

Detección electroquímica para la cuantificación directa de mercurio total en humanos

Electrochemical detection for direct quantification of total mercury in humans

Carrión, Nereida¹; Márquez, Jairo²; Márquez, Olga^{*2}; Márquez, Keyla³; Weinhold, Elkis²; Ortiz, Reynaldo²

¹ Centro de Química Analítica, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1000 – Venezuela.

² Laboratorio de Electroquímica, Grupo de Energía y Petróleo, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101 – Venezuela

³ Núcleo Universitario Alberto Adriani, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, El Vigía 5145 – Venezuela
olgamq@gmail.com

Resumen

La contaminación por mercurio es importante en regiones mineras de nuestro país. Se destaca la contaminación mercurial en zonas auríferas, bien por la explotación de minas de oro, o por explotación artesanal acuífera. Son variadas las técnicas analíticas disponibles para la cuantificación en la población venezolana de mercurio en orina: Espectroscopía de absorción atómica con vapor frío, CVAAS; Espectrometría de emisión atómica con plasma inducido, ICP-AES; Espectrometría de masas con plasma inducido, ICP-MS; Espectrometría de absorción atómica con horno de grafito, GFAAS; todas ellas con equipos costosos, altos costos de análisis y de acceso restringido. Se trata de proponer el diseño y construcción de un sensor electroquímico, de bajo costo, simple manipulación, automatizado, confiable, de uso masivo y reutilizable, para la cuantificación de mercurio total en orina.

Palabras clave: mercurio, contaminación mercurial, sensor electroquímico, detector de mercurio, detección electroquímica

Abstract

Mercury contamination is important in mining regions of our country. Mercurial contamination in gold areas stands out, either by the exploitation of gold mines, or by artisanal aquifer exploitation. The analytical techniques available for quantification in the Venezuelan population are varied for mercury in urine: Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy, CVAAS; Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES; Induced Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS; Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, GFAAS; all with expensive equipment, high analysis costs and restricted access. The aim is to propose the design and construction of an electrochemical sensor, low cost, simple manipulation, automated, reliable, of massive use and reusable, for the quantification of total mercury in urine.

Key words: mercury, mercurial contamination, electrochemical sensor, mercury detector, electrochemical detection

1 Introducción

La presencia de mercurio en varias localidades de Guayana, en algunos casos con concentraciones superiores a los límites permitidos por la Organización mundial de la Salud, exige la realización de medidas frecuentes, continuas, secuenciales, en grandes sectores de la población, del contenido de mercurio en el organismo. Ello requiere del uso de un método y equipo, económicos y de uso rápido, frecuente, confiable y masivo. El dispositivo cuya construcción se propone, sería además, de uso general a toda la población, independientemente de su ubicación y mecanismo de contaminación. El mercurio ha sido considerado, por la organización mundial de la salud, como uno de los diez principales químicos de preocupación. Según el informe del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), se estima que las emisiones globales de mercurio al aire de fuentes antropogénicas en 2015 fueron de aproximadamente 2.220 toneladas (UNEP, 2018). La contaminación por mercurio es importante en regiones mineras de nuestro país. Sobresale la contaminación mercurial en zonas auríferas, bien por la explotación de minas de oro, bien por explotación artesanal acuifera. Se han realizado estudios de la presencia de Hg total en habitantes de comunidades indígenas del Estado Bolívar de Venezuela (Álvarez y col., 2006). El Centro de Química Analítica de la UCV ha estado involucrado en el estudio de la contaminación mercurial en las comunidades aledañas a las minas de oro en la Guayana Venezolana (Matos A, 2010). La Facultad de Ciencias de la Salud de la Universidad de Carabobo ha hecho un seguimiento de la exposición humana al mercurio en Venezuela (Rojas 2010). El río Ocoña de Perú ha sido objeto de evaluación por la contaminación de mercurio en su cuenca (Palacios y col., 2013). También la comunidad científica colombiana ha prestado atención a la incidencia del mercurio en la salud humana (Altahoma y col., 2016). Los métodos electroquímicos han sido usados ampliamente para la determinación de mercurio, especialmente las técnicas de redisolución anódica (Sánchez J. y col.). Uno de los materiales más ampliamente usado es el oro, por su gran afinidad para amalgamarse con el mercurio (Giacomino y col., Hezard y col.). El carbón vítreo es otro de los materiales ampliamente usado en las técnicas de redisolución anódica para determinar Hg, entre otras cosas por mostrar una amplia ventana de potencial (Kamyabi y col., 2016). El electrodo de carbón vítreo se ha usado con mucha frecuencia como soporte para la preparación de electrodos modificados con nanopartículas, para la detección de Hg^{2+} , a nivel de puntos cuánticos. (Tian y col., (2020). Se ha evaluado el estado del arte en la determinación voltamétrica de Hg^{2+} por comparación de diseños, metodologías, mecanismos y rendimiento, entre otros (Gao 2013). La forma más tóxica es la del mercurio orgánico o metil mercurio. En el metil mercurio (MeHg), el Hg se comporta como una poderosa neurotoxina que produce un desequilibrio

cerebral. Además, esa especie afecta gravemente la cadena alimentaria una vez que entra en la atmósfera, contaminando el aire, el agua y los suelos (O'Connor y col., 2019). Se han realizado investigaciones más recientes para desarrollar nuevos materiales y tecnologías para la remediación de Hg (Moharem y col., 2019), especialmente materiales que poseen gran área superficial, gran porosidad, y muchos sitios activos para la adsorción. El Óxido de grafeno poroso, reducido y dopado con azufre nanoestructurado, ha sido utilizado para la detección electroquímica (Manna y col., 2018) de Hg^{2+} , mostrando una eliminación sensible y eficiente de esa especie. Se han realizado investigaciones más sofisticadas para desarrollar nuevos materiales y tecnologías para la remediación de Hg (Yuan y col., 2019). Se han propuesto métodos ecológicos (Tack y col., 2019), como la desorción térmica o la adsorción de carbón activado, los métodos innovadores han demostrado ser más rentables y respetuosos con el medio ambiente. La mayoría de estas tecnologías que tratan el suelo, el agua y el aire contaminados con Hg pueden basarse en biomateriales así como en el metabolismo de organismos, como plantas, algas y bacterias (Wang y col., 2019) .

Los índices de contaminación mercurial en poblados de la región de la Guayana venezolana sobrepasa, en algunos casos, lo establecido por la organización mundial de la salud (6 $\mu g/g$ en pelo y 25 $\eta g/ml$ en orina). Diversos estudios nos presentan contaminación en ríos y poblados de la región de Guayana, se menciona el río Yuduwani, afluente y contaminante del río Caura, también el Orinoco, el Ventuari y el Yuruari, asentamientos El Casabe y El Plomo en las riberas de los ríos Paragua y Caroní, también resalta la región del Callao (afectando a aquellas poblaciones cercanas, por ejemplo poblados indígenas como Yekuana, Sanema y a la flora y fauna de esas regiones). Hasta ahora, las técnicas más utilizadas y confiables son las técnicas espectrométricas, las cuales permiten determinar mercurio total, orgánico, inorgánico y elemental. El análisis se convierte en un problema, cuando éste se extiende a amplias zonas territoriales y grandes poblaciones, en estos casos se desea contar con un método, técnica y dispositivo, que simplifiquen, agilicen y hagan accesible estos análisis, sin pérdida de confianza en los resultados de la cuantificación. Se pretende construir un sensor (electroquímico) a mercurio total en orina, que satisfaga estos últimos requerimientos y que constituiría una solución general a esta problemática de cuantificación rápida y masiva.

Actualmente se dispone de variadas técnicas analíticas para el análisis mercurial en orina. La técnica de Espectrometría de Absorción Atómica con Vapor Frío ha sido ampliamente utilizada en determinación de mercurio total en orina a niveles de ppb. Espectrometría de masas con plasma inducido con o sin generación de vapor en frío también ha sido utilizada con éxito, a niveles de ppb y ppt. También la espectrometría de

emisión atómica con plasma inducido, la espectrometría de emisión atómica con horno de grafito y otras técnicas Espectroscópicas y Espectrométricas han resultado exitosas en estas determinaciones. La situación actual de necesidad de análisis en grandes áreas, poblaciones, comunidades y ambiente son una limitante para el uso de estos equipos, ello debido, a la poca accesibilidad a los mismos, su alto costo, los altos costos del análisis, la limitada movilidad de estos equipos, no portabilidad y lentitud en el tratamiento de muestras.

La electrodeposición de los metales en las celdas electrolíticas es un proceso electroquímico que tiene lugar cuando a una solución que contiene iones metálicos se le aplica una corriente eléctrica. El movimiento de los iones positivos hacia el cátodo y el de los iones negativos hacia el ánodo provoca la deposición de los metales presentes en la solución en la superficie activa del cátodo. El principal uso de este tipo de tratamiento está relacionado con la reducción de metales tóxicos de aguas residuales. Es frecuente que en algunos procesos industriales se tengan efluentes con alto contenido de iones metálicos (del orden de 100.000 ppm) y las regulaciones ambientales exigen que estas cantidades estén del orden de 0,05 a 5 ppm. Los métodos electroquímicos son herramientas adecuadas para conseguir esta importante reducción. En efecto, esta técnica permite recuperar en pocas horas (según los casos) alrededor del 98% del metal disuelto. Paralelamente, la electroquímica ofrece una herramienta poderosa en química analítica.

El método de reducción de los iones metálicos implica una primera etapa de conversión al metal correspondiente sobre la superficie de un electrodo adecuado. Posteriormente se pueden seguir distintos caminos para remover el metal depositado para su posterior reutilización o cuantificación.

Las técnicas electroquímicas lucen promisorias, pues presentan características apropiadas a estas necesidades, ellas son relativamente económicas, el equipamiento es liviano, de ágil cuantificación, se detectan niveles de ppb y pueden lograrse resultados confiables. En el Centro de Química Analítica de la UCV, el grupo de la Dra. Nereida Carrión, estudió, el análisis de mercurio orgánico en tejidos de peces (Díaz y col., 2008) utilizando técnicas espectroscópicas.

El uso de técnicas electroquímicas para estas determinaciones son tema de actualidad y se evalúan constantemente, las técnicas a ser utilizadas son: Voltametría de barrido lineal, voltametría cíclica y voltametría de pulso diferencial con redisolución anódica y el sensor electroquímico apropiado (nanopartículas de oro, oro sobre carbón vítreo). Se planteará una propuesta conjunta UCV – ULA para la construcción de un detector electroquímico portátil para cuantificar contaminación mercurial en pacientes del área minera.

2 Experimental

Materiales y Reactivos

Se utilizó agua ultrapura (de resistencia 18 MΩ cm⁻¹). Todos los reactivos utilizados fueron de alta pureza (grado HPLC), por lo que se usaron sin previo tratamiento. El material de vidrio fue introducido en un baño caliente (por debajo del punto de ebullición) de HNO₃ 1.0 M durante 1 hora dentro de una campana extractora de gases y luego enjuagado con abundante agua ultrapura. Se utilizaron los estándares de referencia de orina del lote H-99-01, H-99-03.

Aparatos

Los experimentos de voltametría cíclica se realizaron con un Ecochemie μ-Autolab o un Potenciostato / Galvanostato Bas 100W, acoplado a una PC. La superficie electródica fue caracterizada con un microscopio electrónico de barrido S-2500 acoplado a un detector de energía dispersiva EDX System Six Co.

Celda electroquímica y electrodos

Se utilizó una celda de vidrio de un compartimiento y tres electrodos Figura 1. El contraelectrodo o electrodo secundario fue un disco de platino; el electrodo de referencia consistió en un alambre de plata sumergido en una solución acuosa que contenía iones plata (Ag/Ag⁺). Como electrodos de trabajo se utilizó en un caso un disco de carbón vítreo (CV) y en otro caso un disco de carbón vítreo modificado con nanopartículas de oro (Au/CV).

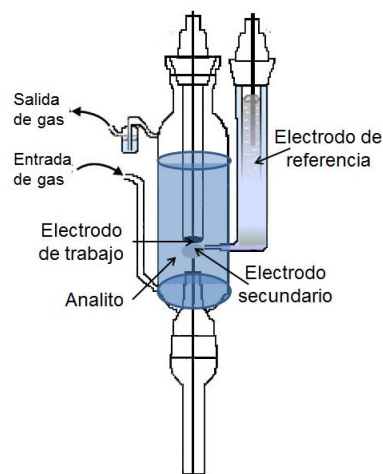


Figura 1-- Celda utilizada para los experimentos electroquímicos

3 Resultados

Preparación del sustrato de Carbón vítreo

La superficie del carbón vítreo (CV) se pulió usando la siguiente secuencia: lija de grano 1200, por al menos 1 minuto. Seguidamente, usando una tela de pulir, se trató

con alúmina de grados decrecientes (9, 5 y 1 mm, sucesivamente), ejerciendo un movimiento uniforme en forma de ∞ durante 5 min. cada vez. Entre cada etapa de pulido, la superficie se lavó con abundante agua ultrapura y se llevó a un baño de ultrasonido con etanol y, finalmente se hizo pasar por una corriente de N_2 para secar.

La figura 2 muestra una micrografía de la superficie pulida del carbón vítreo.

Deposición de nanopartículas de oro sobre CV

Para depositar las nanopartículas de oro, se sumergió el electrodo pulido de CV en una solución $0,25 \times 10^{-3}$ M de $HAuCl_4 + 0,1$ M de $NaNO_3$ como medio electrolítico y se corrieron varios barridos consecutivos en el intervalo (0,90 – 0,00) V, a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La figura 3 muestra el primer barrido del voltagrama para la electrodeposición de las partículas de oro. Finalmente, el electrodo de CV modificado con partículas de oro, se activó en una solución 0,5 M de H_2SO_4 , mediante 15 barridos Voltamétricos consecutivos en un intervalo de (0,20 – 1,40) V a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La Figura 4 muestra la formación de nanopartículas de oro depositadas mediante barridos consecutivos de voltametría cíclica

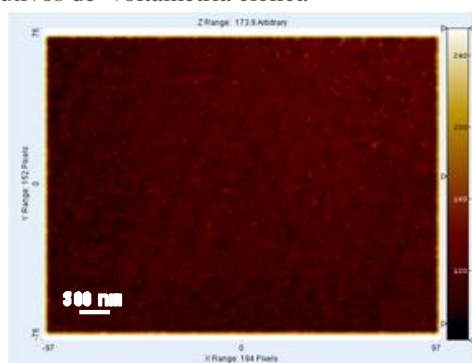


Figura 2.- Micrografía electrónica de barrido de la superficie pulida del electrodo de carbón vítreo

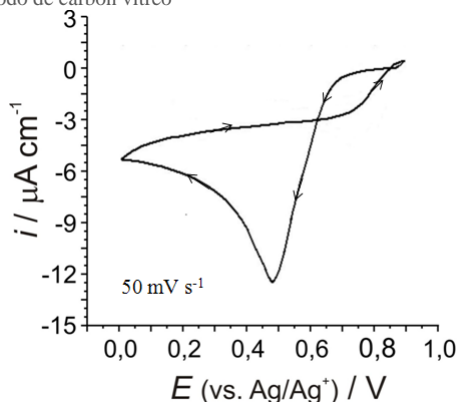


Figura 3.- Voltametría cíclica para la electrodeposición de las partículas de oro

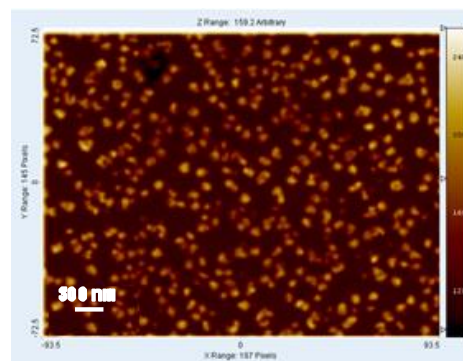
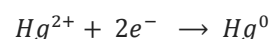


Figura 4- Micrografía electrónica del depósito de nanopartículas de oro sobre la superficie de carbón vítreo

Determinación de trazas de mercurio (Hg (II)) por Voltametría de redisolución anódica en un Electrodo de Carbón vítreo modificado con nanopartículas de oro

Para utilizar el método de preconcentración, se toma una alícuota de la muestra a analizar que contiene los iones Hg^{2+} y se somete a un proceso de reducción para depositar mercurio metálico sobre la superficie del electrodo:



Se realiza a un potencial determinado, durante un tiempo t. En este caso, se aplicó un potencial de $-4,0$ V (Vs. Ag/Ag^{+}), durante 180s. Seguidamente, se realiza un barrido en sentido anódico, para realizar la redisolución del mercurio y medir la corriente de pico, la cual es proporcional a la concentración del metal. (Figura 5).

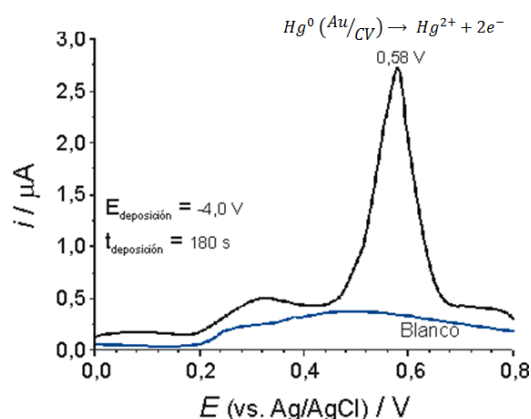


Figura 5.- Voltametría de barrido lineal del proceso de redisolución anódica del mercurio metálico sobre electrodo de carbón vítreo modificado con nanopartículas de oro

Voltametría de pulso diferencial de redisolución anódica

La voltametría de pulso diferencial de redisolución anódica consiste en aplicar al electrodo de trabajo un

potencial (contra el electrodo de referencia), como el mostrado en la figura 6.

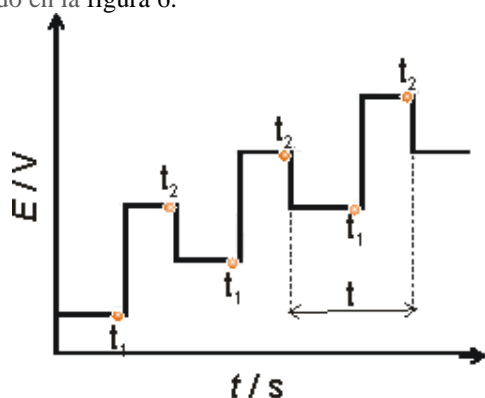


Figura 6.- Programa de potencial aplicado para la voltametría de pulso diferencial

La Figura 7 muestra la respuesta electroquímica del electrodo de trabajo por la aplicación del programa de potencial. Como esa función corresponde a la derivada $\frac{dI}{dt}$, el máximo de la curva (I_p) es un valor más apropiado para medir un parámetro proporcional a la concentración de especies bajo análisis.

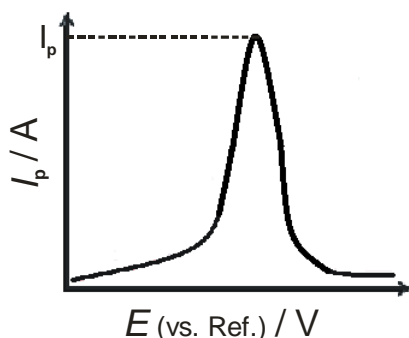


Figura 7.- Respuesta voltamétrica a la función de potencial aplicada, de acuerdo a la figura 6

Pretratamiento de las muestras de orina

Para destruir la matriz orgánica, se realizó una digestión húmeda por 15 minutos, llevando las muestras en viales de vidrio (en baño de maría) con una mezcla 2,5:1 de muestra/ HNO₃ concentrado. Luego se añadió 1 ml de HClO₄ concentrado a cada muestra y los viales se transfirieron a una estufa a 250 °C, calentando por aproximadamente 1 hora. Seguidamente se retiraron los viales y dejaron alcanzar la temperatura ambiente. A un volumen de 1 ml de la muestra digerida, se le añade una mezcla 1:1 de NaCl 10 mM/ HNO₃ 10 mM hasta alcanzar un volumen final de 5 ml.

Curva de calibración

Para determinar la concentración de Hg²⁺ en el Analito, se parte de una solución estándar madre de Hg²⁺ y, por dilución, se preparan varias soluciones en un intervalo de concentración de 0,5 a 1,5 nM. Una vez cumplida la etapa de preconcentración (reducción de los iones mercurio) y en cada caso, se corrieron voltagramas en

sentido anódico para disolver el mercurio metálico depositado en la superficie electródica, graficando la corriente máxima contra la concentración de iones Hg²⁺ (Figura 8). Para conocer la concentración de la muestra a analizar, se corre un Voltagrama con la muestra en el medio electrolítico, se mide la corriente I_p y se busca en la curva de calibración el valor correspondiente de la concentración, como se muestra en la figura 8. En este caso el valor fue de 1,12 nM.

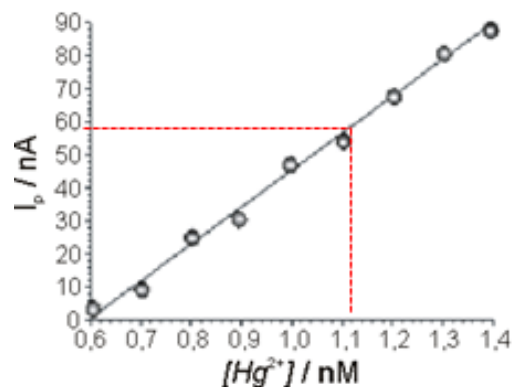


Figura 8.- Curva normal de calibración para la cuantificación de mercurio

Como la orina tiene una matriz complicada, también tiene impurezas inorgánicas, es preferible usar el método de adición de estándar para minimizar el efecto de esa matriz. Para ello se partió de una solución estándar madre de Hg²⁺ y, por dilución, se prepararon varias soluciones en un intervalo de 5 a 30 nM y se fueron añadiendo a la alícuota de muestra a analizar. La figura 9 muestra la curva de calibración. La concentración de la muestra corresponde al valor absoluto de la concentración, indicado por el intercepto en el eje x. En este caso, de 11 nM.

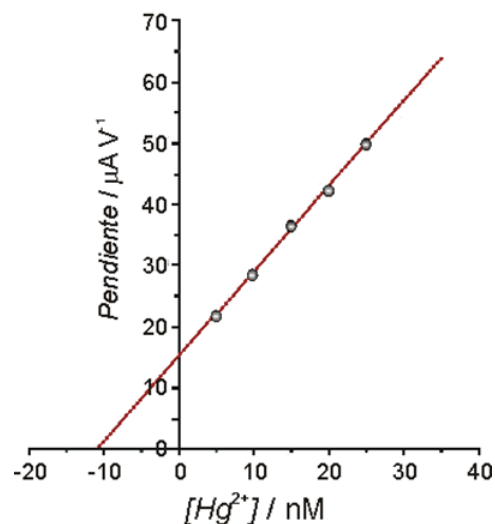


Figura 9.- Curva de calibración por adición de estándar

Detector portátil de Hg

Existen diversas y excelentes técnicas analíticas disponibles para la cuantificación de mercurio en orina. Todas ellas requieren equipos muy sofisticados con altos

costos de análisis y de acceso restringido. Ello conduce a considerar el uso de un método y equipo, económicos y de uso rápido, frecuente, confiable y masivo. El dispositivo cuya construcción se propone, sería además, de uso general a toda la población, independientemente de su ubicación y mecanismo de contaminación.

Objetivo: Poder disponer de un dispositivo confiable, económico, para análisis masivo, secuencial, de mercurio en orina. Diseño, construcción y optimización de equipo.

Descripción: La actividad se inicia con dos a tres diseños de sensores electroquímicos, para estudios de sensibilidad a mercurio. Interferentes y tratamiento.

Cuantificación: Se trata del diseño y construcción de un sensor electroquímico, de bajo costo, simple manipulación, automatizado, confiable, de uso masivo y reutilizable, para la cuantificación de mercurio total en orina.

Se propone seleccionar el sensor, optimizar las condiciones, construir y evaluar el prototipo, tratando con muestras reales de orina y estableciendo correlación con los métodos espectrométricos.

Un dispositivo de esta naturaleza, sustituye el uso de equipos costosos, el tratamiento engorroso de muestras, simplifica el análisis, disminuye y optimiza el tiempo requerido para éste y permite el análisis masivo.

La construcción masiva de este dispositivo, lo haría accesible a todas las comunidades, para conocimiento y registro de su estado de salud, y un adecuado y oportuno tratamiento médico cuando este sea requerido.

Se pretende construir un sensor (electroquímico) a mercurio total en orina, que satisfaga estos últimos requerimientos y que constituiría una solución general a esta problemática de cuantificación rápida y masiva.

Descripción:

El esquema electrónico es tan sencillo como el mostrado en la figura 10.

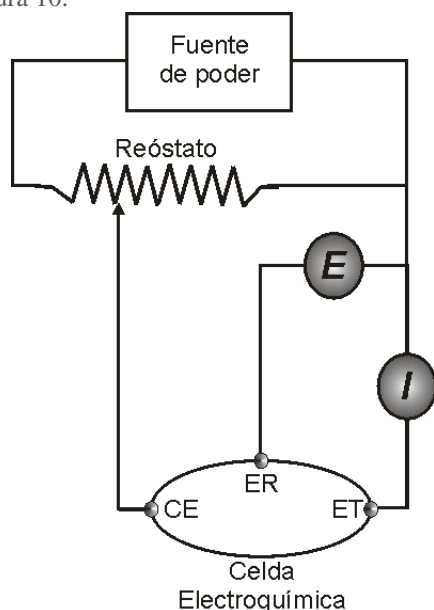


Figura 10.- Esquema propuesto para el prototipo de sensor electroquímico

El potencióstato permite controlar el potencial aplicado al electrodo de trabajo (ET), respecto a un electrodo de referencia (ER) no polarizable, el cual estará conectado al ET mediante un voltímetro de alta impedancia (ver figura 10). Para seleccionar el potencial a aplicar al ET, se ajusta el reóstato (resistencia variable), el cual estará conectado al ER. Si se observa algún cambio en el voltímetro, simplemente se retorna al valor deseado mediante el reóstato. La corriente que fluye entre el ET y el ER, se mide con el amperímetro y es éste el valor que es proporcional a la concentración del elemento analizado. Si la fuente de poder es una batería recargable, el dispositivo sería un potencióstato portátil.

Inicialmente se realizará una evaluación de sensores potencialmente útiles. Estudio de micro y nanoelectrodos de oro, nanopartículas de oro sobre grafito y carbón vítreo y posibilidad de uso de microsensor de plata.

4 Conclusión

La contaminación por mercurio es importante en regiones mineras. Los compuestos de mercurio que se producen durante la minería artesanal se depositan en los sedimentos de los ríos y suelos, donde por la acción bacteriana y bajo ciertas condiciones, se puede convertir en mercurio orgánico, el cual es muy tóxico.

Sobresale la contaminación mercurial en zonas auríferas, bien por la explotación de minas de oro, o por explotación artesanal aurífera. Los índices de contaminación mercurial en poblados de la región sobrepasan, en algunos casos, lo establecido por la organización mundial de la salud (6 µg/g en pelo y 25 ng/ml en orina).

El análisis se convierte en un problema, cuando éste se extiende a amplias zonas territoriales y grandes poblaciones, en estos casos se desea contar con un método, técnica y dispositivo, que simplifiquen, agilicen y hagan accesible estos análisis, sin pérdida de confianza en los resultados de la cuantificación.

Muchos espectroscopistas, realizan una etapa de preconcentración y redisolución electroquímica para luego llevar la muestra a su equipo de medida. Este procedimiento tiene varias limitantes, ya que la manipulación de la muestra puede ocasionar errores adicionales. Por otra parte, el tiempo de análisis se hace muy largo, requiriéndose instalaciones especiales de laboratorio y, para la cantidad de muestras que hay que tomar, no sería posible dar una respuesta oportuna al problema planteado con la contaminación mercurial. En este trabajo se han realizado experimentos por vía electroquímica, de preparación de electrodos, técnicas y procedimientos apropiados en la cuantificación de mercurio y diseño de un equipo electroquímico portátil (prototipo de sensor) apto, apropiado y versátil para evaluación tanto en laboratorio como en trabajo de campo. La técnica electroquímica ofrece la cuantificación directa durante la etapa de preconcentración, mientras que la etapa de redisolución

permite hacer una limpieza electroquímica del ET, para ser reusado en otro análisis. En resumen: en una sola corrida, se hace la preconcentración y la cuantificación.

5 Resultados esperados para el futuro próximo:

Construcción de un equipo electroquímico sencillo, liviano, de fácil manejo, para tratamiento masivo de muestras y de rápida respuesta en la cuantificación total de mercurio en muestras de orina. Preparación de un electrodo que sirva de sensor electroquímico, apto para la cuantificación de mercurio total en orina, a la vez de obtener una metodología apropiada para el tratamiento de muestras de orina y cuantificación del mercurio total. En un esfuerzo conjunto entre el centro de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela y el grupo de Electroquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, se plantea la preparación de un prototipo de sensor portátil como el mostrado en la figura 11.

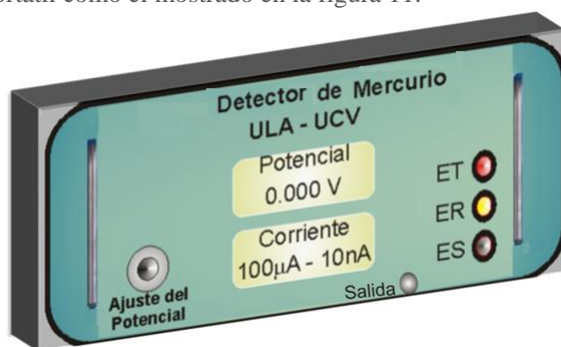


Figura 11.- Diseño de un sensor portátil para la cuantificación de mercurio total en pacientes de las comunidades mineras.

Referencias

Altahona EM, Carmona KL, 2016, Análisis de las concentraciones de mercurio en peces importados en la ciudad de barranquilla y riesgo potencial para la salud humana (Tutor: Fabio Fuentes). Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniera Ambiental. Universidad de la Costa – CUC (Colombia)

Álvarez L, Rojas L, 2006, Presencia de mercurio total en habitantes de los asentamientos indígenas EL Casabe, Municipio Autónomo Raúl Leoni y El Plomo, Municipio Autónomo Manuel Carlos Piar – Estado Bolívar. Saber, Universidad de Oriente, Venezuela. 18 (2) 161-16

Díaz D, Murillo M, Carrión, 2008, Speciation analysis of organomercurial compounds in Fish Tissue by capillary gas chromatography coupled to microwave-induced plasma atomic emission detection. *Avances en Química*, 3(2), 59-67

Gao C, Huang XJ, 2013, Voltammetric determination of mercury (II). *Trends in Analytical Chemistry* 51, 1–12

Giacomino A, Abollino O, Malandrino M, Mentasti E, 2008, Parameters affecting the determination of mercury by anodic stripping voltammetry using a gold electrode. *Talanta* 75 (1) 266-273

Hezard T, Laffont L, Gros P, Behra P, Evrand D, 2013, Hg (II) trace electrochemical detection on gold electrode. Evidence for chloride adsorption as the responsible for the broad baseline. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 697, 28 - 31

Kamyabi MA, Aghaei A, 2016, stripping voltammetric determination of mercury (II) using a glassy carbon electrode modified with gold nanoparticles. *Microchim Acta* 183, 2411–2419

Manna B, Raj C.R, 2018, Nanostructured sulfur-doped porous reduced graphene oxide for the ultrasensitive electrochemical detection and efficient removal of Hg(II). *ACS Sustainable Chem. Eng.* 6, 6175–6182.

Matos MA. (2010) Determinación de los Niveles de Mercurio Orina en los Niños de la Población de El Callao, Estado Bolívar, Venezuela. Tesis de licenciatura en Química. Universidad Central de Venezuela. (Tutora: Dra. Nereida Carrión).

Moharem M, Elkhatib E, Mesalem M, 2019, Remediation of chromium and mercury polluted calcareous soils using nanoparticles: Sorption – desorption kinetics, speciation and fractionation. *Environ. Res.* 366–373.

Mondal S, Chatterjee S, Mondal S, Bhaumik A, Mondal S, Chatterjee S, Mondal S, Bhaumik A, 2019, Thioether-functionalized covalent triazine nanospheres: a robust adsorbent for mercury removal. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 7, 7353–7361.

O'Connor D, Hou DY, Ok YS, Mulder J, Duan L, Wu QR, Wang SX, Tack FMG, Rinklebe J, 2019, Mercury speciation, transformation, and transportation in soils, atmospheric flux, and implications for risk management: A critical review. *Environ. Int.* 126, 747–761.

Palacios S, Alfonso P, Yáñez J, Higuera P, 2013, Evaluación de la contaminación de Mercurio en la cuenca del río Ocoña, Perú. Libro de actas del iii congreso internacional de Geología y minería ambiental para el ordenamiento territorial y el desarrollo. CARDONA – 2013. I.S.B.N.: 978 - 99920 - 1 - 769 - 2, pp. 241 – 248

Rojas M, 2010, Exposición ambiental y humana al mercurio en Venezuela: 2004-2008. *SALUS Revista de la Facultad de Ciencias de la Salud. Universidad de Carabobo* 14 (2) 33-40

Sánchez J, Castillo E., Corredor P, Agreda J, 2011, Determination of Mercury by Anodic Stripping Voltammetry in Aqua Regia Extracts. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 29(3), 197-210

Tack FMG, Rinklebe J, Ok YS 2019, Interactions between biochar and trace elements in the environment. *Sci. Total Environ.* 649, 792.

Tian B, Kou Y, Jiang X, 2020, Ultrasensitive determination of mercury ions using a glassy carbon electrode modified with nanocomposites consisting of conductive polymer and amino-functionalized graphene quantum dots. *Microchim Acta* 187, 210-220

UNEP, 2018, Global Mercury Assessment. United Nations Environment Programme, Geneva. USEPA, 2000. Constructed Wetlands Treatment of Municipal

Wastewater. EPA 625/R-99/ 010. United States Environmental Protection Agency.

Wang X, Wang S, Pan X, Gadd GM, 2019, Heteroaggregation of soil particulate organic matter and biogenic selenium nanoparticles for remediation of elemental mercury contamination. *Chemosphere* 221, 486–492.

Yuan Y, Xu HM, Liu W, Chen LH, Quan ZW, Liu P, Qu Z, Yan NG, 2019, Morphology-controlled synthesis and sulfur modification of 3D hierarchical layered double hydroxides for gaseous elemental mercury removal. *J. Colloid Interface Sci.* 536, 431–439.

Recibido: 07 de febrero de 2020

Aceptado: 30 de junio de 2020

Nereida Carrión. Dra. En Química Analítica (Univ. De Lyon, **Claude Bernard**, Francia). Licenciada en Química UCV – Venezuela. Miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias-UCV. Correo electrónico: nereida.carrion@gmail.com

Jairo Márquez : Ph.D. en Electroquímica (Univ. de Southampton, U.K.), licenciado en Química (UCV-ULA), miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias-ULA Correo electrónico jokkmarquez@gmail.com

Olga Márquez: Ph.D. en Electroquímica (Univ. de Southampton, U.K.), licenciada en Química (UCV-ULA), miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias-ULA.

Keyla Márquez: Msc. En Electroquímica Fundamental y Aplicada (ULA) Venezuela, Ing. Industrial (IUP Santiago Mariño), miembro del personal docente y de investigación del NUAA-ULA. Correo electrónico keylaenator@gmail.com

Elkis Weinhold: Dra. En Química Aplicada, mención Electroquímica (ULA), Licenciada en Química (ULA), miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias – ULA. Email: Correo electrónico elkisweinhold@gmail.com

Reynaldo Ortíz: Dr en Electroquímica (ULA), Licenciado en Química (ULA) Venezuela. Miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias. ULA Correo electrónico reynaldo@ula.ve