ser lixiviado por la escorrentía sólo cuando se encuentra unido a humus o suelo en suspensión. Por este motivo, el mercurio tiene un largo tiempo de permanencia en el suelo y, por lo tanto, el mercurio acumulado en el suelo se sigue liberando a las aguas superficiales y otros medios durante largos períodos de tiempo, posiblemente cientos de años (Ministerio de salud de Chile, 2014).

Otra de las especies que condicionan la química del mercurio en el suelo y sedimentos es el sulfuro de mercurio, este compuesto de limitada movilidad, es la principal especie presente en los sedimentos contaminados por mercurio, debido a la reducción del Hg²⁺ por parte de bacterias sulfato reductoras bajo condiciones anaeróbicas.

Por otro lado, el Hg²⁺ presente en los suelos y sedimentos en determinadas condiciones se transforma a metilmercurio por diversos mecanismos, siendo los procesos microbianos el principal de ellos. Aproximadamente, y según las características de los diferentes suelos y sedimentos, entre el 1 y 3% del mercurio se encuentra como

metilmercurio. Las especies inorgánicas restantes se hallan mayoritariamente unidas a compuestos orgánicos (Fernández, 2017).

2.4.3. Aguas

El mercurio procedente del aire, tras viajar largas distancias y depositarse, bien por vía seca o húmeda en aguas oceánicas o dulces, lo hace mayoritariamente en forma de Hg²⁺. Sólo una pequeña parte se deposita a través de las precipitaciones en forma de CH₃Hg⁺ (0,15 ng/L). La concentración media de mercurio inorgánico en aguas superficiales no contaminadas es alrededor de 25 ng/L formando complejos con OH-(Hg (OH)+, Hg (OH)2) y con cloruros (HgCl+, HgClOH, HgCl2), dependiendo de la concentración de cloruros presentes en el agua y de su pH(Edith & Castillo, 2017). Las diferentes formas Químicas del mercurio pueden ser asimiladas por las especies biológicas del medio, o sufrir una serie de reacciones de oxidación-reducción en función de las condiciones medioambientales, como la temperatura, el pH y la salinidad del agua, la cantidad de sulfuros o la actividad microbiana, promoviendo las diferentes transformaciones. Esta variabilidad medioambiental establece diferencias entre las aguas continentales o dulces y las aguas oceánicas. La mayor salinidad de los océanos puede inhibir el proceso de metilación del Hg2+. Una pequeña cantidad de Hg2+ es reducido a Hg⁰, el cual puede a su vez volatilizarse a la atmósfera. Al mismo tiempo una pequeña cantidad de Hg²⁺ puede convertirse tras procesos de metilación en CH₃Hg⁺, el cual puede bioconcentrarse en organismos vivos y biomagnificarse a lo largo de la cadena trófica. Este proceso de bioacumulación significa que las concentraciones encontradas de metilmercurio en depredadores acuáticos en relación a la cantidad

hallada en agua pueden diferir en un factor ≥ 106. Las especies orgaomercuriales se generan a una profundidad de 300-500 m, donde los niveles de oxígeno son muy reducidos. En cambio, la transformación y eliminación de estas especies tiene lugar en las aguas superficiales. El mercurio puede también encontrarse como material particulado y coloidal en estas aguas. Finalmente, se ha establecido que la concentración media de mercurio total en los océanos se puede aproximar a 1.5 pM (Fernández, 2017).

2.5. Ciclo biogeoquímico del mercurio.

El mercurio se presenta en todas las capas o subsistemas del medio ambiente, la presencia de este metal se da tanto en la atmósfera, geósfera, hidrósfera o biosfera, la cantidad de este este se ha mantenido invariable desde la formación del planeta (Anal, & Julio, 2016)

Su dispersión y distribución entre los diferentes compartimentos del medio ambiente, es decir, atmósfera, aguas, suelos y organismos vivos va a depender de diversos factores. Entre ellos se encuentran la acción de los agentes geológicos externos, que causan erosión, y los efectos climáticos y medioambientales. Así pues, al flujo continuo de este elemento que se produce entre atmósfera, tierra y con el agua se le conoce como el ciclo del mercurio (Saniewska, & Bełdowska, 2017).

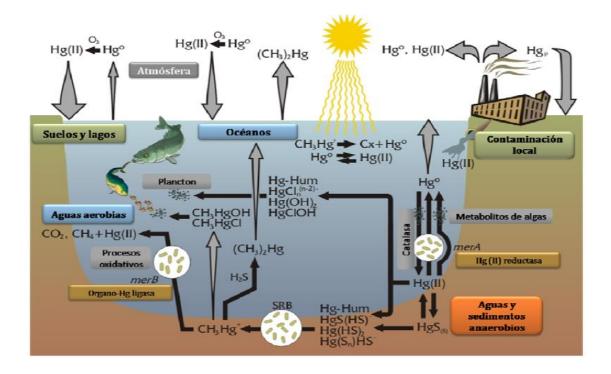


Figura 1. Ciclo biogeoquímico del mercurio (Oviedo, 2016).

Uno de los aspectos de mayor importancia en el ciclo biogeoquímico del mercurio es la volatilidad de este metal. En la atmósfera está ampliamente distribuido en forma de gas y partículas. Entre el 90-95% de este elemento es gaseoso, incluyendo vapor de mercurio (Hg⁰), compuestos inorgánicos (cloruros y óxidos) y alquilmercurio (principalmente CH₃HgCl). Concentraciones típicas de mercurio gaseoso total en zonas no contaminadas son de 1.5-2.0 ng.m⁻³ en la baja troposfera.

El Hg inicia su ciclo geoquímico pasando tras su emanación a la corteza terrestre y de esta pasa al aire, al agua y a los suelos, desde donde llegara a los diferentes organismos vivos, es decir plantas, animales y por último al hombre por medio de la cadena alimenticia (S. En et al., 2016).

La forma más común de mercurio orgánico es el MeHg, que se forma cuando el Hg en los océanos, lagos y ríos es biotransformado por microorganismos acuáticos. El MeHg está presente en la mayoría de las especies acuáticas y se bioacumula en el medio acuático por la cadena alimenticia, que puede conducir a altas concentraciones en peces, mariscos y mamíferos. El contenido de Hg es más alto en especies carnívoras grandes y peces más viejos (Sánchez, 2018).

2.6. Especiación de mercurio

El análisis de las especies de mercurio es importante para determinar el riesgo de los productos contaminados, según la IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry), "la especiación química es la identificación y cuantificación de las diferentes especies químicas de un mismo elemento presentes en una muestra o matriz real, de manera que la suma de todas las especies debe corresponder al contenido total del elemento en la muestra estudiada" (Barrios, 2017).

La especiación es un factor determinante cuando se quiere estudiar el transporte del mercurio a través de los distintos compartimientos medioambientales, o en la determinación de la distancia que recorre desde la fuente de emisión hasta su depósito (Ruiz Chaves, 2016).

2.7. Metodologías analíticas para la especiación de mercurio

2.7.1. Extracción secuencial.

Las extracciones químicas secuenciales constituyen una metodología operativa consistente en la exposición de una muestra sólida frente a una serie de soluciones reactivas de características fisicoquímicas distintas. En campos de investigación, las muestras sólidas que se someten a este tipo de procedimientos son principalmente fragmentos de sedimentos, rocas y suelos. La finalidad que se persigue al aplicar una metodología de extracción química secuencial es determinar, con la mayor precisión posible, la distribución de los elementos traza existentes en una muestra sólida entre fracciones de distinta naturaleza fisicoquímica. A esta distribución se le ha denominado «especiación», y se ha comprobado que el reparto elemental determinado mediante la aplicación de una metodología de este tipo tiene una relación directa con el comportamiento geoquímico y la biodisponibilidad de los elementos químicos en condiciones naturales.

Experimentalmente en la extracción secuencial, se trata la matriz con reactivos de agresividad creciente, que permitan liberar de manera gradual los metales pesados en función de su capacidad de movilización. De esta forma se van liberando fracciones del metal cuya peligrosidad va decreciendo según se avanza a lo largo del esquema. Los metales pesados más fácilmente móviles y por tanto más peligrosos son liberados en primer lugar, mientras que la última fracción representa el contenido en metales fuertemente ligados al suelo, por consiguiente de escasa peligrosidad (Saniewska & Bełdowska, 2017).

La determinación de los perfiles de especiación, es decir, del reparto de los elementos traza entre las distintas fracciones de un sólido, permite profundizar en el conocimiento

tanto de la potencial movilidad de dichos elementos como de su disponibilidad biológica, lo que constituye una clara aplicación de estas metodologías en disciplinas asociadas a las ciencias ambientales. Como consecuencia de la intensa actividad industrial desarrollada en muchas áreas geográficas durante los dos últimos siglos, existe actualmente en el ambiente acuático una elevada proporción de metales traza que se presentan en una gran variedad de formas disueltas, coloidales y particulados (estas últimas bien como materia en suspensión en medios acuáticos o bien como sedimentos de fondo), con distintas propiedades biogeoquímicas, que pueden tener una influencia determinante en su movilidad y biodisponibilidad. El interés suscitado en las tres últimas décadas por la preservación del medio ambiente ha permitido desarrollar diversas metodologías basadas en la extracción química secuencial (Avalos, 2018).

2.7.2. Método de especiación de Hg por extracción secuencial.

A continuación, se presentan el método planteado por Bloom.

Tabla 2. Especiación química secuencial por Nicolás Bloom.

Método (Año)	Espec	ies que ident	ifica.
	Fase	T. (Horas)	
	1	18	Soluble en agua (HgCl2)
(2003)	2	18	Especies solubles en ácido orgánicos (HgO, HgSO ₄)
ВГООМ	3	18	Fracción organometálica (Humus, HgCl ₂ , metimercurio).
<u> </u>	4	18	Fracción fuertemente acomplejada (Hg mineralizado, Hg ⁰ , Hg ₂ Cl ₂)
	5	18	Fracción residual (HgS, HgSe)

(Blomm et al., 2003)

2.7.3. Desorción térmica programada.

La desorción a temperatura programada es una técnica de separación acoplada a un detector de mercurio, permite identificar las distintitas especies de mercurio presentes en una muestra sólida en función de la temperatura característica a la que estos compuestos se volatilizan o liberan de la muestra sólida que los contiene (Rumayor, Gallego, Rodríguez-Valdés, & Díaz-Somoano, 2017). La identificación de las especies de mercurio por este método requiere de un seguimiento de la desorción de especies de mercurio a distintas temperaturas, basándose en el hecho de cada especie desorbe a una temperatura determinada.(S. En et al., 2016).

Los dispositivos en los que se lleva a cabo la desorción a temperatura programada (Hg-TPD) son muy diversos, pero todos cuentan con una unidad de calentamiento, en la que se introducen la muestra. Donde las distintas especies de mercurio que se van liberando del solido son arrastradas por una corriente de gas portador en este caso aire, a un analizador de mercurio que mide el mercurio elemental en continuo(Rumayor, Gallego, Rodríguez-Valdés, & Díaz-Somoano, 2017).

Entre las principales ventajas de esta técnica está el hecho de que es un método rápido y directo para lo que no es necesario consumir reactivos. Los límites de detección alcanzados son bajos, y permite llevar a cabo análisis de una gran variedad de muestras y especies de mercurio.(S. En et al., 2016).

2.7.3.1. Equipo analizador de Mercurio (DMA-80)3Analizador Directo.

El analizador de mercurio DMA-80 Milestone emplea el principio de descomposición térmica, amalgamación y absorción atómica, con un flujo continuo de oxígeno y presenta como ventaja que la muestra puede ser analizada directamente del medio de captación (López., 2016). Para el análisis de las muestras se emplean cubetas de cuarzo.

El calentamiento controlado en un horno de descomposición oxigenada se usa para liberar mercurio de muestras sólidas y acuosas en el instrumento. La muestra se seca y luego se descompone térmica y químicamente dentro del horno de descomposición. Los productos de descomposición restantes se transportan a un amalgamador de oro que atrapa selectivamente el mercurio, el amalgamador se calienta rápidamente, liberando

vapor de mercurio (EPA 7473 de US EPA). Una vez se alcanza el tiempo de la etapa de amalgamación se libera el mercurio a una temperatura de 850 °C para pasar a través de un sistema de dos celdas ópticas donde es cuantificado mediante espectrofotometría de absorción atómica la cual está fundamentada en la capacidad que tienen los elementos en su estado atómico basal de absorber radiación electromagnética a longitudes de onda específicas para cada elemento. El sistema de detección contiene una lámpara de mercurio que emite una luz a una longitud de onda de 253.65 nm como una función de la concentración de mercurio y un detector UV de diodo de silicio para cuantificar el mercurio. Para la evaluación de la señal se utiliza el área bajo el pico generado de la medición (Bolaños & Álvarez, 2016).

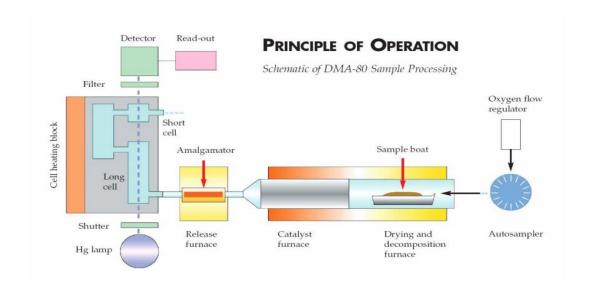


Figura 2. Principio de operación del DMA-80. Milestone Srl (DMA-80, 2013)

El DMA-80 consta de un automuestreador, porta muestras, horno de secado/descomposición, horno catalizador, amalgama y espectrofotómetro como se observa en la figura 2.

2.7.3.2. Ventajas del DMA-80.

Determinación de Hg directo a nivel de trazas en muestras sólidas y líquidas.

- > Sin paso de digestión de muestra
- > Sin paso de pretratamiento de química húmeda
- > Rápido, aproximadamente 6 minutos por muestra
- > Elimina la eliminación de residuos
- Resultados validados (método EPA 7473 de US EPA) para matrices sólidas y líquidas (Tomada del catálogo Milestone SIr)

3. Objetivos

3.1. Objetivo general.

Establecer las especies biogeoquímicas de mercurio en muestras de sedimentos de la Mojana sucreña de Colombia utilizando la técnica de desorción térmica y correlacionarlas con las obtenidas mediante método de Bloom.

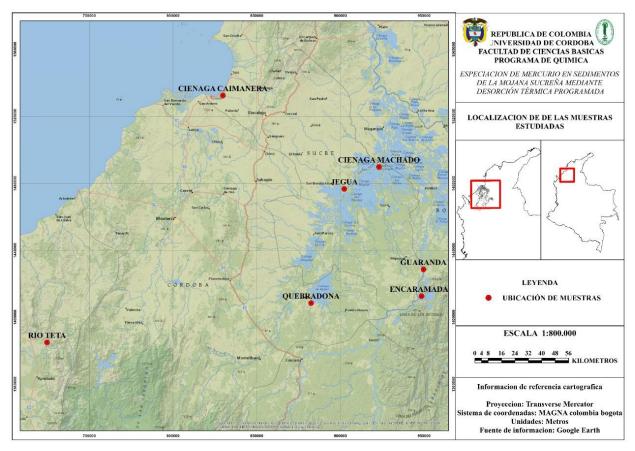
3.2. Objetivos específicos.

- Caracterizar las especies geoquímicas de Hg en sedimentos de la Mojana Sucreña por medio del método de Bloom.
- Establecer los termogramas de desorción térmica de Hg en muestras de sedimentos de la Mojana Sucreña mediante un analizador directo de mercurio DMA-80
- Correlacionar las especies geoquímicas de mercurio encontradas por el procedimiento de extracción secuencial de Bloom con los resultados obtenidos mediante el analizador directo de mercurio DMA 80.

4. Metodología

4.1. Recolección y conservación de muestras

El muestreo se llevó a cabo en la región de la Mojana ubicada al norte de Colombia, debido a que esta zona está directamente impactada por las aguas de la corriente y los eventos de inundación del río Cauca, con altos niveles documentados de Hg-T en los sedimentos (hasta 1080 μg/kg) (Marrugo et al., 2015). Las muestras fueron recolectadas con ayuda de una draga tipo Van Ven, y posteriormente fueron almacenadas en bolsas plásticas, refrigeradas y transportadas al laboratorio, donde se realizaron los respectivos análisis. La localización de los sitios de muestreo es mostrada en e1 mapa 1.



Mapa 1. Puntos de muestreo (fuente propia).

4.2. Caracterización del sedimento

Las muestras de sedimento serán caracterizadas mediante los siguientes parámetros: pH, materia orgánica, textura, potencial rédox, fósforo, azufre, dichos análisis se realizaron en el Laboratorio de Suelos de la Universidad de Córdoba utilizando técnicas normalizadas y validadas. Las metodologías empleadas para la realización de estos análisis fueron las siguientes: potenciométrico según NTC-5264; titulométrico según NTC-5403; potenciométrico según NTC-5264 Bouyoucos/Hidrómetro IGAC 6° Edición-2006; UV-VIS según NTC-5350 y turbidimétrico según NTC-5402.

4.3. Determinación de las especies del Hg por método de Bloom

Una vez en el laboratorio las muestras de sedimentos fueron secadas a temperatura ambiente, homogenizadas con ayuda de un mortero y pasadas por un tamiz de 200 µm, para luego ser evaluadas mediante el método. Dividido en cinco etapas de extracción; la adaptación del método consiste en:

Fase 1: agregar un gramo de sedimento, adicionar 20 mL de agua desionizada, agitar durante 18 horas, posteriormente centrifugar a 3500 rpm durante 5 minutos, depositar el sobrenadante en los reactores y aforar hasta 75 mL.

Fase 2: Al residuo de la etapa 1 añadir 20 mL de ácido acético 1M en HCl 0,1M y la muestra se agita durante 18 h a 80 rpm. El extracto se centrifuga y se enjuaga con 10ml de agua desionizada. Las condiciones de operación detallada serán las mismas que en el paso 1.

Fase 3: El residuo del Paso 2 se combina con 25 mL de KOH 1 M, agitar durante 18 h a 80 rpm, centrifugar a 3000 rpm durante 20 min, el sobrenadante se agrega al reactor y se afora.

Fase 4: Mezclar el residuo de la etapa tres con 20 mL de HNO3 12 M, las condiciones de operación detalladas fueron las mismas que en el paso 1.

Fase 5: secar el suelo a temperatura ambiente, y medir en el analizador directo de mercurio DMA-80.

4.4. Determinación de especies de mercurio por desorción térmica.

En este proceso se utilizó un analizador directo de mercurio DMA-80 (Milestone, Italia) para la detección de Hg. El instrumento se desarrolló para la determinación del Hg total mediante la combustión de la muestra y la detección CV AAS utilizando oxígeno como gases portadores.

Para el fraccionamiento de temperatura se utilizó el mismo instrumento, solo se cambió la temperatura del calentamiento del tubo catalítico. En este caso, se controló la temperatura a la que se liberaba Hg a partir de las muestras. Cada muestra se calentó de 100°C a 650°C, los resultados se presentaron como una curva de termodesorción, los sedimentos utilizados para realizar la optimización de parámetros y la especiación corresponden a Quebradona, Encaramada y ciénaga Caimanera, a los sedimentos correspondientes a Río teta, Guaranda, Jégua y ciénaga machado se les realizó un perfil de termodesorción con su respectiva concentración de Hg-T. Los materiales

estándar sintéticos y su relación con las fases geoquímicas establecidas en el método de Bloom son mostradas en la tabla 3:

La especiación y el análisis de termodesorción para el Mercurio en sedimentos se realizaron en el laboratorio de Toxicología y Gestión Ambiental de la Universidad de Córdoba.

Tabla 3. Tabla de materiales estándar.

	MÉTODO BLOOM									
FASE	NOMBRE	ESPECIE DE Hg	TEMPERATURA							
	1 Soluble en agua	HgCl ₂	170							
2	2 solubles en ácidos orgánicos	HgSO ₄	270-535,160-495							
;	3 Fracción organométalica	Hummus	200-300							
4	4 Fracción acomplejada	Hg⁰	<80,<150							
	5 Fracción residual	HgS	300,280-400,210-340,400							

5. Resultados y discusión

5.1. Parámetros fisicoquímicos

Las condiciones fisicoquímicas de los sedimentos superficiales de los tres puntos de muestreo que se describe en la tabla 4. Los resultados muestran que el pH tiene una tendencia ácida para todos los sitios de muestreo, esto concuerda con el tipo de textura que se encontró franco arcilloso ya que le aporta un carácter ácido. El potencial rédox calculado mostró condiciones reductoras inferiores a -250mV especialmente al sitio de muestreo de la Encaramada, lo cual se relaciona con la gran cantidad de materia orgánica encontrada (2.77%), donde la actividad microbiana produce estas condiciones reductoras (MÉNDEZ, 2018), también estos valores hace referencia a las condiciones que prevalecen los metales en su forma química como óxido hidróxidos de Fe y Mn, enlazados a la materia orgánica y la superficie de los minerales de arcilla (Adame y Fry, 2016; Balk et al., 2016).

El gran contenido de S en los puntos de muestreo provoca una disminución en pH como se observa en la tabla 4, esto debido a que el azufre elemental es oxidado por microorganismos para producir iones sulfato (SO₄-2), sulfato de hierro, sulfato de aluminio.(S. En et al., 2016).

Para los resultados de materia orgánica, se observó que a medida que la materia orgánica disminuye el pH aumenta y viceversa, puesto que para las muestras de ciénaga Caimanera y Quebradona donde el porcentaje de M.O fue de (1.5 y 2.06)% respectivamente, considerado como medio y relativamente bajo según Gómez, et al (2005), los valores de pH son más altos, mientras que para la muestra de sedimento correspondiente a Encaramada el porcentaje de M.O fue de 2.77%, considerado como alto, el pH disminuyó, esto ocasionado posiblemente por la liberación de ácidos orgánicos e inorgánicos que son resultado de la oxidación de MO-Sed. También es probable que esta reducción se deba al arrastre de partículas de sedimentos

contaminadas con fertilizantes u otros compuestos, lo que hace que se vaya modificando el pH del afluente (BLANCO, 2018).

Tabla 4.Parámetros fisicoquímicos

SITIOS DE	PH	Eh	MO	MO TEXTURA		Р
MUESTREO		(mV)	(%)		mg/Kg	mg/Kg
QUEBRADONA	4.83	-332.0	2.06	Franco arcilloso	28.6	8.09
ENCARAMADA	3.32	-480.1	2.77	Franco arcilla limosa	4127.8	49.4
C. CAIMANERA	5.08	-283.8	1.5	Franco arcilla limosa	176.7	45.1

5.2. Biodisponibilidad

En la tabla 5, se muestra la distribución porcentual de cada fracción en los distintos sitios de muestreo con respecto al contenido de HgT.

Tabla 5.Distribución porcentual de los sitios de muestreo.

PUNTO DE MUESTREO	%F1	%F2	%F3	%F4	%F5	Hg-T
QUEBRADONA	2.4	0.6	68.4	16.0	12.6	137.8
ENCARAMADA	0.3	0.7	60.2	32.0	6.8	99.8
C.CAIMANERA	1.0	1.2	17.2	54.5	26.1	132.7

*%F1: Soluble en agua (Hg-w); %F2: El ácido del estómago humano soluble (Hg-h); %F3: Órgano-quelado (Hg-o); %F4: El mercurio elemental (Hg-e); %F5: Sulfuro de mercurio (Hg-s)

De acuerdo con los resultados de la tabla 5 observamos que para el sitio de muestreo de Quebradona se presenta mayor porcentaje de mercurio en la fase tres cuatro y cinco.

Para la fase 3 se encontró un porcentaje del 68.4 %, en esta fase el mercurio se encuentra asociado con ligandos orgánicos, como los ácidos húmicos y fúlvicos, aminoácidos (sin enlace Hg-Carbono). También existen especies reducidas de azufre que se unen a los metales presente en la materia orgánica. El mercurio asociado a la fase cuatro corresponde a la fracción enlazada a (Hg-e), con un porcentaje del 16% y el mercurio asociado a fase cinco corresponde a la fracción enlazada a sulfuros (Hg-s) representan 12.6 %, el azufre que está presente se puede oxidar a sulfato, liberando mercurio en una forma iónica Hg (II) (Pinedo, Marrugo, & Díez, 2015).

Para el sitio de muestreo de la encaramada los resultados indican que el mayor porcentaje de Hg corresponde a la fase tres y cuatro, de los cuales la fase tres ya se explicó anteriormente a que se encuentra ligada, cabe resaltar que el porcentaje para esta estación corresponde al 60.23%, la fase cuatro corresponde al mercurio elemental, con un porcentaje del 32.0 %, la mayor parte del Hg en las diferentes estaciones de muestreo está asociado a materiales amorfos, tales como aluminosilicatos y óxidos de Fe y Mn. De hecho, podemos decir que se esperaba un alto porcentaje de Hg-e teniendo en cuenta que este sitio de muestreo pertenece a la región de la Mojana, la cual es influenciada por minería de oro artesanal a través de ríos (en nuestro caso), donde se da el uso de mercurio elemental para la recuperación de oro por la fusión de mineral molido (Rocha-Román, Olivero-Verbel, & Caballero-Gallardo, 2018). indicaron que el mercurio elemental persiste en el medio y sigue estando disponible para las transformaciones químicas y biológicas, dando como resultado la formación de especies químicas más tóxicas, entre ellas el metilmercurio (Marrugo-Negrete, Pinedo-Hernández, & Díez, 2015). De igual manera para el sitio de muestreo correspondiente a ciénaga Caimanera observamos que el mayor porcentaje de mercurio se encuentra en la fase cuatro con un 54.5%, y en menor proporción en la fase cinco con un 26.11%.

Es importante resaltar que para los sitios de muestreo las fracciones Hg-w y Hg-h (fase uno y dos) se presentan en menor proporción en un rango de concentración de (0.3-2.4) %, estos valores son bajos con respecto a los obtenidos por Marrugo et., al 2015, quien obtuvo (1.7- 4.7) %. El mercurio presente en estas fracciones está unido a la materia orgánica disuelta (sin enlace carbono-Hg) o partículas de minerales suspendidas (Pinedo-Hernández et al., 2015), pero no puede estar presente en la forma soluble en agua de especies iónicas (Hg (OH)₂, OHHgCl, HgCl₂). Estas fracciones, aunque poseen bajos porcentajes, tienen una alta posibilidad de transferirse a la columna de agua y bioacumularse en los organismos vivos. También pueden ser transportadas fácilmente por procesos naturales y servir como sustrato para el proceso de metilación del mercurio (Araújo, Biondi, do Nascimento, da Silva, & Alvarez, 2019).reporta que los metales en los suelos o sedimentos pueden estar en diferentes formas geoquímicas, no obstante, la mayor parte de los metales originados antropogénicamente se encuentran en las zonas superficiales con enlaces débiles. Por lo tanto, la cantidad obtenida en las dos primeras fases (Hg-w, Hg-h) es potencialmente debida a la contaminación antropogénica a la cual se encuentra expuesta la zona de estudio, generalmente asociada a la explotación minera de oro (Araújo et al., 2019).

5.3. Termodesorción

Las concentraciones de Hg total en los sedimentos evaluados fueron de: encaramada de 99.8; Ciénaga caimanera 132.7 y para Quebradona 137.8; ug Kg⁻¹, siendo este

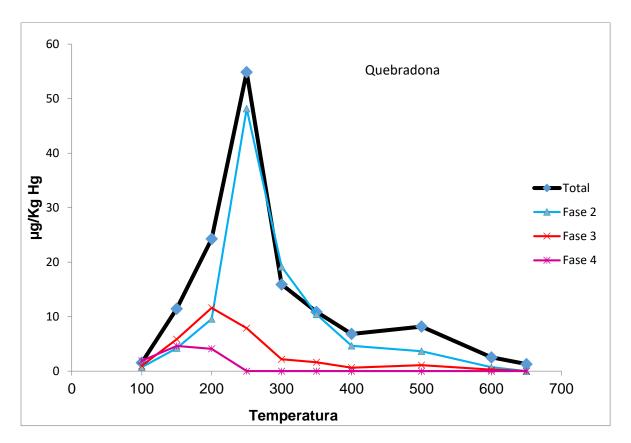
último el que mayor valor mostro en peso seco respectivamente, estas concentraciones obtenidas fueron comparadas con estudios realizados en la zona, que tuvieron un promedio de valores entre 196.2 y 1187.6 ng g-1 peso seco (Marrugo 2015; Pinedo 2015), esto asociado a la minería de oro artesanal y manejo de agroquímicos utilizados en la región.

Para la termodesorción en el desarrollo de esta investigación, se implementaron temperaturas de: 100,150, 200, 250, 300, 350, 400, 500, 600, 650°C, similares a las utilizada por (Rezende, Silva, Moura, & Windmöller, 2018). En las curvas obtenidas para estos sedimentos se tiene graficado la concentración total de mercurio, la fase 2 correspondiente a las especies solubles en ácidos orgánicos, las fases 3 correspondiente a la fracción organométalica, fase 4 correspondiente a la fracción fuertemente acomplejada, para el análisis se utilizaron muestras procedentes de la región de la Mojana s.

En el desarrollo del análisis de estas se evidenció que el mayor contenido del tipo de especies de Hg corresponde a las especies unidas a los ácidos húmicos, para Quebradona de 68.4%; encaramada de 60.2%; y para la ciénaga caimanera de 17.2% como se muestra en la tabla 5, esto es debido al alto contenido de materia orgánica presente en estos sitios, excluyendo a la ciénaga caimanera que contiene un valor de 1.05% que son tomados como bajos. Esto apoya la correlación estadísticamente significativa entre Hg-T y % M.O En esta fase (fase 3), el mercurio se asocia con ligandos orgánicos, como ácidos húmicos y fúlvicos, y aminoácidos (sin enlaces Hg-carbono).

De igual manera cabe resaltar que en la especie fuertemente acomplejada también se presenta un alto porcentaje como se puede observar en la tabla 3. Cabe destacar que se esperaba un alto porcentaje de Hg-e debido al uso de mercurio elemental para la recuperación de oro mediante amalgamación de mineral molido en estas zonas. Para la última fracción extraída (Hg-s) no está disponible para la metilación en condiciones aeróbicas debido a una disminución en la carga orgánica o la rotación estacional.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos con las diferentes muestras de sedimentos de la región de la Mojana, mediante un análisis de termodesorción.

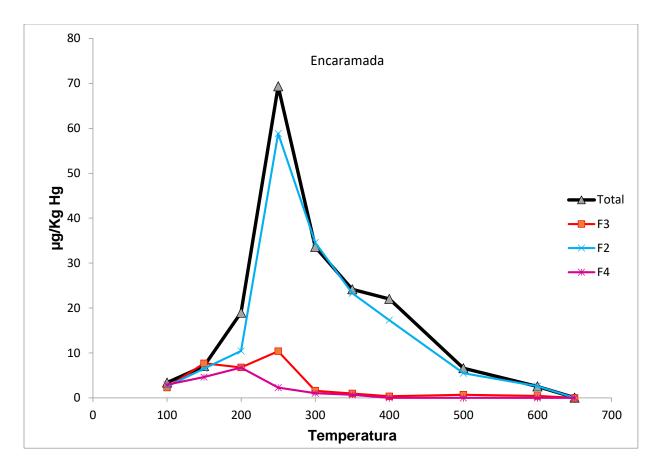


Grafica 1. Termograma para el sedimento de Quebradona.

Se observó para las concentraciones de la fase 2 con relación a las concentraciones totales de mercurio, en las temperaturas de 150°C - 200°C hay un pequeño aumento

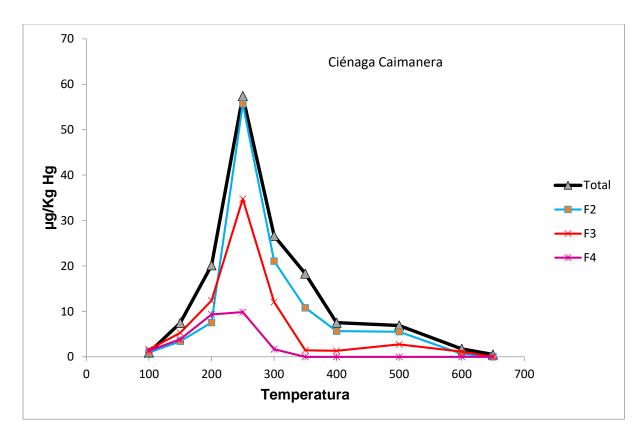
en la concentración de Hg en los diferentes puntos de muestreo, lo que nos indica que a esta temperatura y de acuerdo a nuestra tabla 6 las especies que se liberan corresponden a HgCl₂, posteriormente se presenta un pico principal en 250°C bastante notorio en relación a la fase 3 por tanto se le atribuye este aumento significativo en la concentración de Hg a las especies de ácidos húmicos cabe resaltar que la identificación de este compuesto no es clara, ya que se solapa parcialmente el HgCl₂ y los picos de materia húmicos; sin embargo, la liberación de mercurio a una temperatura ligeramente más alta sugiere que Hg puede estar químicamente unido a la matriz en lugar de adsorbido físicamente.

Un segundo pico más pequeño se liberó a una temperatura de 500 °C, según (Biester et al, .2011). encontraron que HgSO₄ y HgO fueron los únicos compuestos que se liberaron por encima de 400°C. Como HgSO₄ no es estable en condiciones ambientales, es poco probable que esté presente en el sedimento de Quebradona; por lo tanto, HgO es la justificación más razonable para el tercer pico observado para el análisis de la concentración total de la misma.



Grafica 2.Termograma para el sedimento de la encaramada

Para el termograma de la encaramada, se vieron evidenciados para las diferentes fases con relación a las concentraciones totales de Hg cuatro picos en los rangos de temperatura de 150, 200, 250 y 400°C, siendo la fracción más significativa la observada entre la fase 2 y fase 3 a una temperatura donde hay una reducción notaria de concentraciones, lo cual es atribuible a las especies de Hg unidas a ácidos húmicos, de igual manera para los picos observados en la fase tres y cuatro a temperaturas de 150 y 200°C respectivamente corresponden a especies de mercurio fuertemente acomplejadas .



Grafica 3. Termograma para el sedimento de ciénaga caimanera.

En los resultados obtenidos para la termodesorción de este sedimento se observó que para las diferentes fases el pico más representativo al igual que para las demás muestras de sedimentos se encuentra en un rango de temperatura de 250 atribuible a las fases tres correspondiente a especies de Hg unido a ácidos húmicos.

Cabe resaltar que esta investigación se comparó con estudios realizados previamente por (A T Reis et al., 2018). donde utilizaron materiales de referencia de calidad analítica, tales como: cinabrio natural y complejo de ácido húmico-Hg, el HgS sintético se libera en el rango de 225-325 °C, y el Hg ligado a los ácidos húmicos se libera entre 100 °C y 240°C respectivamente, esto lo podemos relacionar con los resultados obtenidos en esta investigación, puesto que para los

diferentes sitios de muestreo se observaron picos en los termogramas en rangos de temperatura de 100°C a 200°C, que corresponde al contenido total de Hg.

De igual manera estos resultados también se compararon con la investigación realizada por (Sueli Et., al 2018), los cuales utilizaron materiales estándares tales como HgCl2, ácidos Hg-húmicos y HgS, y se analizaron usando un analizador automático de Hg, y cada material mostró un pico bien resuelto a intervalos de temperatura específicos: 125-225 ° C para HgCl2, 100-250 ° C para Hg. - Ácidos húmicos y 225-325 ° C para HgS.

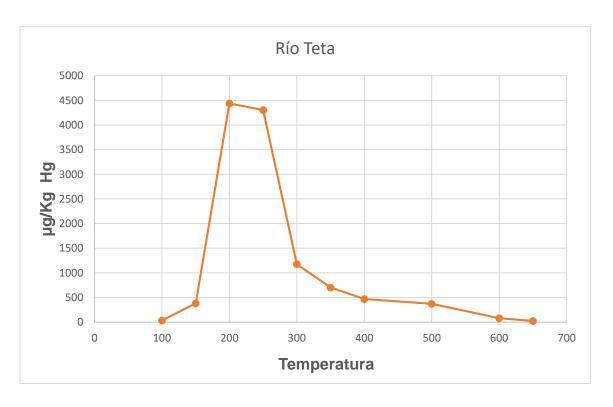
Tabla 7: Comparación de las concentraciones totales.

PUNTO DE MUESTREO	TERMODESORCIÓN Hg-T	MÉTODO DE BLOOM Hg-T
QUEBRADONA	138,2	137,8
ENCARAMADA	99,9	99,8
C.CAIMANERA	134,0	132,7

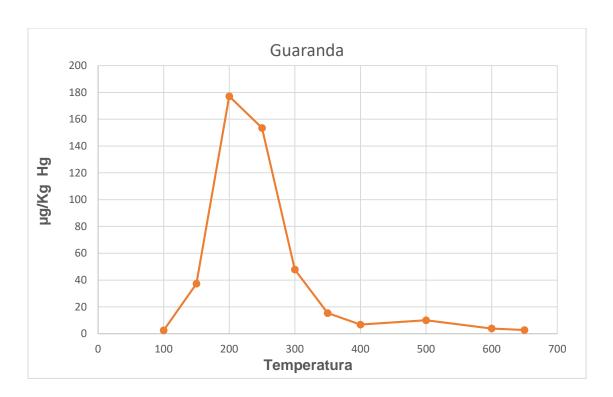
De acuerdo a los datos arrojados en esta investigación para las concentraciones totales de Hg en ambos métodos, se observó que no hubo una evidencia significativa para los diferentes sitios de muestreo.

5.2.1. Perfiles de termogramas

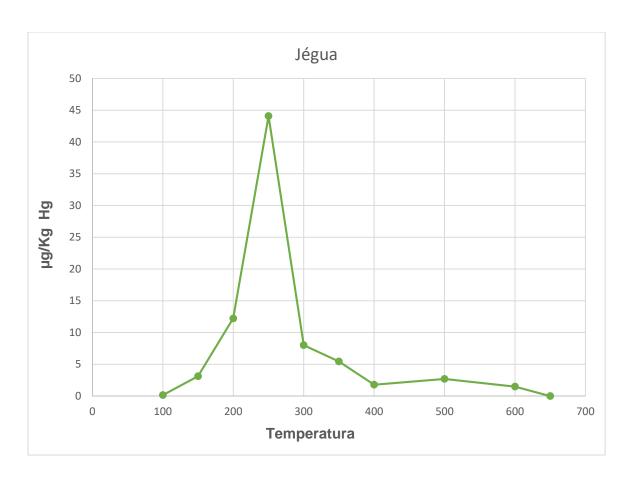
Para esta investigación se utilizaron muestras seleccionadas aleatoriamente, donde se ha evidencia un alto impacto de minería artesanal de oro y a las cuales se realizó un perfil de termodesorción, que arrojaron los siguientes resultados



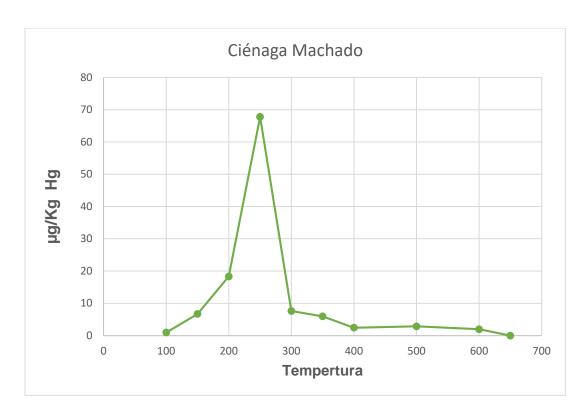
Grafica 4. Concentración de T-Hg Río Teta



Grafica 5. Concentración de T-Hg Guaranda



Grafica 6. Concentración de T-Hg Jégua.



Grafica 7. Concentración de T-Hg Ciénaga Machado

Es importante mencionar que para nuestra investigación se puedo observar que en los puntos de muestreo de Río teta y Guaranda el mayor contenido de mercurio es liberado a una temperatura de 200°C, mientras que para las sedimentos pertenecientes a Jégua y ciénaga Machado al igual anteriores sitios de muestreo la mayor parte de Hg se libera a una temperatura de 250°C, por tanto se puede inferir que esto ocurre, debido a que Río Teta y Guaranda son sitios que por encontrarse más cercanos a zonas donde se practica minería artesanal de oro, se encuentran más influenciados por Hg ⁰.

6. Conclusión.

A través de esta investigación fue posible llegar a las siguientes conclusiones:

- ✓ En los sedimentos evaluados de la Mojana Sucreña se presentaron valores porcentuales bajos (<2.5%) en las fases más biodisponibles (F1 y F2), y el mayor porcentaje se encontró asociado a fracciones de Hg ligadas con M.O Y Hg-e (F3 y F4, todos estos aportes se vieron reflejados en ambas metodologías.
- ✓ los termogramas de los sedimentos de la región Mojana Sucreña mostraron picos significativos de Hg en temperaturas entre 200-300°C lo cual está acorde con los datos obtenidos mediante el método de Bloom, donde estos sedimentos se caracterizaron por poseer altos niveles de mercurios relacionados con la materia orgánica.
- ✓ No es posible remplazar la metodología de extracción secuencial por la termodesorción, puesto que esta última no permite cuantificar de manera exacta las especies presentes en la muestra, sin embargo, sirve para tener un barrido de las posibles especies presentes en una matriz.

7. Referencias bibliográficas.

- Adelsberger, K. A. (2017). Sedimentology. *Encyclopedia of Earth Sciences Series*, 764–772.
- Akcil, A., Erust, C., Ozdemiroglu, S., Fonti, V., & Beolchini, F. (2015). A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: Metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. *Journal of Cleaner Production*, 86, 24–36. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.08.009
- Araújo, P. R. M., Biondi, C. M., do Nascimento, C. W. A., da Silva, F. B. V., & Alvarez, A. M. (2019). Bioavailability and sequential extraction of mercury in soils and organisms of a mangrove contaminated by a chlor-alkali plant. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 183(July), 109469.

https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109469

Avalos, E. (2018). Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas. *Tesis*, *1*, 11.

Ávila, Hendrik; Quintero, Edgar; Angulo, Nancy; Cárdenas, Carmen; Araujo, María; Morales, N., & Prieto, M. (2014). *Determinación de metales pesados en sedimentos superficiales costeros del Sistema Lago de Maracaibo , Venezuela*.

Barrios, S. (2017). Tesis Doctoral Tesis Doctoral - Pdf. *Universidad de Extremadura*.

Retrieved from https://docplayer.es/77540368-Tesis-doctoral-tesis-doctoral.html

Bastami, K. D., Neyestani, M. R., Molamohyedin, N., Shafeian, E., Haghparast, S.,

- Shirzadi, I. A., & Baniamam, M. (2018). Bioavailability, mobility, and origination of metals in sediments from Anzali Wetland, Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 136(August), 22–32. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.059
- Benitez, L. N. (2018). Distribución de mercurio en varios compartimentos ambientales en un ecosistema acuático afectado por la extracción de oro en el norte de Colombia Abstracto, 1–38.
- BLANCO, ANA MILENA ARIZACAMPO, L. D. S. (2013). DETERMINACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS EN EL EMBALSE EL GUÁJARO, DEPARTAMENTO DEL ATLÁNTICO. Journal of Chemical Information and Modeling, 53(9), 1689–1699. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004
- Caiza Caiza, G. F. (2018). Mercurio en el suelo.
- Determinación de metales pesados en sedimentos superficiales costeros del Sistema Lago de Maracaibo , Venezuela. (2014).
- Dominika Saniewska, M. Bełdowska, K. Gębka, U. K. (2016). ANALYSIS OF SELECTED MERCURY COMPOUNDS IN ENVIRONMENTAL SAMPLES USING THERMO-DESORPTION TECHNIQUE, 713–714.
- Edith, C., & Castillo, C. (2017). *Determinación de mercurio orgánico e inorgánico en muestras ambientales*.
- En, H., Poblaciones, L. A. S., Cuenca, D. E. L. A., Rio, D. E. L., Consecuencia, C., & Actividades, D. E. L. A. S. (2018). *OTRAS SUSTANCIAS TÓXICAS , Y SU AFECTACIÓN EN LA SALUD*. 1–66.
- En, S., Anal, C., & Julio, S. (2016). Trabajo Fin de Máster Aplicación de desorción a temperatura programada para la identificación de especies de mercurio en

- minerales y rocas.
- Fernández, S. Z. (2017). Departamento de Química Analítica Nuevos materiales para la especiación de mercurio . Biotransformación de metales en organismos modelo.
- García, M. (2016). Determinación De Mercurio En Mineros Artesanales En La Comunidad Puzuno De La Ciudad Del Tena. 135.
- Gerais, M. (2018). Cuantificación y especiación de mercurio en muestras de sedimentos de arroyos y ríos de Paracatu , MG , Brasil , utilizando un analizador de mercurio directo ®. 1–24.
- Luna Arcila, M. M., & Soto Hoyos, E. J. (2016). Consideraciones Ambientales por el uso de mercurio en mineria aurifera en el municipio del Bagre, Antioquia. Estrategias de Produccion Limpia. *Universidad De Córdoba, Facultad De Ingeniería*.
- Marrugo-Negrete, J., Durango-Hernández, J., Calao-Ramos, C., Urango-Cárdenas, I., & Díez, S. (2019). Mercury levels and genotoxic effect in caimans from tropical ecosystems impacted by gold mining. *Science of the Total Environment*, *664*, 899–907. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.340
- Marrugo-Negrete, J. L., Ruiz-Guzmán, J. A., & Ruiz-Fernández, A. C. (2018).
 Biomagnification of Mercury in Fish from Two Gold Mining-Impacted Tropical
 Marshes in Northern Colombia. Archives of Environmental Contamination and
 Toxicology, 74(1), 121–130. https://doi.org/10.1007/s00244-017-0459-9.
- Marrugo-Negrete, J., Pinedo-Hernández, J., & Díez, S. (2015). Geochemistry of mercury in tropical swamps impacted by gold mining. *Chemosphere*, *134*, 44–51. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.012
- MÉNDEZ, C. B. (2018). EVALUACIÓN DEL GRADO DE CONTAMINACIÓN CON

- MERCURIO (Hg) EN LAGUNA LA SEÑORAZA : EVALUACIÓN DEL GRADO DE CONTAMINACIÓN CON MERCURIO (Hg) EN LAGUNA LA SEÑORAZA : AGUA , SEDIMENTOS Y BIOTA.
- Ministerio de salud de Chile. (2014). *Guía Clínica: Vigilancia Biologica De La Población*Expuesta a Mercurio, Beneficiario De La Ley 20.590. Retrieved from

 http://web.minsal.cl/sites/default/files/files/Guia_Clinica_Vigilancia_Mercurio_final.pd

 f
- Muñoz Nieto, D. M. (2018). Estudio preliminar sobre el transporte de mercurio y su interacción en los sistemas agua, atmósfera y sedimentos. Caso de estudio:

 Ciénaga de Ayapel Departamento de Córdoba. 122.
- Niane, B., Devarajan, N., Poté, J., & Moritz, R. (2019). Quantification and characterization of mercury resistant bacteria in sediments contaminated by artisanal small-scale gold mining activities, Kedougou region, Senegal. *Journal of Geochemical Exploration*, 205(July), 106353. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106353
- Núñez, S. C. (2017). Biocumulación, toxicidad e interacción de metilmercurio y especies de selenio.
- Peña, J. (2019). MONITOREO Y CARACTERIZACIÓN DEL TRANSPORTE DE SEDIMENTOS DURANTE CRECIDAS O EVENTOS EXTREMOS DE EL NIÑO EN EL RÍO TUMBES. 8.
- Pinedo-Hernández, J., Marrugo-Negrete, J., & Díez, S. (2015). Speciation and bioavailability of mercury in sediments impacted by gold mining in Colombia.

 Chemosphere, 119, 1289–1295. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.044

- Pinzón, C., & Fajardo, C. (2018). Impacto del mercurio en los ecosistemas colombianos y las técnicas aplicables para su biorremediación. 1–12.
- Rafael, A., & Carey, C. (2015). Vigilancia epidemiológica y evaluación del impacto en salud por exposición ocupacional y ambiental a mercurio en los departamentos de la zona de la Mojana, Colombia, 2014 - 2015*4*29. 2014–2015.
- Reis, AT, Coelho, J. P., Rodrigues, S. M., Rocha, R., Davidson, C. M., Duarte, A. C., & Pereira, E. (2018). Desarrollo y validación de una técnica simple de termodesorción para la especiación del mercurio en suelos y sedimentos. 1–16.
- Reis, Ana Teresa, Davidson, C. M., Vale, C., & Pereira, E. (2016). Overview and challenges of mercury fractionation and speciation in soils. TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 82, 109–117. https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.05.008
- Rezende, P. S., Silva, N. C., Moura, W. D., & Windmöller, C. C. (2018). Quantification and speciation of mercury in streams and rivers sediment samples from Paracatu, MG, Brazil, using a direct mercury analyzer®. *Microchemical Journal*, 140(April), 199–206. https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.04.006
- Rocha-Román, L., Olivero-Verbel, J., & Caballero-Gallardo, K. R. (2018). Impacto de la minería del oro asociado con la contaminación por mercurio en suelo superficial de san martín de loba, sur de bolívar (Colombia). Revista Internacional de Contaminacion Ambiental, 34(1), 93–102.
 - https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.01.08
- Rubiano Galvis, S. (2018). El mercurio en la minería ilegal de oro en los países del Bioma Amazónico. Diagnóstico de flujos comerciales, información científica y

- respuestas institucionales. 85. Retrieved from https://www.gaiaamazonas.org/uploads/uploads/books/pdf/Informe_Hg_FGA_RAIS G_-_con_mapas.pdf
- Ruiz Chaves, I. (2016). Metodologías analíticas utilizadas actualmente para la determinación de mercurio en músculo de pescado. *Pensamiento Actual*, *16*(26), 113. https://doi.org/10.15517/pa.v16i26.25187
- Rumayor, M., Gallego, J. R., Rodríguez-Valdés, E., & Díaz-Somoano, M. (2017). An assessment of the environmental fate of mercury species in highly polluted brownfields by means of thermal desorption. *Journal of Hazardous Materials*, 325, 1–7. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.068
- Sánchez, J. G., Sáenz, A. P., María, D., & Echavarría, A. (2017). *Embalses De Empresas Públicas De Medellín*, 5353, 49–63.
- Saniewska, D., & Bełdowska, M. (2017). Mercury fractionation in soil and sediment samples using thermo-desorption method. *Talanta*, *168*(March), 152–161. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.03.026
- Villamil, M. R. (2012). Desarrollo de un dispositivo basado en la desorción térmica para la identificación de especies de mercurio.
- Villamil, M. R. (2015). Nuevos desarrollos en la identificación de especies de mercurio

en sólidos mediante desorción térmica.

- Wang, M., Zhu, Y., Cheng, L., Andserson, B., Zhao, X., Wang, D., & Ding, A. (2018).
 Review on utilization of biochar for metal-contaminated soil and sediment
 remediation. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 63, 156–173.
 https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.08.004
- Zhang, C., Yu, Z. gang, Zeng, G. ming, Jiang, M., Yang, Z. zhu, Cui, F., ... Hu, L. (2014).

 Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability.

 Environment International, 73, 270–281. https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.08.010

ANEXOS

Resultados de perfiles de Termodesorción.

Tabla 6. Termograma para el Río Teta.

Tubia 6. Termograma para et Rio Teia.								
Código		Hg						
	Temperatura	[ug/kg]						
	100	34.81						
	150	381.91						
Río Teta	200	4437.25						
	250	4303.91						
	300	1176.37						
Río	350	702.92						
	400	470.30						
	500	371.89						
	600	81.61						
	650	24.18						

Tabla 7. Termograma para Guaranda.

Código	Temperatura	Hg [ug/kg]
	100	2.42
	150	37.26
	200	177.14
la	250	153.50
Guaranda	300	47.87
	350	15.39
	400	6.79
	500	9.98
	600	3.86
	650	2.70

Tabla 8. Termograma para Jégua

Código	Temperatura	Hg [ug/kg]
	100	0.15
	150	3.11
	200	12.23
	250	44.08
Jégua	300	8.00
	350	5.44
	400	1.78
	500	2.69
	600	1.48
	650	0.00

Tabla 9. Termograma para Ciénaga Machado.

Código	Temperatura	Hg [ug/kg]
	100	0.94
	150	6.71
adc	200	18.33
Ciénaga Machado	250	67.79
Ma	300	7.61
3a]	350	5.96
nag	400	2.44
Cié.	500	2.85
	600	1.96
	650	0.00

Tabla 12. Concentraciones de Hg-T Y la de su respectiva extracción secuencial

	100°									
SEDIMENTO	C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400° C	500°C	600°C	650°C
Hg-T	1.54	11.45	24.27	54.87	15.91	10.87	6.83	8.18	2.53	1.30
QUEBRADONA										
FASE 2	0.71	4.21	9.57	48.19	1.17	10.41	4.66	3.66	0.70	0.00
FASE 3	0.97	5.86	11.61	7.89	2.19	1.63	0.64	1.10	0.27	0.00
FASE 4	1.89	4.62	4.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hg-T	3.39	7.09	18.97	69.35	33.60	24.16	22,02	6.60	2.53	0.05
ENCARAMADA										
FASE 2	2.52	6.53	10.43	58.83	34.55	23.29	17.29	5.47	2.61	0.00
FASE 3	2,31	7.68	6.78	10.37	1.57	0.97	0.34	0.69	0.42	0.00
FASE 4	2.92	4.62	6.73	2.27	1.03	0.68	0.02	0.00	0.00	0.00
Hg-T	0.96	7.46	20.15	57.41	26.64	18.31	7.52	6.91	1.77	0.51
C.CAIMANERA										
FASE 2	0.94	3.42	7.57	55.67	21.09	10.79	5.66	5.53	0.68	0.00
FASE 3	1.61	5.27	12.39	34.76	12.07	1.45	1.32	2.76	1.15	0.00
FASE 4	1.33	3.85	9.33	9.85	1.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

NOTA: La concentración mostrada se reportó en μg/Kg