

HISTORIA NATURAL Y CULTURAL DEL MERCURIO



Miguel A. Blesa y Gerardo D. Castro



Miguel Angel Blesa es Investigador Superior de la Gerencia Química de la Comisión Nacional de Energía Atómica y Profesor Titular del Instituto de Investigaciones e Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de San Martín. Es también Presidente de la Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias. Sus intereses científicos barren un amplio espectro de temas, vinculados con la Tecnología Nuclear, la Química Ambiental, la Química inorgánica de Sistemas Coloidales y la Química de Materiales Inorgánicos.

Ha sido acreedor al Premio Química 2004 de la Academia de Ciencias del Mundo en Desarrollo (TWAS), Diploma al Mérito Konex 2003 y Premio Integración Mercosur 2006.



Gerardo Daniel Castro es Investigador de CONICET en CITEDEF y Profesor Asociado del Instituto de Investigaciones e Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de San Martín, donde es además Secretario Académico. Es también miembro del Colegio Directivo de la Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias. Sus intereses científicos conciernen a la Toxicología, los mecanismos celulares de la acción tóxica, el metabolismo de tóxicos hacia especies reactivas y la carcinogénesis química.



Blesa, Miguel A. ; Castro, Gerardo

Historia natural y cultural del mercurio / Miguel A. Blesa y Gerardo Castro. - 1a ed. - Buenos Aires : Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias, 2015.

E-Book.

ISBN 978-987-28123-3-1

1. Mercurio. 2. Historia. I. Castro, Gerardo II. Título

CDD 546.663

Fecha de catalogación:

Historia natural y cultural del mercurio

Miguel A. Blesa y Gerardo D. Castro

Diseño: AAPC

Edición: AAPC

Maquetador: Gabriel Gil

Editado en 2015 por



Prohibida su reproducción total o parcial sin citar la fuente

ISBN Nº 978-987-28123-3-1

Queda hecho el depósito que marca la Ley 11.723

<http://www.aargentinapciencias.org/>

© 2015 ASOCIACIÓN ARGENTINA PARA EL PROGRESO DE LAS CIENCIAS

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	10
CAPÍTULO 1: EL MERCURIO EN LA CULTURA	13
CAPÍTULO 2: LA QUÍMICA DEL MERCURIO	26
2.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL MERCURIO	26
a. Propiedades redox	28
b. La afinidad del mercurio por el azufre.....	30
c. Las amalgamas.....	32
d. Los compuestos organomercuriales.....	32
2.2. EL MERCURIO EN LA HISTORIA DE LA QUÍMICA	38
CAPÍTULO 3: EL MERCURIO EN LA NATURALEZA Y LA MINERÍA DEL MERCURIO	42
3.1. LOS MINERALES Y LAS MINAS DE MERCURIO	42
3.2. HISTORIA DEL MERCURIO EN LA MINERÍA DE ORO Y PLATA.....	47
CAPÍTULO 4: EL MERCURIO PUESTO EN EL AMBIENTE POR PROCESOS NATURALES Y POR SU USO POR EL HOMBRE	52
4.1. LAS FUENTES NATURALES.....	59
4.2. LAS FUENTES ANTRÓPICAS. USOS DEL MERCURIO.....	61
a. La quema de combustibles fósiles, la producción de cemento, la producción de metales no ferrosos y la incineración de residuos	64
b. El proceso Castner-Kellner	65

c. La minería de pequeña escala y artesanal del oro	65
d. Las baterías de mercurio	72
e. Los organomercuriales como fungicidas y preservantes.....	74
f. La catálisis por compuestos de mercurio	75
g. Los termómetros y barómetros y los interruptores y las lámparas de mercurio	76
h. Los usos en Odontología	82
i. Usos del mercurio en Medicina	83
CAPÍTULO 5: TOXICOLOGÍA DEL MERCURIO	87
5.1. INTOXICACIONES MASIVAS CON MERCURIO	88
a. Los sombrereros locos	88
b. Intoxicación con fungicidas órganomercuriales en Iraq.....	89
c. La enfermedad de Minamata.....	92
5.2. TOXICOCINÉTICA Y TOXICODINAMIA DEL MERCURIO	94
a. Toxicocinética del mercurio. Conceptos generales.....	94
b. Absorción.....	95
c. Distribución	96
d. Eliminación.....	98
e. Toxicodinamia del mercurio. Conceptos generales	100
f. Mercurio y carcinogénesis.....	102
g. Inmunotoxicidad.....	103
h. Toxicidad reproductiva.....	104
i. Los chicos y el mercurio	104
j. Efectos cardiovasculares	106
k. Aspectos regulatorios.....	106
5.3. TRATAMIENTO TERAPÉUTICO DE LA INTOXICACIÓN CON MERCURIO.....	113
5.4. LAS INICIATIVAS INTERNACIONALES PARA CONTROLAR EL RIESGO TOXICOLÓGICO DEL MERCURIO...114	

EPÍLOGO116

BIBLIOGRAFÍA.....118

ÍNDICE DE CUADROS

CUADRO 1. Mercurio en los cómics

CUADRO 2. Mercurio en el Decálogo de Krzysztof Kieslowski: una interpretación personal

CUADRO 3. La tumba de Qin Shi Huang

CUADRO 4. El mercurio en la Electroquímica

CUADRO 5. El fulminato y el tiocianato de mercurio

CUADRO 6. La minas de Almadén e Idrija

CUADRO 7. La mina de Huancavelica, Perú

CUADRO 8. El proceso Castner-Kellner

CUADRO 9. ¿Minería o Castner-Kellner?

CUADRO 10. Los espectros de emisión atómicos

CUADRO 11. Desinfección fotoquímica con lámparas de mercurio: La facilidad Catskill/Delaware de desinfección ultravioleta para la ciudad de Nueva York

CUADRO 12. Recomendaciones en caso de rotura de una lámpara de mercurio

CUADRO 13. Los pañales de tela, las pañaleras y el acetato de fenilmercurio

CUADRO 14. Recomendaciones sobre el consumo de pescado de la National Academy of Science de EE.UU, a través de su Institute of Medicine

ÍNDICE DE FIGURAS

Nota: No se numeran las figuras insertas en los cuadros, ni las imágenes que sirven de acápites a los capítulos.

Figura 1. *Dos aproximaciones disímiles a Mercurio*

Figura 2. *Parad shivlings*

Figura 3. *Dos imágenes de Freddy Mercury*

Figura 4. *Imágenes de Orfeo, de Jean Cocteau (1950)*

Figura 5. *El espejo del Gran Telescopio Cenital de la Universidad de British Columbia, y una imagen obtenida con él*

Figura 6. A la izquierda, catión metilmercurio, a la derecha, cloruro de metilmercurio

Figura 7. A la izquierda, dimetilmercurio; a la derecha, el catión etilmercurio

Figura 8. La proteína merB

Figura 9. Resistencia de plantas transgénicas al mercurio

Figura 10. Lavoisier y Priestley

Figura 11. Símbolos alquímicos de elementos químicos y planetas

Figura 12. Sindoor

Figura 13. Contribución porcentual por país a la producción global de mercurio en 2009

Figura 14. Portada de De Architectura

Figura 15. Portada de De Re Metallica Libro XII

Figura 16. El ciclo global del mercurio

Figura 17. Evolución de los contenidos de mercurio en los reservorios

Figura 18. Origen de las emisiones antrópicas

Figura 19. La Quimera del Oro, de Charles Chaplin

Figura 20. Niveles de mercurio en sedimentos del lago Buchanan

Figura 21. Niveles de plomo, cromo y mercurio en sedimentos del Riachuelo

Figura 22. Niveles de mercurio en las aguas de Matanza-Riachuelo

Figura 23. Fuentes antrópicas del mercurio atmosférico

Figura 24. Fuentes antrópicas del mercurio global

Figura 25. Tienda de oro, Laberinto, Perú, y un horno de quemado de amalgama

Figura 26. Niveles de mercurio en pescado en Puerto Maldonado (Perú)

Figura 27. Zona de estudio del proyecto CAMEP

Figura 28. Esquema de una batería de mercurio

Figura 29. El uso de mercurio en pilas tipo botón, y su reemplazo

Figura 30. Antisépticos y desinfectantes organomercuriales

Figura 31. Avisos de mercurocromo y merthiolate

Figura 32. Catalizador que se forma en la reacción de hidratación del acetileno

Figura 33. El manómetro de Torricelli

Figura 34. Evolución del contenido de mercurio de las lámparas

Figura 35. Secadero de pieles de conejo para una fábrica de fieltro

Figura 36. Imágenes de Hatter (Alicia en el País de las Maravillas) y de Mad Hatter (Batman)

Figura 37. La enfermedad de Minamata

Figura 38. El movimiento del metilmercurio en el organismo

Figura 39. Evolución de la concentración de mercurio en una hebra de pelo, después de una exposición única

Figura 40. Relación dosis-respuesta en el envenamiento masivo con organomercuriales en Iraq en 1971 (I)

Figura 41. Relación dosis-respuesta en el envenamiento masivo con organomercuriales en Iraq en 1971(II)

Figura 42. Sustancias para el tratamiento de la intoxicación con mercurio

INTRODUCCIÓN



Allá por 1959 C.P. Snow pronunció una conferencia en la que describía e indagaba sobre la falta de comunicación entre las Ciencias Fáticas y las Ciencias Sociales y Humanidades (Snow, 1987). Esa visión generó controversias encendidas, y dejó como secuela la imagen de la dicotomía de las dos culturas. Una de las formas de tender puentes entre “Las Dos Culturas”, es intentar realizar lecturas integrales de algunos de los temas tradicionalmente vinculados con las ciencias fáticas. Este librito nace de esa idea.

Los elementos químicos, pilares de esa construcción que llamamos Química, brindan una excelente oportunidad para eso. Son innumerables las formas en la que las sustancias químicas en general (y los elementos en particular) invaden las esferas de la creatividad artística, del desarrollo de las culturas y de la vida cotidiana. Y dentro de los elementos químicos, uno de los más notables es sin duda el mercurio, ligado a las mitologías, a la alquimia, a la explotación del oro y la plata en la América conquistada por España, por no mencionar sus otros usos tecnológicos.

En el intento del hombre por usar todos los elementos físicos de su entorno para desarrollar su cultura y su civilización, se ha ido recorriendo un camino que típicamente comienza con el descubrimiento de las posibilidades prácticas que brinda su uso. Después (a veces mucho después) viene la evidencia de los efectos nocivos, no deseados, asociados con ese uso, y el eventual remplazo de materiales peligrosos por otros más inocuos. Es así que el mercurio fue durante mucho tiempo una sustancia asociada con virtudes mágicas, y es en la actualidad un villano que la humanidad trata de desterrar de su entorno.

La escala global de las actividades del hombre obliga a repensar sobre el uso de los recursos naturales. Se ha propuesto que hemos entrado en una nueva etapa geológica, el Antropoceno, que se reconoce por los cambios que están teniendo lugar en esa delgada capa de cebolla del planeta que constituye el hábitat del hombre. Son preguntas entonces válidas en la actualidad cuál es comportamiento global del mercurio: cómo se mueve, y cómo afecta al hombre y a la biota toda.

Por esos motivos, este librito recorre los aspectos de la cultura en los que está presente el mercurio, pero también su química, especialmente su química ambiental y su toxicología. El remate es la descripción de las herramientas de gestión global que usa el hombre para analizar el uso de los recursos naturales, en este caso el mercurio.

El puente tendido entre las dos culturas es precario. Algunas secciones no requieren un bagaje importante de conocimientos de ciencias fácticas; otras, pueden resultar poco accesibles. Esperamos que el diseño del librito permita escoger secciones a leer, y secciones a ignorar.

CAPÍTULO 1

EL MERCURIO EN LA CULTURA



*Love is like quicksilver in
the
hand. Leave the fingers
open and it stays . Clutch it
and it darts away.*

*(El amor es como el
mercurio en la mano: si la
dejas abierta se queda, si
cierras el puño se escurre y
se va)
Dorothy Parker*

A la izquierda, una imagen de la película Orfeo de Jean Cocteau. Al medio, una imagen de un minero en Perú manipulando mercurio sin precaución alguna. A la derecha, una cita de la escritora norteamericana Dorothy Parker.

Este libro trata sobre el mercurio, elemento químico conocido y usado por el hombre desde tiempos remotos. El mercurio combina en forma inusual las propiedades metálicas con la fluidez típica de los líquidos; a ello suma una densidad inusualmente elevada para un líquido. El mercurio es un elemento

químico, de número atómico 80. Tiene muchos *isótopos* estables, que difieren en el número de neutrones en el núcleo; el isótopo más pesado tiene 124 neutrones. Es así uno de los elementos estables más pesados presentes en la naturaleza. Sólo el talio, el plomo y el bismuto tienen isótopos estables más pesados. Le cabe pues muy bien el mote de *metal pesado*, designación que, de forma bastante ambigua, identifica a elementos metálicos habitualmente tóxicos.

Pocos elementos químicos tienen tantas connotaciones culturales como el *mercurio*. Los romanos lo conocían como *hydrargyrum*, palabra derivada del nombre griego *Υδραργυρος*, y que significa algo así como “plata acuosa”, o “plata líquida”. Los químicos usan el símbolo Hg para representarlo, precisamente en función de su nombre latino. Su actual nombre alemán es *quecksilber* e incluso en inglés acepta el nombre alternativo de *quicksilver*; estos términos significan “plata viva”, y de nuevo hacen alusión a su movilidad. Es fácil comprender la vinculación que hacen estos términos, *hydrargyrum*, *quecksilber*, *quicksilver*, con la plata y con su fluidez.

Pero el nombre más universalmente usado es ahora el de *mercurio*. Esta designación proviene del nombre del dios de la mitología romana, equivalente al Hermes de la mitología griega. Este dios se asocia al comercio; al discurso elocuente, la poesía y la escritura; a la comunicación y los mensajes (comunicación social, diríamos ahora); a los viajes, incluso de almas después de la muerte, o en sueños. El temperamento *mercurial* es volátil, errático. *Hermes Psicopompo* lleva las almas de los muertos al inframundo; *Hermes Agoreo* era el patrón del comercio (del ágora de Atenas); *Hermes Diactoros* era el mensajero de los dioses. El caduceo, que se ve en ambas imágenes de la Figura 1, con sus dos serpientes entrelazadas, fue, según la mitología griega un regalo de Apolo a Hermes, y un símbolo del movimiento y también del infinito; el caduceo fue adoptado como símbolo de asociaciones comerciales y de las ciencias económicas. Hesíodo, en *Los Trabajos y los Días*, atribuye a Hermes el haber dotado a Pandora de su poder de seducción, de su discurso, y también de un carácter inconstante y mentiroso.



Figura 1. Dos aproximaciones disímiles a Mercurio. A la izquierda, Mercurio de Peter Paul Rubens (óleo sobre lienzo, 1636-1638, Museo del Prado, Madrid). A la derecha, Mercurio de Pierre et Gilles - Pierre Comtoy y Gilles Blanchard (fotografía pintada, 2001, Galería Jérôme de Noirmont, Paris)

Los escitas habitaron durante diez siglos (a partir del siglo XIII aC) una amplia región de Europa (lo que hoy es Rumania, Bulgaria y Ucrania) y de Asia; guerrearon con los persas y con Alejandro Magno. Sobre los reyes escitas, dice Herodoto en el *Capítulo VII, Libro V* de su *Historia* (<http://www.cayocesarciligula.com.ar/grecolatinos/herodoto/05.html>) que los reyes escitas veneraban especialmente a Mercurio, de quien se consideraban descendientes. En su libro *Germania* Tácito dice

que Mercurio era el dios principal de los germanos en el siglo I (Tácito, aproximadamente 100 d. C.), en probable alusión a *Odin* (o *Wotan*), que compartía algunas de características del dios romano. También en el Hinduismo el mercurio juega un papel importante. Uno de los símbolos del dios Shiva es el *Parad lingam* (en sánscrito) o *Rasalingam* (en lengua tamil), que se hace con mercurio. Se supone que en el sistema médico Shidda poseían el secreto de solidificar mercurio y esculpir con él las imágenes del dios. Se comercializa aun hoy el llamado *Parad Shivling*, hecho de plata y mercurio y al cual se atribuye virtudes tántricas como ayudar a que se cumplan los deseos, o como complemento esencial de la medicina para una curación efectiva.



Figura 2. Parad shivlings ofrecidos en el mercado de Internet. El de la derecha, va acompañado con un texto que comienza diciendo: El mercurio, como el semen del Señor Shiva, es la encarnación física del fuego de la transformación. Vemos reaparecer la asociación del mercurio con el cambio (<http://www.google.com/translate?u=http%3A%2F%2Fgoodamulets.blogspot.com.ar%2F2012%2F03%2Ffree-from-debt-free-from-illness-free.html&hl=en&ie=UTF8&langpair=en|es&langpair.x=11&langpair.y=8>)

El mercurio, *plata viva, plata líquida* encarna esas características, y simboliza los cambios, la movilidad. Todo esto hará del mercurio un elemento clave en la alquimia.

El término *Mercurio* ha sido tomado para designar muchas cosas.

Mercurio es el planeta más interno del Sistema Solar; para los griegos, el planeta era *Apolo* al amanecer y *Hermes* al anochecer. Mercurio está compuesto mayoritariamente de ¡hierro! (Smith y col. 2012). Su movimiento rápido y su notable característica de ser visible al amanecer y al anochecer, y la inversión del sentido aparente de movimiento en algunos casos fue el motivo de su identificación con el mensajero de los dioses. En muchos idiomas, los días de la semana se nombran en función de los cuerpos celestes móviles observados en la antigüedad: *Miércoles* el día de Mercurio (*Wednesday*, en inglés deriva del dios nórdico Wotan, equivalente a Odin, que fuera como ya se dijo equiparado a Mercurio), como Lunes lo es de la Luna, Marte de Marte, Jueves de Júpiter, Viernes de Venus, Sábado de Saturno y Domingo (*Sunday* en inglés) del Sol.

Mercurio es un personaje femenino del cómic *X-men*, y también existe otro personaje, masculino, cuyo nombre original es *Quicksilver* y que ha sido traducido al español como Mercurio.

El Mercurio es un tradicional periódico chileno, fundado en 1827 en Valparaíso y replicado en 1900 en Santiago. En Chile es *el periódico más antiguo en habla hispana, y el diario de los porteños*. Por su condición de mensajero de los dioses, Mercurio ha prestado su nombre a muchos periódicos en todo el mundo: *The Mercury*, de Hobart, Tasmania (Australia), *San Jose Mercury News*, de San Jose, California (EE.UU.), *The Mercury* de Durban, KwaZulu-Natal (Sudáfrica), el *Sunday Mercury* de Birmingham, Reino Unido de la Gran Bretaña. En nuestra región, podemos mencionar *El Mercurio* de Tamaulipas (México), *El Mercurio* de Cuenca (Ecuador), y especialmente, *El Mercurio Peruano* publicado entre 1791 y 1795.

Y no nos olvidemos de *Farrokh Bomi Bulsara*, que cambió su nombre en homenaje a su *Mother Mercury*; su temperamento era sin duda mercurial.



Figura 3. Dos imágenes de Freddy Mercury

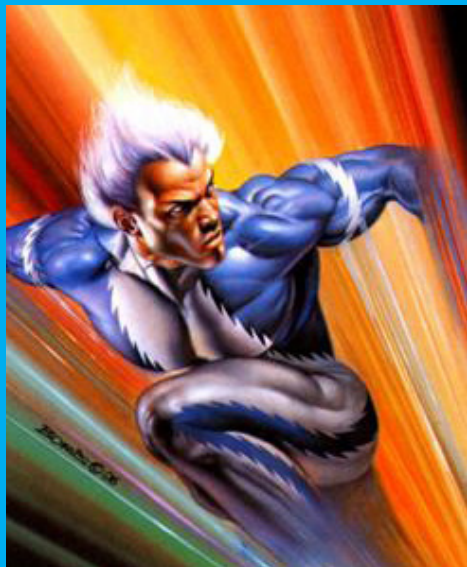
También se ha sugerido que el nombre del amigo de Romeo en *Romeo y Julieta* de Shakespeare, *Mercutio*, está vinculado con el carácter mercurial del personaje. Si bien el origen del nombre parece ser una deformación de *Marcuccio*, la interpretación mencionada es muy plausible.

No debe extrañar que en Astrología el planeta Mercurio evoque significados similares. Mercurio, simbolizado ♿, se asocia con la comunicación, la racionalidad, la adaptabilidad y la variabilidad. Es, especialmente, *el mensajero*, de allí su asociación con servicios postales: fue el primer símbolo del Servicio Postal de EE.UU. Estas ideas son evocadas musicalmente por el compositor inglés Gustav Holst en su suite orquestal *Los Planetas*, cuyo tercer movimiento, ligero y scherzando, es *Mercurio, el mensajero alado* (escuchar en <http://www.youtube.com/watch?v=AHVsszW7Nds>).

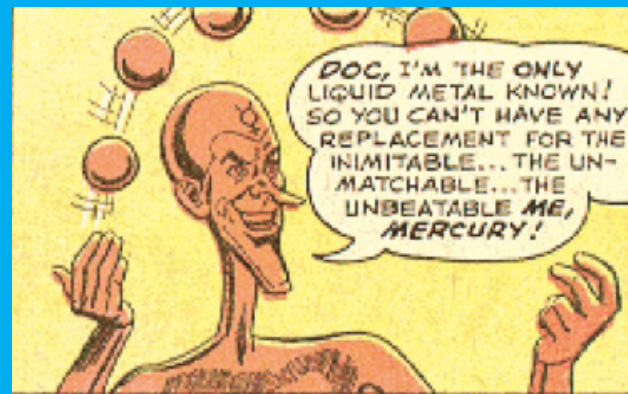
CUADRO 1

Mercurio en los cómics

Los autores de estas líneas no son precisamente expertos en cómics, y adentrarse en la maraña de personajes vinculados con el mercurio les resultó muy arduo. Baste decir que parece haber dos personajes principales, llamados en inglés *Mercury* y *Quicksilver* respectivamente. *Mercury*, también llamada Cassidy Kincaid, es un personaje de Marvel Comics que está compuesta por una sustancia mercurial no tóxica, que puede cambiar de forma y solidificarse. *Quicksilver* es un mutante, hijo de *Magneto*, miembro de la Hermandad de Mutantes Malignos, capaz de moverse a velocidades ultrasónicas, de desplazarse fuera de la corriente del tiempo y el espacio y de saltar al futuro. Puede verse que las características atribuidas a los personajes están vinculadas con las del elemento químico y del dios romano. También existen otros dos personajes, llamado *Hermes* y *Mercurio*, que representan al dios griego y al dios romano respectivamente. Y finalmente, existen los *Metal Men*, seis robots inteligentes: Oro, Hierro, Plomo, Mercurio, Platino y Estaño. El lector interesado en el tema puede consultar las abundantes páginas e imágenes disponibles en Internet, comenzando por Wikipedia.



A la izquierda, Quicksilver; al medio Mercury (Cassidy Kincaid) y a la derecha abajo, el integrante de los Metal Men, Mercury



No es casualidad que se use la palabra para designar tantas cosas distintas; en el fondo está sin duda la fascinación vinculada con los atributos ya mencionados del dios Mercurio (Hermes). Y como para reflexionar, cabe recordar que el dios se asocia además con las trampas, engaños, artilugios que incluyen el robo, y también con la buena suerte.

Cuadro 2

Mercurio en el Decálogo de Krzysztof Kieslowski: una interpretación personal

El cineasta polaco buscó ilustrar los pecados contra cada uno de los Diez Mandamientos en su serie el Decálogo. En el Episodio X, dos hermanos heredan una colección de sellos postales (estampillas) de gran valor. Esa colección tiene dos series que se destacan: una completa, que ilustra el vuelo del Zeppelin al Polo Norte (*Flugpost Polarfahrt 1931* de la República de Weimar), y otra incompleta, los Mercurios de tres colores, serie austríaca de 1856, destinada, como corresponde a Mercurio, al franqueo para el envío de periódicos. En una alegoría de los cambios que experimenta Polonia en esos días (la época de *Solidaridad* de Lech Walesa), los hermanos dan prioridad al cambio, y buscan completar los Mercurios: les falta el Mercurio rojo, el más valioso. Mientras que los Zeppelin representan el viejo orden, los Mercurios simbolizan el nuevo orden socio económico, la fluidez del cambio de consecuencias imprevistas. Recordemos que Mercurio es el Mensajero, representa la innovación, y también las trampas. Y el mensaje es claro: el cambio no es la panacea, trae asociado turbulentos tiempos, trampas y problemas, como los que experimentan los personajes de la película.



Los sellos dedicados a Mercurio son moneda común. En la primera fila, La serie austríaca de 1856, un sello brasileño de 1920 y un sello francés de 1938. En la segunda fila, un sello griego de 1861, uno inglés de 1923, uno español de fecha desconocida y uno argentino de 1942

En lengua castellana, el metal se llama también *azogue*, término que, si bien está cayendo en desuso, ilustra también una de las asociaciones típicas del mercurio con características humanas. En España, un azogue es también un ser muy inquieto. La palabra proviene del árabe hispano *azzáwq*, este del árabe clásico *zāwq* o *zā'ūq*, y este del pelvi *zīwag*. En su interesante página web, Solá de los Santos y col. rastrean el nombre árabe de nuevo a la virtud de movimiento del líquido, y enfatizan el uso de los derivados del término (*azogar*) para denominar movimientos corporales muchas veces asociadas con enfermedades nerviosas. Rubén Darío usa el término azogado en su Sinfonía en Gris Mayor (un poema muy químico: aparecen no solo el azogue y el cinc, sino también el plomo, el yodo y el salitre):

*El mar, como un vasto cristal azogado
Refleja la lámina de un cielo de cinc*

Aquí *azogado* se usa en su doble sentido, espejado como el mercurio, e inquieto.

Espejos y mercurio se asocian. Las propiedades y el simbolismo del mercurio fueron usados por Jean Cocteau en su filme *Orfeo*. En él, Orfeo entra en el *inframundo* en busca de Euridice a través de un espejo de mercurio. El mercurio líquido, como el Dios, es pues una puerta al otro mundo, franqueable pero al mismo tiempo impenetrable a la luz, la que refleja especularmente. Se puede encontrar una interesante descripción del tema en Aldersey-Williams 2012.

Les miroirs sont les portes par lesquelles la mort vient et va. Du reste, regardez-vous toute votre vie dans un miroir et vous verrez la mort travailler comme des abeilles dans une ruche de verre.

(Los espejos son las puertas por las que la muerte viene y va. Es más, si miras toda tu vida en un espejo, verás la muerte trabajar, como las abejas en una colmena de vidrio)

Heurtebise, en Orfeo de Jean Cocteau (1950)



Figura 4. Imágenes de Orfeo, de Jean Cocteau (1950)

Los espejos de mercurio encuentran también aplicaciones tecnológicas. El Gran Telescopio Cenital de la Universidad de British Columbia (en las proximidades de Vancouver, British Columbia, Canadá) tiene un espejo de mercurio líquido, de 6,00 metros de diámetro. Este mercurio, contenido en un recipiente parabólico, al girar a 8,2 revoluciones por minuto, genera una superficie parabólica muy perfecta, ideal para un telescopio cenital (el espejo no puede inclinarse, por lo que se posiciona siempre en forma fija, mirando al cenit). Ver: <http://www.astro.ubc.ca/LMT/lzt/index.html>.



Figura 5. El espejo del Gran Telescopio Cenital de la Universidad de British Columbia, y una imagen obtenida con él.

El mercurio fue utilizado por diversas culturas como símbolo del poder de reyes y emperadores, por sus propiedades que parecían mágicas. Por ejemplo, se dice que la monumental tumba del emperador chino Qin Shi Huang, muerto en el año 210 antes de Cristo, está rodeada de ríos de mercurio que, el emperador creía, le darían inmortalidad. Se trata de la misma tumba (aún no abierta) custodiada por los famosos soldados de terracota. Se dice también que Qin Shi Huang murió envenenado por el mercurio que ingería en búsqueda de la inmortalidad. Como hecho concreto, se sabe que el suelo en los alrededores del mausoleo contiene niveles muy altos de mercurio. Aldersey-Williams (2012) dice que, según el sinólogo Joseph Needham, los chinos han usado el mercurio y el cinabrio más

extensamente que cualquier otro pueblo. Era así en la época de Qin Shi Huang y, notablemente, vuelve a ser cierto en el siglo XXI: ver Figura 7, más adelante.

CUADRO 3

La tumba de Qin Shi Huang

La tumba está situada en el Monte Lishan, en la provincia de Shaanxi, al noroeste de China. Es en la actualidad un monumental sitio arqueológico, que alberga la tumba del primer emperador de la dinastía Qin, junto con 400 tumbas más, con una extensión de más de 55 km². Su construcción requirió el trabajo de 800.000 personas. Fue cubierta por un montículo de 115 metros de altura.

Según la tradición, la cámara funeraria fue rellena con mercurio, para representar ríos, lagos y océanos. Las excavaciones arqueológicas ya han producido el famoso ejército de terracota, pero todavía no se ha decidido descubrir la cámara funeraria propiamente dicha. Las figuras muestran una pequeña parte del ejército de terracota, una imagen del emperador y un plano del sitio del mausoleo.

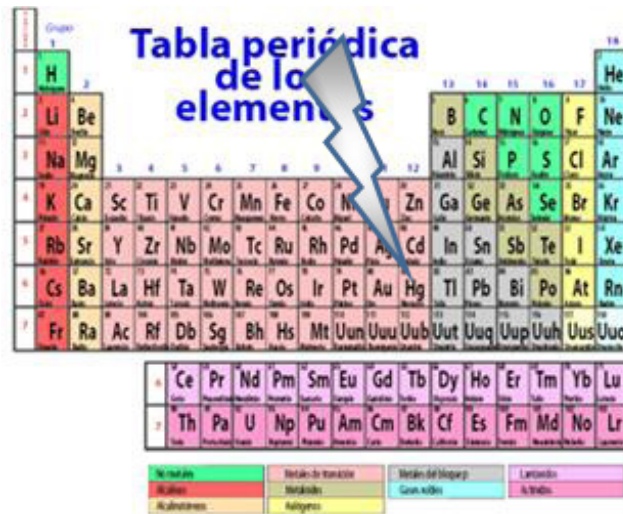


El ejército de terracota despertó gran interés: fue llamado “la octava maravilla del mundo” e inspiró películas como *La Momia 3*. La tumba del emperador *Dragón* (Director: Rob Cohen, 2008). Ahora falta ver qué nos sugerirán los ríos y lagos de mercurio, si realmente están allí y son expuestos algún día.

Por su parte, Abderramán III, califa de Córdoba, construyó en el siglo X la ciudad de Medina Azahara (*Madīnat al-Zahrā*) en proximidades de Córdoba. En esta fastuosa ciudad palaciega, la leyenda, seguramente falsa, dice que se podían sacudir grandes masas de mercurio para irradiar luz, que era después reflejada a través de las paredes de mármol y los cielos rasos de oro. Al margen de su carácter de mito desprovisto de evidencias que apoyen su veracidad, la leyenda ilustra la asociación de la España mora (*Al Andalus*) con el mercurio, asociación de la que no es ajena, seguramente, la explotación de la mina de Almadén (que se discute en el Capítulo 2). Ver http://www.nytimes.com/2005/08/16/international/europe/16spain.html?_r=2&oref=slogin&

CAPÍTULO 2

LA QUÍMICA DEL MERCURIO



Dos versiones de la Tabla Periódica de los elementos químicos

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL MERCURIO

El mercurio pertenece al grupo 12 de la Tabla Periódica. Es congénere del cinc y del cadmio (que son más livianos y por eso se ubican arriba de él), pero tiene pocas propiedades en común con estos. Una de esas propiedades es el estado de oxidación 2+, asociado a la pérdida de dos electrones para formar óxidos y sales; todos forman óxidos MO, cloruros MCl₂, etc. Sin embargo, a diferencia de sus

congéneres, el mercurio también forma el ion mercurioso, con estado de oxidación +1, que contiene dos átomos unidos entre sí, y una carga total de 2+: $^+Hg-Hg^+$. A diferencia de Zn y Cd, el Hg además se reduce fácilmente a mercurio metálico. Es curioso mencionar que la ciencia moderna asocia esa propiedad química con la Teoría de la Relatividad de Einstein: el par de electrones externos del átomo de mercurio ($6s^2$, en la jerga de la química cuántica), que es el que se pierde para formar el ion Hg^{2+} , se mueve a muy altas velocidades, próximas a la de la luz, como consecuencia de la alta energía de interacción con la alta carga nuclear, que se encuentra muy próxima. La Teoría de la Relatividad indica que en esas condiciones la masa de los electrones aumenta mucho, y los mismos se vuelven más inertes, más difíciles de remover; se ha dado en llamar a este efecto *la inercia del par de electrones s en átomos pesados*.

Dentro de sus propiedades físicas, vale la pena resaltar la elevada volatilidad del mercurio líquido, y su solubilidad relativamente elevada en todo tipo de solventes, incluso en agua. La presión de vapor a 20°C es 0,0012 mm, o 0,16 Pascales (760 mm equivale a una atmósfera, o en unidades del Sistema Internacional, 1013 hectopascales). Es así que, en una habitación de 4m x 4m y 3 m de altura, si se derrama mercurio líquido, pueden evaporarse hasta casi 70 gramos y la concentración puede alcanzar el valor de 1,4 g/m³; este valor es mucho más elevado que el límite adecuado para exposición continua, ya que la *Environmental Protection Agency* de EE.UU. ha establecido una concentración de referencia (RfC) de 0,0003 mg/m³ (U.S. Environmental Protection Agency 1999). En el Capítulo 5 se explica el significado de la RfC. Los valores en aire limpio están en el intervalo 0,000002-0,000010 mg/m³ (2-10 nanogramos por metro cúbico, WHO, 2005). Estos números explican por qué es necesario actuar en caso de accidentes como la rotura de un termómetro de mercurio (ver Capítulo 5).

La solubilidad en agua a 25°C es 60 µg/L (el límite establecido para agua de consumo humano, de mercurio total, es 1 µg/L, ver más abajo) (Cotton y Wilkinson, 1966). Pero además, el mercurio es apreciablemente soluble en grasas, y esta propiedad es muy importante en su capacidad de atravesar membranas celulares.

La volatilidad y la solubilidad son cruciales para determinar el ciclo global del mercurio en la naturaleza (ver Capítulo 4).

Las propiedades químicas más características del mercurio son: la fácil reducción de sus iones; su afinidad por el azufre; la formación de amalgamas; y la formación de compuestos organomercuriales.

Propiedades redox

Casi todos los metales, puestos en contacto con oxígeno, se oxidan: ceden electrones al oxígeno, y forman cationes con carga positiva. Los pocos metales que no reaccionan con el oxígeno lo hacen con sustancias más fuertemente oxidantes, como el flúor o el agua regia. Los metales más difíciles de oxidar son los metales nobles, como el oro o la plata. Como ya se dijo, el mercurio tiene un comportamiento más noble que sus congéneres Zn y Cd: se oxida con una dificultad parecida a la de la plata, y puede formar dos cationes distintos: mercúrico, Hg^{2+} y mercurioso, Hg_2^{2+} .

Los químicos describen la facilidad o dificultad para oxidarse mediante los potenciales redox. Cuanto más altos son éstos, más noble es el metal (más difícil es quitarle los electrones). En el caso del mercurio:



Estos valores de potencial redox son similares a los de la plata (ecuación (3)), y corresponden a metales difíciles de oxidar, que no son atacados por el oxígeno del aire.



Por la similitud de sus propiedades redox, si se ajustan bien las condiciones, el mercurio metálico es capaz de reducir los iones plata. Si se trata una solución acuosa de nitrato de plata con mercurio metálico, se forma la amalgama de plata, acompañada por oxidación del mercurio necesario a

Hg_2^{2+} . Esta propiedad es muy importante en los procesos de beneficio de minerales de plata por amalgamación (ver más abajo).

Los cationes del mercurio, combinados con aniones, forman sales, como los cloruros mercúrico, HgCl_2 y mercurioso, Hg_2Cl_2 . El cloruro mercúrico es muy soluble en agua, y muy tóxico. En cambio, el cloruro mercurioso, o *calomel*, es muy poco soluble.

CUADRO 4

El mercurio en el laboratorio químico

El mercurio metálico se ha empleado mucho: como manómetro, en aparatos destinados a trabajar en condiciones de alto vacío (la llamada bomba difusora de mercurio), como electrodo. En este último caso, al ser líquido, su uso permitió el desarrollo de una técnica conocida como *Polarografía*, que se basa en electrodos de gota líquida de mercurio. El mercurio como cátodo tiene una característica particular muy útil: la descarga de hidrógeno (H_2 gaseoso) por reducción de iones H^+ o de agua es muy lenta, aun cuando la Termodinámica dice que es una reacción muy favorable. Por ese motivo, es posible descargar (reducir) otras sustancias químicas con preferencia a los H^+ o al H_2O . Por ejemplo, el proceso Castner-Kellner (descrito en el Capítulo 3), se basa en la reducción de los iones Na^+ a Na^0 (en forma de amalgama) en un cátodo de mercurio, aun cuando estos iones son mucho más difíciles de reducir que el agua.

El cloruro mercurioso, o calomel, se ha usado por mucho tiempo en el laboratorio químico, en la construcción del *electrodo de calomel saturado*, que es un *electrodo de referencia*.



El electrodo de calomel pone en contacto calomel, muy poco soluble, con mercurio líquido, en una solución de cloruro de potasio 4M; el contacto eléctrico final lo brinda un alambre de platino. En esas condiciones, la solubilidad del calomel queda fijada por la presencia del cloruro de potasio, y el potencial del electrodo se vuelve, según la ecuación de Nernst, función de la actividad del ion cloruro. Como ésta está fijada por la presencia del cloruro de potasio, cuando la concentración de esta sal es 4 molar, resulta: $E = E^0 + (RT/2F) \ln K_s + (RT/2F) \ln a(\text{Cl}^-) = +0,2444 \text{ V}$ (R es la constante de los gases ideales, T la temperatura en kelvins, y F es la constante de Faraday).

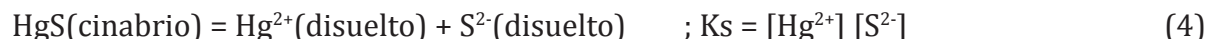
Electrodo de calomel saturado ofrecido por la firma Gamry

La afinidad del mercurio por el azufre

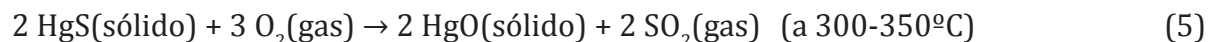
Los químicos clasifican a los metales en clases A y B. En Clase A se incluye a metales con alta afinidad por el oxígeno y por nitrógeno y en Clase B a los que tienen afinidad mayor por el azufre y por el fósforo. Pertenecen al primer grupo metales como calcio, hierro y otros, que forman iones pequeños cuando se oxidan. Al segundo grupo pertenecen metales más pesados, como el plomo y el mercurio. Sus nubes electrónicas se deforman con mayor facilidad por influencia de los aniones próximos. Por eso, tienden a formar uniones más covalentes, y sus sulfuros son muy estables.

La gran afinidad del mercurio por el azufre ya se manifiesta en su forma de presentación en la naturaleza: el mineral importante de mercurio es el sulfuro HgS, conocido como cinabrio, de color rojo (ver imágenes en el Capítulo 3; existe otra variedad de HgS, de color negro, menos estable).

El agua es prácticamente incapaz de separar al HgS en sus iones. Por ese motivo es muy poco soluble en agua. Los químicos representan el equilibrio de disolución como se muestra en la ecuación (4). La mayor o menor tendencia a disolverse se mide con la constante del producto de solubilidad K_s ; cuanto más chica es ésta, más insoluble es la sustancia. En el caso del cinabrio, el valor es extremadamente bajo; de allí que el cinabrio no ponga en solución cantidades importantes de mercurio.



En cambio, el oxígeno del aire es capaz de transformar al cinabrio. Si bien el óxido de mercurio es menos estable que el sulfuro, el oxígeno es capaz de oxidar al azufre del sulfuro, desplazándolo. Esta reacción (ecuación 5) ocurre con facilidad a 300-350°C.



Por su parte, el óxido de mercurio se descompone con facilidad por calentamiento a 400°C.



Combinando las ecuaciones (5) y (6), se ve que es sencillo obtener mercurio metálico por tostación de cinabrio. La fácil oxidación del ion sulfuro explica por qué los yacimientos de cinabrio suelen contener también *mercurio nativo* (ver Cuadro 8, Capítulo 3, foto del mineral de Idrija).

Volvamos a la solubilidad del cinabrio. Es posible desplazar la ecuación (4) hacia la derecha, aumentando la solubilidad, mediante el secuestro de los iones sulfuro S^{2-} . En presencia de ácidos que aportan protones H^+ , éstos secuestran a los iones sulfuro, formando HS^- y H_2S , y por esa razón la solubilidad aumenta cuando aumenta la acidez (cuando baja el pH). Si bien la concentración de mercurio disuelto puede aumentar tres órdenes de magnitud si el pH baja de 11 a 4, la solubilidad sigue siendo baja, inferior a 0,1 nanomol por litro.

La solubilidad depende crucialmente de la cantidad de ion sulfuro que haya en el medio. En aguas que contienen oxígeno, el sulfuro se oxida, y la solubilidad aumenta mucho. Es por eso que los niveles de mercurio en las aguas de mar superficiales sufrieron un drástico incremento hace unos dos mil cuatrocientos millones de años, cuando la fotosíntesis puso en la atmósfera el oxígeno que hoy tenemos (este tema se retoma en el Capítulo 4). Estos hechos son importantes porque la disponibilidad de mercurio en el agua determina la posibilidad de encontrar niveles altos de mercurio en peces y otros organismos marinos (ver Capítulo 5).

La afinidad del mercurio por el azufre no solo define su mineralogía; también juega un papel fundamental en los mecanismos que definen su toxicidad y en los mecanismos de remediación de ambientes contaminados y de bioremediación por bacterias. Estos temas se desarrollan más adelante en este Capítulo, y también en el Capítulo 5.

Los compuestos orgánicos que contienen el grupo $-SH$ (grupo *sulfhidrilo*) se conocen como *tioles*, que significa tio-alcoholes, para ilustrar que la estructura de un tiol es la de un alcohol en el que el grupo hidroxilo $-OH$ ha sido reemplazado por el grupo $-SH$. En la literatura antigua, los tioles se llamaban *mercaptanos*, palabra que viene del latín *mercurius captans*, lo que ilustra la alta capacidad del azufre de unirse al ion mercúrico.

Finalmente, cabe consignar la afinidad del mercurio por el selenio, congénere más pesado del azufre. La solubilidad del seleniuro de mercurio HgSe es aun más baja que la del sulfuro, $\log K_s = -58$ (IPCS, 1990); comparar con la ecuación (4). Esta afinidad tiene alguna importancia en la toxicología del metilmercurio (ver Capítulo 5) (Sugiura y col., 1978), y se ha usado para bajar los niveles de mercurio en lagos canadienses y suecos (IPCS, 1990).

Las amalgamas

Las amalgamas son mezclas de mercurio con otro metal. Estas mezclas pueden tener proporciones variables de mercurio y del metal disuelto en él. Hay también unas pocas amalgamas que son verdaderos compuestos químicos, de composición bien definida. Algunos metales, como el hierro, no forman amalgamas; la falta de estabilidad de las amalgamas de hierro permite el almacenamiento de mercurio en recipientes de ese metal. Las amalgamas encontraron variadas aplicaciones tecnológicas: la minería de la plata y el oro, el proceso cloro-álcali, y las amalgamas dentales son los ejemplos más notorios. Estos temas se retoman en el Capítulo 4.

Si bien el mercurio metálico no es un reductor eficiente, su capacidad de disolver otros metales lo hace muy útil en Química para obtener reductores enérgicos como el cinc amalgamado (granallas de cinc recubiertas con mercurio), o la amalgama de cinc. Aquí se combina el fuerte poder reductor del cinc con la inhibición de la descarga de hidrógeno (ver Cuadro 3), para poder, por ejemplo, reducir los iones Cr^{3+} a Cr^{2+} en solución acuosa.

Los compuestos organomercuriales

Desde el punto de vista de su impacto ambiental, de su toxicología, una propiedad química central del mercurio es su capacidad para combinarse con la materia orgánica, formando enlaces Hg-C. Los compuestos organomercuriales fueron fabricados y usados por el hombre antes de advertir el importante papel que jugaban algunos de los compuestos más sencillos de este tipo en la ecotoxicología del mercurio.

En los casos más favorables, el Hg(II) puede reemplazar directamente a un átomo de hidrógeno de una unión H-C, formando el compuesto organomercurial. Por ejemplo, el Hg^{2+} puede sustituir un H^+ en el clorobenceno, $\text{Cl-C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C-H}$, formando $\text{Cl-C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C-Hg}^+$. Por otras vías, el hombre ha sintetizado metilmercurio y otros compuestos alquilméricos, tarea que le costó la vida a más de un químico, por la elevada toxicidad de esa sustancia (discutida en detalle en el Capítulo 5). El metilmercurio es en muchos casos un catión, $\text{H}_3\text{C-Hg}^+$, que forma parte de una sal, por ejemplo del nitrato. En otros casos, el mercurio forma una segunda unión covalente; por ejemplo, el cloruro de metilmercurio es un compuesto que no tiene iones: $\text{H}_3\text{C-Hg-Cl}$. La Figura 6 muestra al catión metilmercurio y al cloruro respectivo.

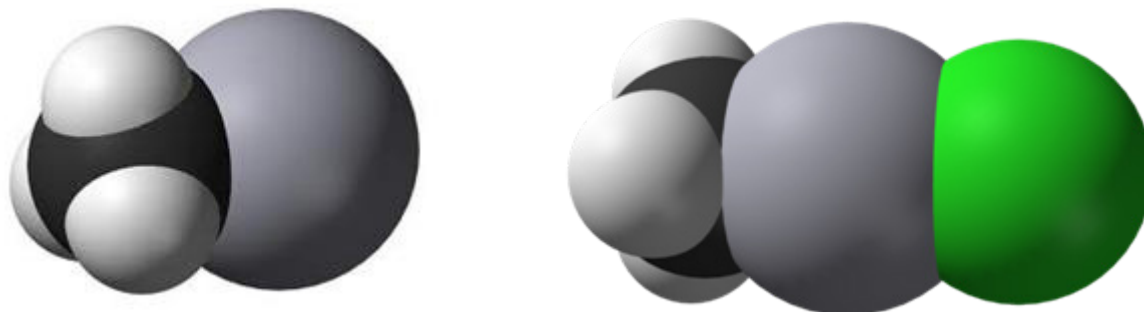


Figura 6. A la izquierda, catión metilmercurio, a la derecha, cloruro de metilmercurio. En negro, C; gris claro, H; gris oscuro, Hg; verde: Cl

La unión C-Hg es relativamente débil, del orden de 65 kJ/mol, pero el metilmercurio, a diferencia de otros compuestos metil-metal es bastante estable en aire y en agua. Se oxida y se hidroliza con dificultad. Esta estabilidad se debe a que la unión Hg-O que se formaría en reemplazo de la unión Hg-C es también relativamente débil.

El reemplazo del segundo cloruro por otro grupo metilo da origen al dimetilmercurio, que es una molécula no polar, por lo que forma un líquido volátil, cuyo punto de ebullición es 92°C. El mercurio

también forma las especies etilmercurio, $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C-Hg}^+$ y $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C-Hg-CH}_2\text{CH}_3$. La Figura 7 muestra al dimetilmercurio y al catión etilmercurio. El dimetilmercurio fue sintetizado por primera vez en década de 1860. Los dos químicos que lo hicieron murieron con todos los síntomas típicos del envenenamiento por metilmercurio (Clarkson y Magos, 2006).

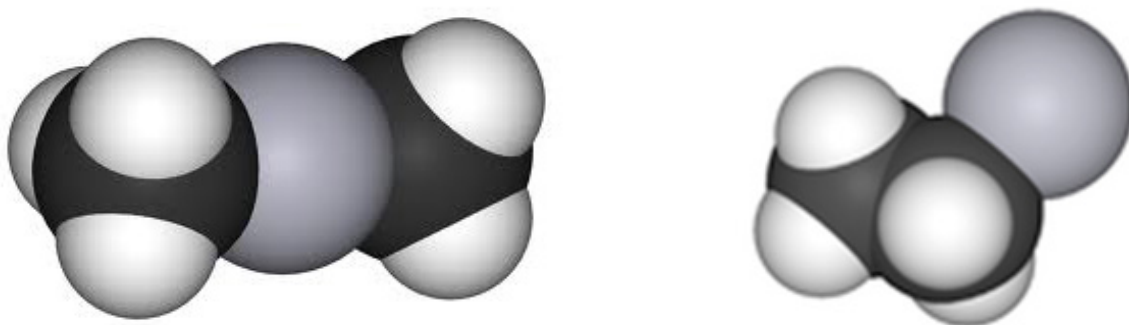


Figura 7. A la izquierda, dimetilmercurio; a la derecha, el catión etilmercurio. En negro, C; gris claro, H; gris oscuro Hg.

Ciertos organismos potencialmente anaeróbicos son aparentemente los responsables de la formación de metilmercurio por metilación de mercurio inorgánico en ambientes acuáticos. Se ha postulado que bacterias reductoras de sulfato pueden metilar el mercurio en los sedimentos acuáticos. A su vez, las reacciones biológicas y fotoquímicas de *desmetilación*, destruyen el metilmercurio. Los niveles de metilmercurio quedan determinados entonces por el balance entre las tasas de metilación y de desmetilación.

El metilmercurio puede acumularse en la cadena trófica porque los diversos organismos lo retienen mejor. Si bien el metilmercurio parece producirse por bacterias que viven habitualmente en ambientes reductores, se cree que algunas especies son capaces de generar dicho ambiente, aun en zonas óxicas de las aguas (Morel y col., 1988).

Dado que el metilmercurio es un neurotóxico potente, su captación y bioacumulación parece ir en contra de la optimización de los sistemas biológicos: ¿por qué acumular una sustancia tóxica? Este fenómeno, que ha sido llamado *la paradoja del mercurio*, se ha atribuido a la necesidad de los organismos de disminuir el contacto del metilmercurio con las proteínas externas, de membrana, que son el blanco sensible del metilmercurio. Su compartimentalización en el interior celular sería pues en realidad un mecanismo de defensa.

Ciertas bacterias poseen un sistema enzimático formado por dos proteínas, la ion mercúrico reductasa (MerA) y la liasa organomercurial (MerB), capaces de transformar el metilmercurio en mercurio metálico en dos etapas: la ruptura de las uniones C-Hg por MerB, con formación de ion mercúrico Hg^{2+} y la reducción de este por MerA (Di Lello y col., 2004).

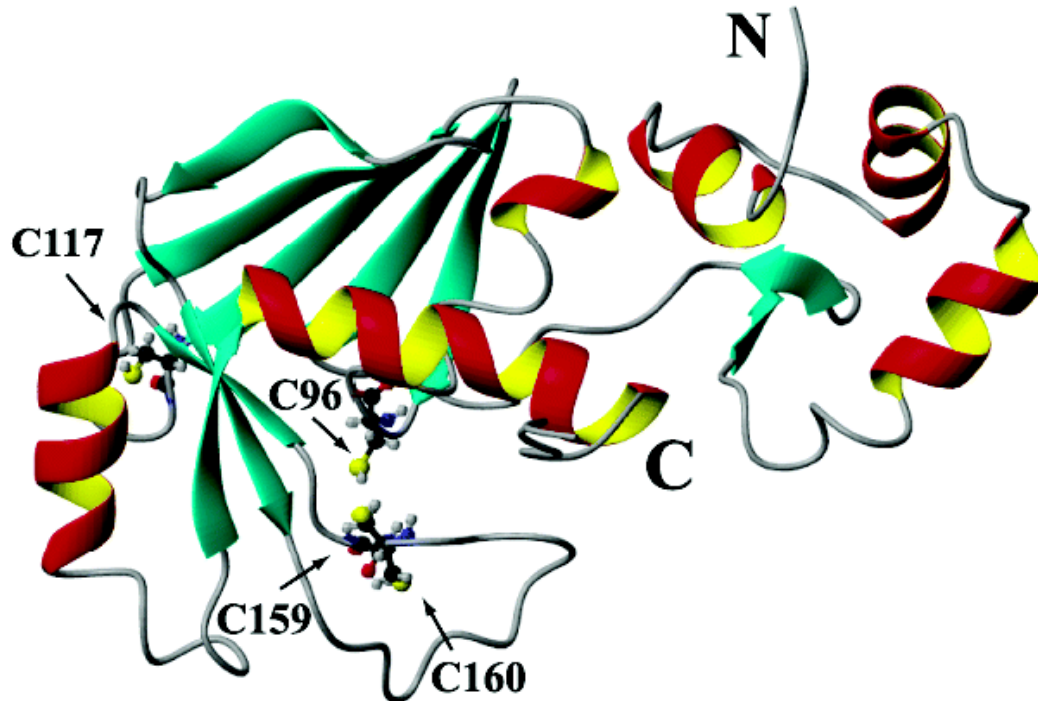


Figura 8.
Estructura de la proteína merB (Di Lello y col., 2004)

Se han producido plantas transgénicas modificadas para expresar estas proteínas. Estas plantas poseen especial resistencia al mercurio, y se ha postulado su uso para descontaminar ambientes que contienen metilmercurio. La Figura 9 muestra cómo crece una planta de tabaco en presencia de cantidades crecientes de mercurio. WT identifica a la cepa silvestre (*Wild Type*), y *merA* identifica un tabaco transgénico que expresa la proteína Mer-A (Meagher, 2000).

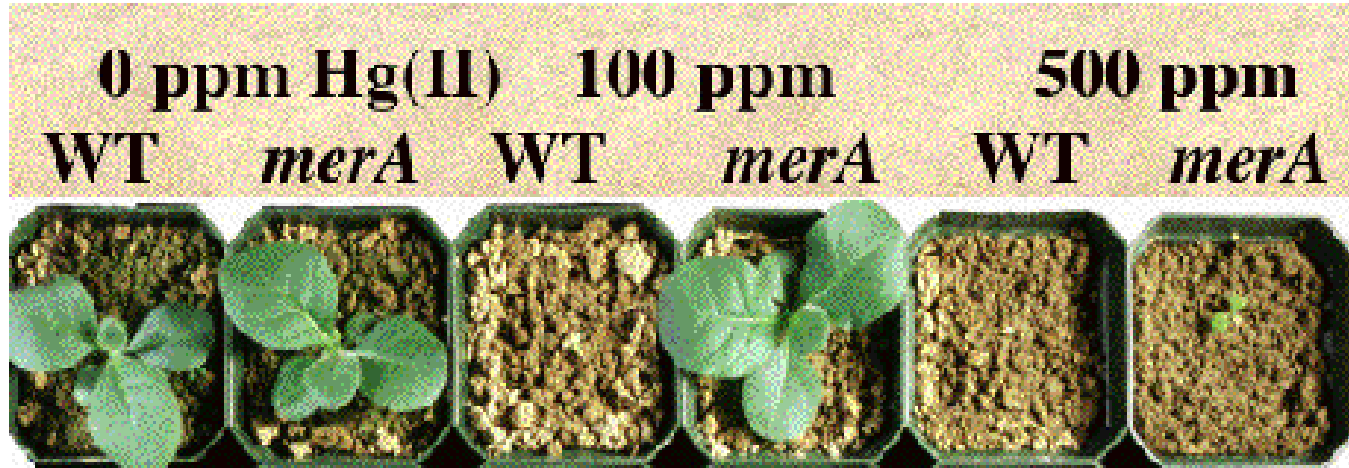


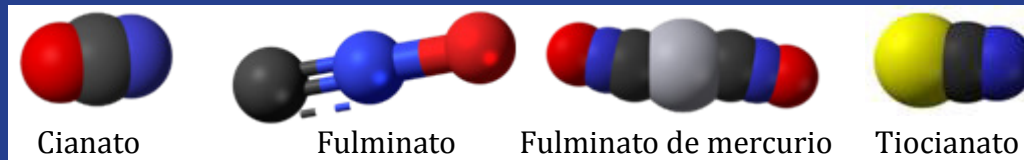
Figura 9. Plantas de tabaco silvestres (WT) y genéticamente modificadas para expresar la proteína *mer-A* (*merA*) crecidas en presencia de cantidades crecientes de una sal de mercurio.

En el Capítulo 5 se hablará en más detalle de la bioquímica del mercurio.

CUADRO 5

El fulminato y el tiocianato de mercurio

Un caso interesante de unión carbono mercurio se da en el fulminato de mercurio. El anión fulminato es un isómero del anión más común cianato. La Figura muestra las estructuras de los dos aniones, y del fulminato de mercurio. El fulminato de mercurio explota con mucha facilidad por percusión o fricción, y se ha usado para iniciar explosiones de pólvora, en armas de fuego, etc. Muchas series de televisión presentaron episodios en que se usaba el fulminato de mercurio para generar explosiones. En la página web de MythBusters se analiza el uso de fulminato de mercurio en la serie Breaking Bad (ver video en <http://www.discovery.com/tv-shows/mythbusters/videos/breaking-bad-special-mercury-fulminate.htm>). Si comparamos el cianato con el fulminato, vemos que en primer caso hay una unión C-O, y en el segundo hay una unión N-O. La unión al mercurio permite que el carbono quede en una posición terminal, y el oxígeno unido al nitrógeno. Como la unión N-O es débil, la descomposición explosiva ocurre con facilidad.



(en rojo, oxígeno; en negro, carbono; en azul, nitrógeno; en amarillo, azufre)

El ion tiocianato resulta de remplazar oxígeno por azufre en el cianato. El tiocianato de mercurio se usó en pirotecnia, porque sometido a la llama se quema, en una compleja reacción, que genera un voluminoso residuo, que va creciendo en tamaño, y que contiene esencialmente nitruro de carbono, mercurio y azufre; la forma del residuo justificó el mote de serpiente del faraón. Se desprenden gases muy tóxicos, como el cianógeno. Uno de los autores recuerda, en sus épocas de estudiante, haber quemado tiocianato de mercurio ¡en su dormitorio! Es espectacular, pero su repetición no es recomendable.

Tiocianato de mercurio antes y después de su combustión



EL MERCURIO EN LA HISTORIA DE LA QUÍMICA

El óxido de mercurio en la historia de la Química

Como se dijo, el óxido de mercurio HgO tiene una estabilidad limitada, y esa propiedad tuvo importancia en la historia de la Química. Priestley descubrió el oxígeno precisamente al calentar la “cal” de mercurio (el óxido), en una época en que se creía que las cales se formaban cuando los metales perdían *flogisto*. Ahora decimos que en ese proceso el metal gana oxígeno. La reacción de la ecuación (5), en sentido inverso, se entendía hasta los tiempos de Priestley y Lavoisier como:

metal → *cal* + *flogisto*

Priestley encontró que al calentar la cal se desprendía *la parte más pura del aire*, y esa descomposición, estudiada en detalle por Lavoisier fue evidencia fundamental contra la teoría del flogisto, y también para establecer el uso de la balanza y la ley de conservación de la materia en las transformaciones químicas.

Lavoisier, en su *Tratado Elemental de Química* (Lavoisier, 1789) describe detalladamente cómo, al calentar mercurio en contacto con aire se forma *cal de mercurio rojo*, dejando un *aire* que no era apropiado para la respiración ni para la combustión. También describe que, al calentar 45 granos (un grano es algo menos que 65 miligramos) de la materia roja que había obtenido, quedaban 41 granos y medio de mercurio, y se desprendía un *fluido elástico* (gas) *mucho más apropiado que el aire atmosférico para mantener la combustión y la respiración de los animales*.



Figura 10. Antoine Laurent de Lavoisier (a la izquierda) y Joseph Priestley (a la derecha). En el medio, portada del *Traité Élémentaire de Chimie*.

El mercurio y el azufre en la alquimia

Entre las muchas facetas de la alquimia, los experimentos para lograr la transformación de la materia eran importantes. El mercurio y el azufre son importantes en todas las construcciones que ahora llamamos alquimia, provengan de China, India, países árabes o Europa. Por ejemplo, para la alquimia de la India, fue Shiva (el Dios del Mercurio) quien dio la alquimia a los seres humanos. El mercurio era la simiente de Shiva (ver Figura 2), que debía ser fijado con azufre. De la referencia Sagrera 1991 tomamos el siguiente texto:

Como la alquimia griega y la árabe, la hindú realizó una elaboración intelectual sobre el azufre y el mercurio como ingredientes de los metales... las propiedades del “mercurio muerto” [se definen] en función de la cantidad de azufre que lo ha fijado. Si están en partes iguales, el mercurio aumenta su actividad cien veces. Si hay el doble de azufre, cura la lepra. Si hay el triple de azufre, cura el cansancio intelectual. Si el mercurio ha sido fijado por una cantidad cinco veces superior de azufre purificado cura la tisis, y si hay seis veces más de azufre que mercurio, la preparación resultante es una panacea que cura todas las enfermedades de los hombres.

En la alquimia, al explorar los cambios de la materia sin la organización que provee la química, no debe extrañar que se buscaran los métodos para transformar (*transmutar*) los metales conocidos en oro. El alquimista islámico Abu Mūsā Jābir ibn Hayyān (Geber, siglos VIII-IX) aceptaba la existencia de los cuatro elementos aristotélicos, aire, agua, tierra y fuego, y a ellos le sumaba tres principios, el azufre, el mercurio y la sal, que definían, según su proporción, las cualidades de las sustancias. El mercurio representaba la idealización del concepto de metal, sumado a la volatilidad; encarnaba también lo femenino, en contraposición con los caracteres del azufre, que encarnaba la combustión y lo masculino. La fácil interconversión entre el mercurio y el cinabrio era conocida por los alquimistas, quienes interpretaban esa transformación según las ideas de la época. Geber postulaba que todos los metales se originaban de mezclas de mercurio y de azufre; cuanto mayor la proporción de mercurio, más noble debía ser el metal que se originaba. En esta concepción, los conceptos de mercurio y azufre

corresponden a idealizaciones de los principios que encarnaban *lo frío y lo húmedo* (mercurio) y *lo cálido y lo seco* (azufre).

Más tarde, Ibn Sina (Avicena) siguió otorgando importancia a la doctrina azufre-mercurio de la composición de los metales. En un pasaje dice:

...el mercurio, que se les parece, es el constituyente esencial de todos los cuerpos fusionables, ya que todos ellos se convierten en mercurio por fusión...

(ver Davis, 1928). Sin embargo, negó la posibilidad de transmutación de metales como el cobre en oro.

La alquimia era mucho más que una *proto-química*. Es así que se asociaba los metales con los planetas: el oro con el Sol, la plata con la Luna, el mercurio con Mercurio, etc. Se muestra en la figura que sigue que se identificaba con el mismo símbolo al planeta y al metal.

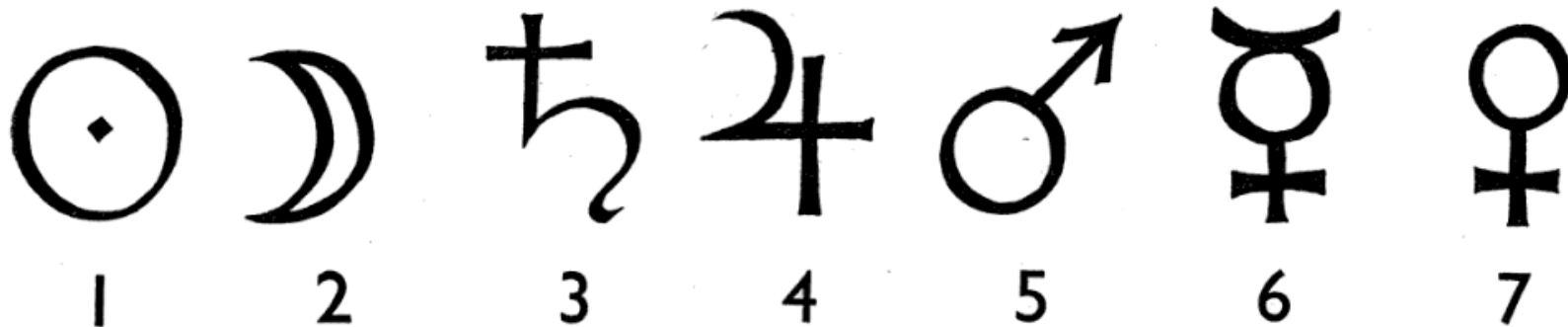


Figura 11. Símbolos alquímicos de elementos químicos y planetas: 1. El Sol, el oro. 2. La Luna, la plata. 3. Saturno, el plomo. 4. Júpiter, el estaño. 5. Marte, el hierro (masculino). 6. Planeta Mercurio, el mercurio (hermafrodita). 7. Venus, el cobre (femenino)

La imagen muestra una asociación de Hermes (Mercurio) con el carácter hermafrodita. Esto se remonta al mito griego según el cual Hermafrodita era el hijo de Hermes y Afrodita, que fusionara su ser con la náyade Sálmicis.

Mercurio era no solo el planeta y el metal. Era también uno de los tres “elementos” de Paracelso (1493-1541) azufre, mercurio y sal, que son al mismo tiempo arquetipos de cualidades, fuerzas espirituales que guían a los cuerpos hacia esas cualidades, y objetos empíricos de la naturaleza (Pagel, 1982).

Vale la pena mencionar finalmente que se atribuye la creación de la alquimia a un personaje mítico, *Hermes Trismegisto* (o *Mercurius ter Maximus*), también responsable de desarrollar lo que se ha dado en llamar el *hermetismo*, base de tradición esotérica. Hermes Trismegisto era la fusión de Hermes (Mercurio) con el dios egipcio Tot.

CAPÍTULO 3

EL MERCURIO EN LA NATURALEZA Y LA MINERÍA DEL MERCURIO



*Cinabrio de la mina de Idrija, Eslovenia de la colección de minerales de Mindat.org
(http://www.mindat.org/photoscroll.php?frm_id=pscroll&cform_is_valid=1&searchbox=cinnabar+from+idria)*

LOS MINERALES Y LAS MINAS DE MERCURIO

Ya se dijo que la forma más usual de presentación del mercurio en la naturaleza es como *cinabrio*, que es el sulfuro mercúrico, HgS. Esta sustancia, molida, tiene un color rojo intenso, es el *bermellón*, pigmento usado desde la antigüedad por diversas culturas. Es así que en la India el *sindoor* es usando como pigmento para señalar en la frente de las mujeres su condición de casada. Es sindoor es esencialmente bermellón.



Figura 12. A la izquierda, Simontini, protagonista de la serie *SindoorKhela* (<http://www.startv.in/show/sindoor-khela-episodes/275/7>). A la derecha, sindoor.

Prácticamente todo el mercurio producido por el hombre proviene del cinabrio, y los depósitos explotables se encuentran asociados a zonas de actividad volcánica, como la mina de Almadén en España, y los yacimientos en el cordón del Himalaya o de la cuenca del Pacífico. Las reservas globales estimadas a 2007 eran de 46.000 toneladas. En la producción de mercurio “fresco”, en la actualidad, China domina fuertemente el panorama (USGS, 2009). La Figura 13 muestra la contribución por países en 2009. Sobre un total de 1916 toneladas, China aportó 1400.

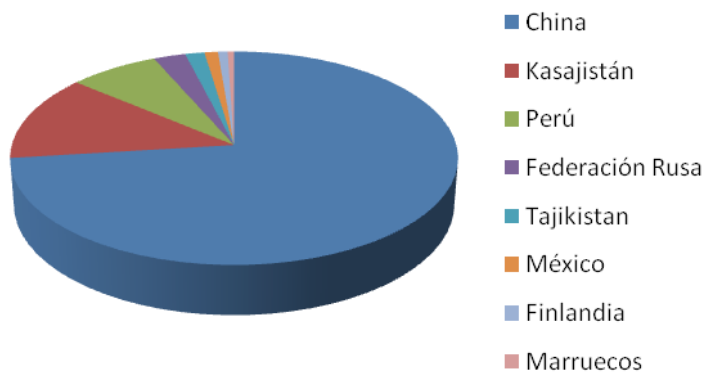
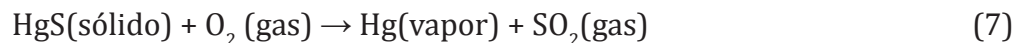


Figura 13. Contribución porcentual por país a la producción global de mercurio en 2009.

Como ya se dijo, la obtención de mercurio a partir del cinabrio es sencilla, ya que las propiedades químicas del mercurio se asemejan bastante a las de los metales nobles, y es fácilmente reducible. El método usual es la exposición del mineral a una llama oxidante. Allí tiene lugar la reacción global (7), que es la suma (5)+(6):



El vapor es condensado para producir el mercurio líquido. La extracción del azufre del cinabrio puede también realizarse por acción del hierro o de la piedra caliza.

CUADRO 6

La minas de Almadén e Idrija

Las dos minas que fueron las más productivas del mundo se hallan en Europa: Almadén en España, e Idrija en la actual Eslovenia. Almadén ha producido a lo largo de su historia más de 250.000 toneladas de mercurio, cifra que equivale a un tercio de todo el mercurio producido por el hombre. Comenzó a explotarse en el siglo IV, y alcanzó mucha actividad durante el período romano. Las sucesivas conquistas no detuvieron su actividad; el nombre de Almadén se estableció durante el período de dominación árabe. En el siglo XII, tras la conquista cristiana, continuó activa, dependiendo finalmente del reino de Castilla. A partir del siglo XVI, Almadén proveyó el mercurio usado en México para obtener plata (ver *beneficio del patio*).

En junio de 2012, UNESCO inscribió las minas de Almadén e Idrija como Patrimonio del Mercurio. Dice su comunicado: *El sitio comprende las minas de Almadén, en España, donde se ha extraído mercurio (azogue) desde la antigüedad y las de Idrija, en Eslovenia, donde se halló mercurio por primera vez en el año 1490... Las de Almadén e Idrija son las minas de mercurio más grandes del mundo y estuvieron operativas hasta hace pocos años.* http://www.unesco.org/new/es/media-services/single-view/news/sites_in_iran_malaysia_canada_slovenia_spain_germany_portugal_and_france_on_unescos_world_heritage_list/

Procesamiento del cinabrio de Almadén en la antigüedad. (<http://www.spanishminerals.com/classiclocalitiesalmaden.htm>): 1768 Antique Copper Etching of Mercury Mine in Almadén, Spain, by Benard after Goussier from "Encyclopédie" of Diderot and d'Alembert. Reproducida con permiso de Juan Fernández Buelga.



En Almadén, el mercurio se encuentra como cinabrio disperso en cristales de cuarcita (*cuarcita del Criadero*). También en Idrija el mineral base es el cinabrio, aunque en este caso se encuentra mercurio líquido asociado al cinabrio (*mercurio nativo*). Se muestra a continuación la portada de un libro que describe el tema, que contiene una imagen de un cristal de cinabrio. Al costado se muestran gotas de mercurio nativo de Idrija. Ambas fotos son gentileza del autor del libro, Aleksander Rečnik.



Imágenes de Idrija. Eli libro mostrado contiene muchas imágenes de minerales de Idrija. Cortesía de Aleksander Rečnik (http://www.mindat.org/user-7395.html#2_746_0_0_0_0_)



En California, en proximidades de lo que es hoy el *Silicon Valley*, se explotó la mina de mercurio más importante de EE.UU., la que se llamó, precisamente, *New Almaden*.

CUADRO 7

La mina de Huancavelica, Perú

Se suele decir que Amador de Cabrera, natural de la ciudad de Cuenca, en España, descubrió en 1563 el cerro de *Guancavelica*, en los Andes peruanos, a unos 4000 metros de altura. En realidad, se venía explotando el cinabrio presente en ese yacimiento desde mucho antes de la llegada de los españoles, y se lo usaba como pintura corporal ornamental y como cosmético. Se ha podido determinar la presencia de mercurio en los sedimentos de lagos de la región correspondientes a tiempos incaicos e incluso pre-incaicos (Brown, 2001). El hallazgo de Cabrera constituye sin embargo un hecho trascendente para el desarrollo de la explotación minera por los españoles, con importantes consecuencias, muchas veces nefastas; Huancavelica ha sido llamada *la mina de la muerte* (Lombardi y col., 2012).

A partir de 1571 el beneficio de los minerales potosinos se hizo con mercurio de Huancavelica, y hasta la segunda mitad del siglo XVIII se mantuvo la bonanza de su explotación (Povea Moreno, 2012). Fue el Virrey Toledo a su llegada en 1569 el encargado de generar las condiciones para garantizar la producción de mercurio. Para ello la expropió e instituyó el sistema de la *mita*, que obligaba a trabajos forzados a un número creciente de miembros de los pueblos originarios. En 1577 llegó a haber 3280 *mitayos*. Abundaron los casos de mitayos *azogados*, término que describía su condición: con pérdida de peso, salivación excesiva, temblores, inquietud, anemia. La mortalidad era tan grande que se debió disminuir el número de mitayos, reducir su período de servidumbre y ampliar la región de la cual eran tomados.

Huancavelica continuó en operación hasta alrededor de 1982. En la actualidad se registra todavía alguna actividad minera de pequeña escala.



Pueblo de Santa Barbara, casas abandonadas en Huancavelica

HISTORIA DEL MERCURIO EN LA MINERÍA DE ORO Y PLATA

El mercurio se usó durante mucho tiempo en el beneficio del oro y de la plata. Ya en la obra *De Architectura* de Vitruvio (Vitruvius, aprox. 27-23 a. C.) encontramos referencias al tema, como se muestra en la Figura 14.

4. (*argentum vivum*)... *id autem multis rebus est ad usum expeditum. neque enim argentum neque aes sine eo potest recte inaurari. cumque in veste intextum est aurum eaque vestis contrita propter vetustatem usum non habeat honestum, panni in fictilibus vasis inpositi supra ignem comburuntur. is cinis coicitur in aquam, et additur eo argentum vivum. id autem omnes micas auri corripit in se et cogit secum coire. aqua defusa cum id in pannum infunditur et ibi manibus premitur, argentum per panni raritates propter liquorem extra labitur, aurum compressione coactum intra purum invenitur.*



Traducción libre de la versión inglesa de la obra citada:

4. (*La plata viva*) se usa para muchos propósitos; sin ella, ni la plata ni el latón pueden enchaparse correctamente. Cuando se ha bordado oro en una vestimenta que está gastada y no se puede usar más, la tela se quema en potes cerámicos; se arrojan las cenizas en agua, se le agrega plata líquida. Esta colecta todas las partículas de oro y se une con ellas. Se vuelca entonces el agua y el residuo se coloca en un paño el cual, al ser estrujado con las manos hace pasar la plata líquida por los poros de la tela, pero retiene el oro en una masa dentro de él.

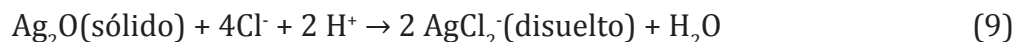
Figura 14. Portada de *De Architectura*, y párrafo referido al mercurio (en latín, y la traducción propia hecha de la versión inglesa).

La propiedad básica aprovechada es la amalgamación de otros metales por el mercurio. En el caso del oro:



En la referencia de Vitruvio la amalgamación ocurre sólo superficialmente en las partículas de oro, y rápidamente se recupera el resto, antes que la amalgamación avance. En el beneficio de minerales, especialmente de plata, en cambio, puede ser necesaria una reacción más drástica, para recuperar no solo la plata metálica, sino también los compuestos de plata presentes en el mineral (cloruro, sulfuro). En este caso se aprovecha que los compuestos de plata son fácilmente transformables (*reducibles*) a metal.

Aun cuando existan partículas de plata pura, las mismas están normalmente recubiertas de una capa de óxido o sales de plata, y es necesario disolver esa capa. Se encontró ya desde la antigüedad que para ello era eficiente el uso de sal común (cloruro de sodio). En efecto, ahora sabemos que el cloruro compleja a los iones plata, facilitando la disolución del óxido:



Una vez removida la capa de óxido, se forma la amalgama del mercurio y la plata.

Pero además es común encontrar a la plata como cloruro AgCl o como sulfuro Ag_2S . En estos casos es fundamental reducir la plata de su estado Ag^+ a Ag^0 . En el caso del cloruro, es el propio mercurio metálico es encargado de producir esta reducción, generando la amalgama de plata. En el caso del sulfuro de plata en presencia de mercurio, el propio sulfuro es capaz de reducir a la plata, que se amalgama.

Calentando la amalgama se evapora el mercurio, dejando el metal noble sólido puro. Al ser el mercurio muy tóxico, la forma de manejar los vapores se vuelve crucial. Sin embargo, históricamente lo más frecuente es observar que nunca se tomaron precauciones al respecto. Debe tenerse en cuenta que aun a la fecha (2014) se sigue usando el método de amalgamación en emprendimientos de pequeña escala, especialmente en países sudamericanos y africanos (este tema se retoma más adelante). En cambio, en la minería en gran escala, a cielo abierto, el oro se obtiene esencialmente por cianuración (Blesa, 2012), y la plata se obtiene refinando electrolíticamente el cobre con el cual está normalmente

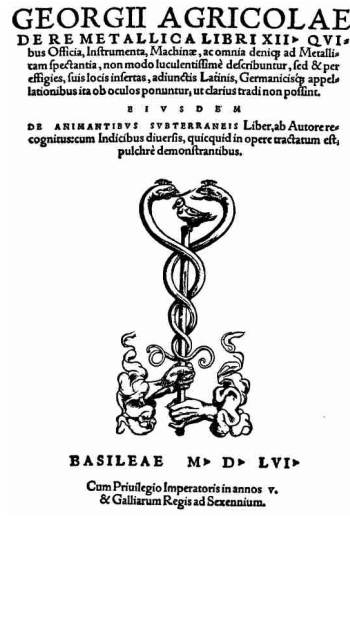
asociada. En este tipo de minería, por lo tanto, no se usa mercurio.

Los alquimistas árabes Jabir ibn Hayyan (Geber) en su obra *El libro del mercurio* (fines del siglo IX, principios del X) e Ibn Sina (Avicena) en *De congelatione et conglutione lapidum* (fines del siglo X, principios del XI) mencionan también la amalgamación (Castillo Martos, 2001).

En la Europa del siglo XVI ya aparecen descripciones del uso del mercurio para el beneficio de la plata y el oro. Especial mención merece la obra de Vanoccio Biringuccio *Della pirotechnia* (1540) que describe claramente la amalgamación de la plata ayudada por vinagre, sales de cobre y sal. Se ha dicho que esta referencia quita originalidad al trabajo posterior de Bartolomé de Medina, pero tal afirmación es, cuanto menos, exagerada (ver más abajo).

Georgius Agricola, en *De Re Metallica* describe en detalle el proceso de amalgamación del oro en 1556. Como Vitrubio, describe sólo una amalgamación incipiente, y las partículas de oro sólido son separadas por filtración con un paño.

Some people build a machine which at one and the same time can crush, grind, cleanse, and wash the gold ore, and mix the gold with quicksilver. ...Thus the paddles, of which there are three sets in each tub, turn round, and agitating the powder, thoroughly mix it with water and separate the minute particles of gold from it, and these are attracted by the quicksilver and purified. The water carries away the waste. The quicksilver is poured into a bag made of leather or cloth woven from cotton, and when this bag is squeezed, as I have described elsewhere, the quicksilver drips through it into a jar placed underneath. The pure gold remains in the bag...



Algunos construyen una máquina que al mismo tiempo puede moler, limpiar, y lavar el mineral de oro, y mezclar el oro con azogue... Es así que las paletas, que las hay tres en cada tina, giran, y agitando el polvo, lo mezclan intimamente con agua y separan la pequeñas partículas de oro, y éstas son atraídas por el azogue y purificadas. El agua se lleva los residuos. Se vuelca entonces el azogue en una bolsa hecha de cuero o de tela hilada de algodón, y cuando se estruja la bolsa, como he descrito en otra parte, el azogue gotea a través de ella hacia una jarra colocada debajo. El oro puro permanece en la bolsa...

Figura 15. Portada de *De Re Metallica* Libro XII y párrafo referido al mercurio (en inglés, y en traducción libre propia).

El beneficio de minerales de plata con mercurio jugó un papel muy importante en la América colonial y en el siglo XIX. España tenía una fuerte tradición en el uso del mercurio, ya que contaba con el yacimiento de minerales de mercurio más importante de Europa, el de Almadén. Más adelante, en la América colonial, se volvió importante también el mercurio proveniente de Huancavelica, en Perú. Originalmente, en los virreinos de Nueva España (actual México) y Perú (Potosí, que posteriormente pasó a formar parte del Virreinato del Río de la Plata, y que actualmente es parte de Bolivia), se explotaban minerales superficiales, que contenían oro y plata en estado nativo; ello facilitaba su extracción, que se realizaba por el proceso de *fundición* del mineral. La fundición requería mucho combustible; se usaba leña. A medida que la explotación fue avanzando, se explotaron vetas más profundas, en las que la plata se encuentra muchas veces como *cerargirita* (cloruro de plata) o *argentita* (sulfuro de plata). Ello ponía en jaque el proceso de fundición, que además se encarecía mucho. El uso del mercurio y la amalgamación del oro y de la plata parecían opciones obvias, pero el uso eficiente del mercurio se logró recién cuando Bartolomé de Medina puso a punto el procedimiento conocido como *beneficio del patio*. Medina fue un sevillano radicado en Pachuca, Virreinato de Nueva España, donde permaneció hasta su muerte en 1585. En noviembre de 1564, se registra su pedido de merced o patente de invención, donde dice, respecto de las bondades del método propuesto (Muro, 1964):

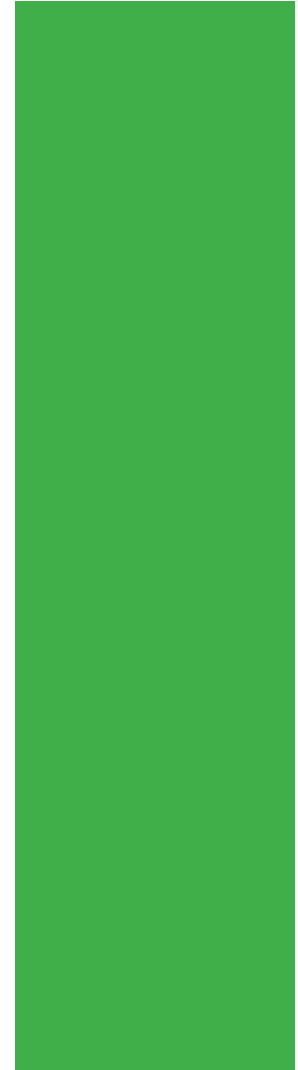
...con haçogue se puede beneficiar los dhos metales [oro y plata] y saque dellos toda ley que se saca por fundición con mucha menos costa de jente y caballos, y sin greta y çendrada, carbón ni leña, de lo cual se siguira gran pro en general a toda esta tierra

Sin duda que hoy diríamos que lo del *gran pro en general y a toda esta tierra* solo se refería al interés español, y que el desarrollo de la minería no fue una buena noticia para los pobladores originarios. Es especialmente instructivo analizar los cambios sociales que trajo la decisión española de explotar la mina de mercurio de Huancavelica en Perú, para alimentar sus minas de Nueva España y Potosí (ver recuadro del tema, más arriba).

La química involucrada en el proceso desarrollado por Bartolomé de Medina es compleja, e ilustra un hecho bastante general: los desarrollos tecnológicos, en el pasado, precedían a la comprensión de los conceptos básicos involucrados. Se puede encontrar una descripción detallada de la química del

proceso del beneficio del patio en Castillo Martos 2001.

Se sigue usando mercurio en la llamada minería tradicional de pequeña escala. Es más, esta actividad es una de las fuentes más importantes de emisiones de mercurio, tal como se discute más adelante.



CAPÍTULO 4

EL MERCURIO PUESTO EN EL AMBIENTE POR PROCESOS NATURALES Y POR EL HOMBRE



Minería artesanal de oro. Arriba a la izquierda, en la República de Guinea, África Occidental (https://www.scarboromissions.ca/Scarboro_missions_magazine/Issues/2013/Mar_Apr/justice.php). Arriba al medio, en Chocó, Colombia (<http://www.fotovisura.com/user/SteveCagan/view/goldmining-el-choc-colombia>). Arriba a la derecha, en Kalimantan, Indonesia señalado por el Blacksmith institute como uno de los diez sitios más contaminados del mundo en 2013 (<http://news.discovery.com/earth/top-10-most-polluted-places-on-the-planet-131105.htm>). Abajo a la izquierda, en la Región Autónoma del Atlántico Norte, Nicaragua (<http://latindispatch.com/2010/03/24/will-gold-make-you-rich-meet-nicaraguas-guiriseros/>)

EL CICLO DEL MERCURIO EN LA NATURALEZA

Como ocurre con todos los elementos químicos (excepto los radiactivos), la cantidad de mercurio presente en el planeta Tierra es constante. Ese mercurio se halla en su mayor parte asociado con minerales de muy baja disponibilidad, incapaces de inyectar mercurio, por ejemplo, en la atmósfera o en el agua de mar, que es donde adquiere un importante impacto sobre la biota. Algunos de esos minerales están más accesibles a la acción del agua, pero como dichos minerales son sulfuros de mercurio, su solubilidad es muy baja, y los niveles que producen en aguas naturales por disolución de sulfuros (ecuación (4)) son consecuentemente muy bajos. Hasta hace más de dos millones (dos mil millones) de años, la disolución de sulfuros era la única fuente de mercurio, y la cantidad disponible era entonces muy baja. Sin embargo, en esa época las condiciones atmosféricas comenzaron a cambiar, debido a la liberación del oxígeno producido por los organismos fotosintéticos. Ello produjo un impacto importante sobre las formas de vida de entonces: el oxígeno era de por sí tóxico para los organismos procariotas, y a ello se sumó un gran aumento en la disponibilidad de los elementos tóxicos que tienen mucha afinidad por el azufre, como mercurio, plomo, arsénico y cadmio. Con oxígeno en el aire, los sulfuros podían oxidarse, generando los óxidos (ver ecuación (5)), y, en el caso del mercurio, también el metal libre. El óxido de mercurio es apreciablemente más soluble que el sulfuro, y los niveles de mercurio (y de otros metales) en las aguas aumentaron considerablemente. El aumento de los niveles de estos metales tóxicos disparó mecanismos de adaptación para la protección de los nuevos organismos (Williams, 2006).

La nueva situación se alteró varias veces, en función de masivas erupciones volcánicas, algunas con consecuencias muy drásticas para la vida (ver más adelante, Figura 20 y su discusión). En la actualidad, la disponibilidad de mercurio está aumentando por acción del hombre, por su uso del mercurio y de sustancias que lo contienen. En el presente, al mercurio de origen natural se suman cantidades mayores provenientes de los aportes antrópicos.

Lo que nos interesa para poner en contexto la acción del mercurio sobre los seres vivos (su toxicología, discutida en el Capítulo 5), es saber dónde se encuentra el mercurio disponible, cuánto hay en cada ambiente, y con qué facilidad (velocidad) se mueve en los ambientes naturales. La distribución del

mercurio en el ambiente se describe mediante su *ciclo biogeoquímico*. Un ciclo biogeoquímico se construye escogiendo una serie de *reservorios*, como por ejemplo la atmósfera, los océanos, la biota, la corteza terrestre, etc. Una vez elegidos los reservorios, debe determinarse cuanto contiene, en este caso de mercurio, cada uno de ellos. Después se señalan los *flujos*, las cantidades de mercurio que pasan de cada reservorio a cada uno de los otros, indicando, por ejemplo, la cantidad de toneladas transportadas por año de un reservorio a otro. La elección de reservorios es bastante arbitraria, y cada autor los escoje en función de sus propios objetivos, aunque hay algunas elecciones relativamente obvias. El ciclo postulado por Morel se muestra en la Figura 16 (Morel y col., 1998). Las cantidades contenidas en cada reservorio se expresan en megamoles (1 Mmol de compuestos de mercurio contiene 200 toneladas de mercurio). El reservorio más importante, el de los minerales muy poco accesibles, aunque no se muestra explícitamente en la Figura 16, está implícito en las emisiones volcánicas (englobadas en las emisiones desde *Lagos y tierras alejadas*), y en las emisiones desde *Fuentes antrópicas*. El efecto neto de volcanes y emisiones antrópicas es un aumento notable del mercurio disponible, y por ese motivo la Figura 16 menciona la tasa de incremento (en 1998) del mercurio en los reservorios *Depósitos locales*, *Océano superficial* y *Lagos y tierras alejadas*. También aumenta el contenido de mercurio en la atmósfera, pero en menor medida (ver más abajo).

Aun cuando la atmósfera contiene menos mercurio que otros reservorios, la misma actúa como cinta transportadora del mercurio, llevándolo desde sus fuentes a lugares distantes. Esta diseminación es posible ya se estima que un átomo de mercurio puede permanecer en la atmósfera entre 0,5 y 2 años (Schroeder y Munthe, 1998), dándole tiempo a moverse a lugares distantes. El mercurio se incorpora a la atmósfera esencialmente como mercurio elemental, Hg^0 (flechas azules), ya que es algo volátil, y es devuelto como compuestos de mercurio en su estado de oxidación 2+ (flechas rojas). La oxidación de Hg^0 a $\text{Hg}(\text{II})$ tiene lugar muy especialmente en la estratósfera, por acción del ozono en esa región (también pueden contribuir otros oxidantes). El mercurio oxidado se incorpora a aerosoles y vuelve a la troposfera (Lyman y Jaffe, 2012). También se ha demostrado que en la región ártica, el bromo es capaz de oxidar al mercurio proviene del mar en época de deshielo (Steffen y col., 2008). En las aguas oceánicas, por acción de microorganismos, se forman los compuestos organomercuriales, en especial metil- y dimetil-mercurio. Como ya se dijo, el metilmercurio es un catión, $^+\text{Hg-CH}_3$, y el

dimetilmercurio es una molécula neutra, $\text{H}_3\text{C-Hg-CH}_3$. Este último puede entonces ser liberado a la atmósfera (flechas verdes) junto con el mercurio elemental.

De acuerdo con la Figura 16, las fuentes antrópicas aportan a la atmósfera del orden de 10 Mmol por año (2000 toneladas por año). Morel ha estimado que en 1998 las fuentes antrópicas daban cuenta de las dos terceras partes del mercurio atmosférico (Morel y col., 1998), y estimó el total de emisiones a la atmósfera en aproximadamente 3000 toneladas por año (no se toma en cuenta el intercambio con el océano, que está balanceado). No debe sorprender que en la actualidad las emisiones antrópicas de países asiáticos den cuenta de una fracción importante del total, del orden de la mitad. China aporta del orden del 28% del total mundial, y también contribuyen India, Japón, Kazajistán y la República Democrática de Corea (Li y col., 2009).

La Figura 16, con todo, da una imagen demasiado simplificada de lo que está ocurriendo en la actualidad con el mercurio. Tendemos a pensar que los ciclos de los elementos son inmutables, que a lo largo del tiempo tienen los mismos reservorios, con los mismos flujos entre ellos. Esto dista de ser cierto, especialmente para el mercurio. Un trabajo reciente (Streets y col., 2011) describe el ciclo biogeoquímico del mercurio usando ocho reservorios, y analiza cómo evolucionó el ciclo en el tiempo. El modelo imagina tres reservorios que intercambian mercurio rápidamente: la atmósfera, la capa superficial del océano, y la superficie terrestre (esta última formada por la vegetación, el hielo de los océanos, la nieve y los reservorios de carbono orgánico lábiles). Hay dos reservorios que intercambian mercurio más lentamente (el océano intermedio y el reservorio terrestre lento), y otros dos reservorios de intercambio muy lento, el océano profundo y los suelos poco lábiles. Finalmente, el reservorio mineral, el más grande, provee el mercurio que se va incorporando a los reservorios lábiles, ya sea por vulcanismo o por la acción antrópica. Esta elección de reservorios es algo diferente a la de Morel, pero le permiten a Streets y col. modelar los cambios que han venido ocurriendo en los niveles de mercurio en los distintos reservorios.

La Figura 17 muestra cómo ha ido creciendo el contenido de mercurio en todos los reservorios accesibles, en tiempos más cortos o más largos, por aportes del reservorio mineral. Es particularmente importante el aumento en los tres reservorios más fácilmente accesibles (Figura 17a). La forma de

las curvas de la Figura 17a refleja la actividad del hombre en minería de oro con mercurio. El primer pico, alrededor del año 1650, está asociado con la producción de oro en los Virreinos de Nueva España (actual México) y Perú (esencialmente en territorio actualmente de Bolivia), y el segundo pico, en la segunda mitad del siglo XIX sigue a la inicial fiebre del oro (*gold rush*) en California (EE. UU.), Klondike (Canadá) y otros lugares.

Puede también advertirse que el inventario actual (2010) en la atmósfera es del orden de 6,2 gigagramos; esta cantidad equivale a 31 megamoles, que debe compararse con los 25 Mmol informados por Morel en 1998.

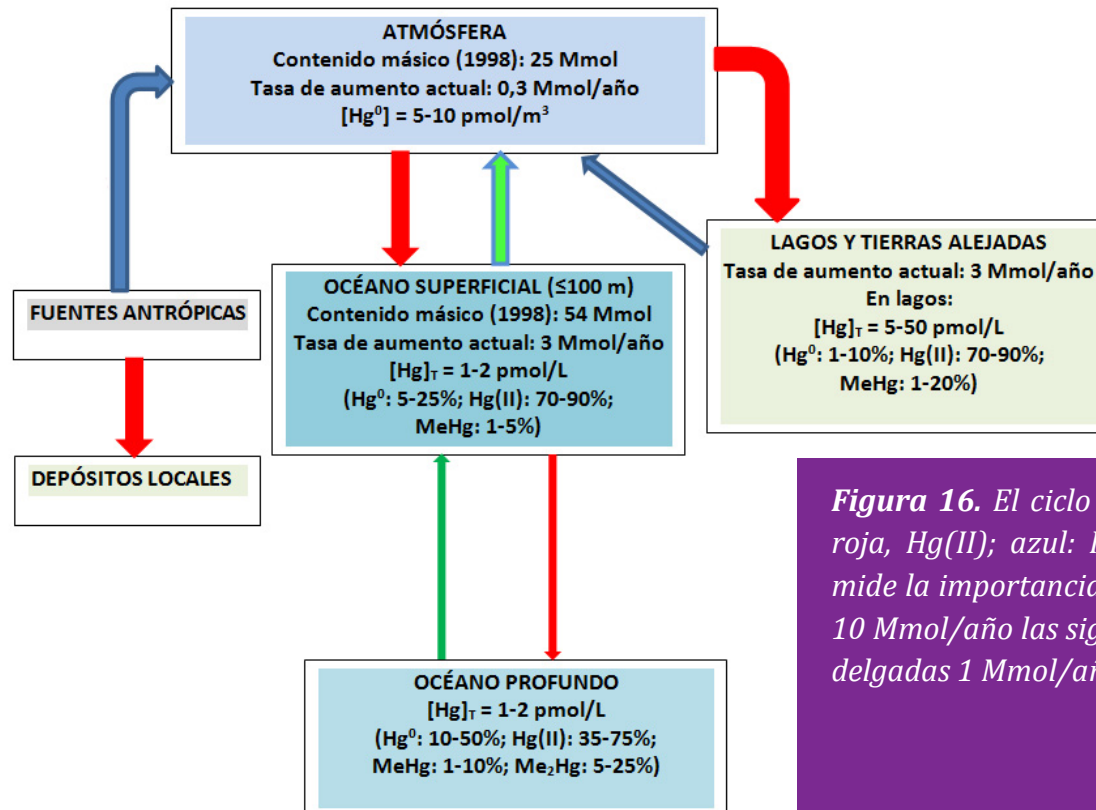


Figura 16. El ciclo global del mercurio. Código de flechas: roja, Hg(II); azul, Hg⁰; verde, dimetilmercurio. El grosor mide la importancia del flujo: 15 Mmol/año la más gruesa, 10 Mmol/año las siguientes, después 5 Mmol/año y las más delgadas 1 Mmol/año. Tomado de Morel y col., 1998.

La Figura 18 muestra el origen de las emisiones antrópicas (Streets y col., 2011). La Figura 18a discrimina según el tipo de actividad y la Figura 18b discrimina según la región de origen. Puede verse que a fines del siglo XIX las actividades predominantes eran la minería de plata y de oro en gran escala que, junto con la propia extracción del mercurio (en Almadén, Idrija, Huancavelica) daban cuenta de casi la totalidad de las emisiones de mercurio. En contraste, en la actualidad, la fuente más importante es la combustión de carbón, seguida por la minería artesanal de oro. También migraron espacialmente las fuentes. A fines del siglo XIX, provenían de América (minería de oro y plata) y de Europa (extracción de mercurio), mientras que en la actualidad, el grueso de las emisiones provienen de Asia, como cabía esperar de la Figura 13. De cualquier manera, el mercurio atmosférico recorre largas distancias antes de redepositarse, por lo que el impacto de las emisiones es global, independiente de la región de origen.

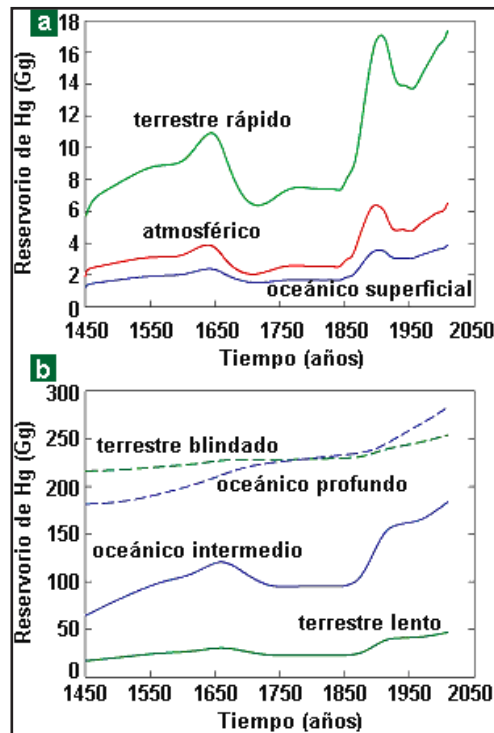


Figura 17. (a) Evolución de los contenidos de mercurio en los reservorios más accesibles al hombre; (b) evolución en los reservorios menos accesibles (nótese la diferente escala vertical: hay mucho más mercurio en los reservorios de la Figura b que en los de la (a)).

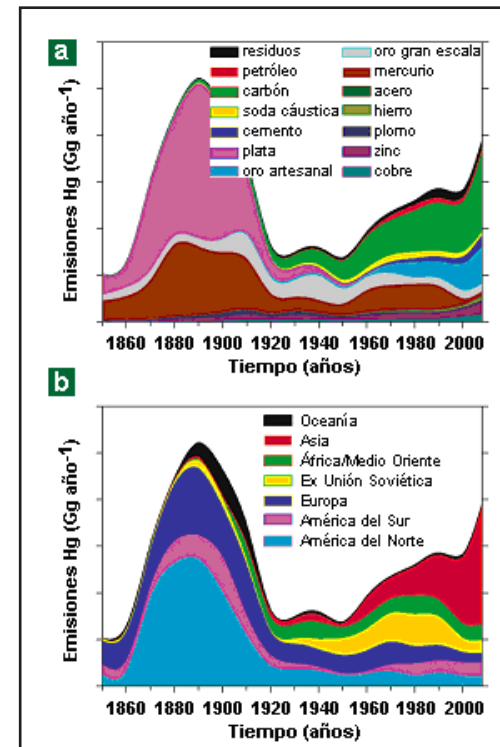


Figura 18. (a) Origen de las emisiones antrópicas según el tipo de actividad; (b) Origen de las emisiones antrópicas según regiones del planeta Tierra.

Los grandes movimientos sociales asociados con *la quimera del oro*, retratada por Charles Chaplin en su filme de 1925, fueron acompañados por una liberación masiva de mercurio al ambiente.

Menos conocido es que a fines del siglo XIX hubo también una *fiebre del oro* en Tierra del Fuego, que produjo una gran matanza de la población original de *Selk'nam* (se llegó a hablar de genocidio). Los autores de estas líneas desconocen si se usó mercurio.

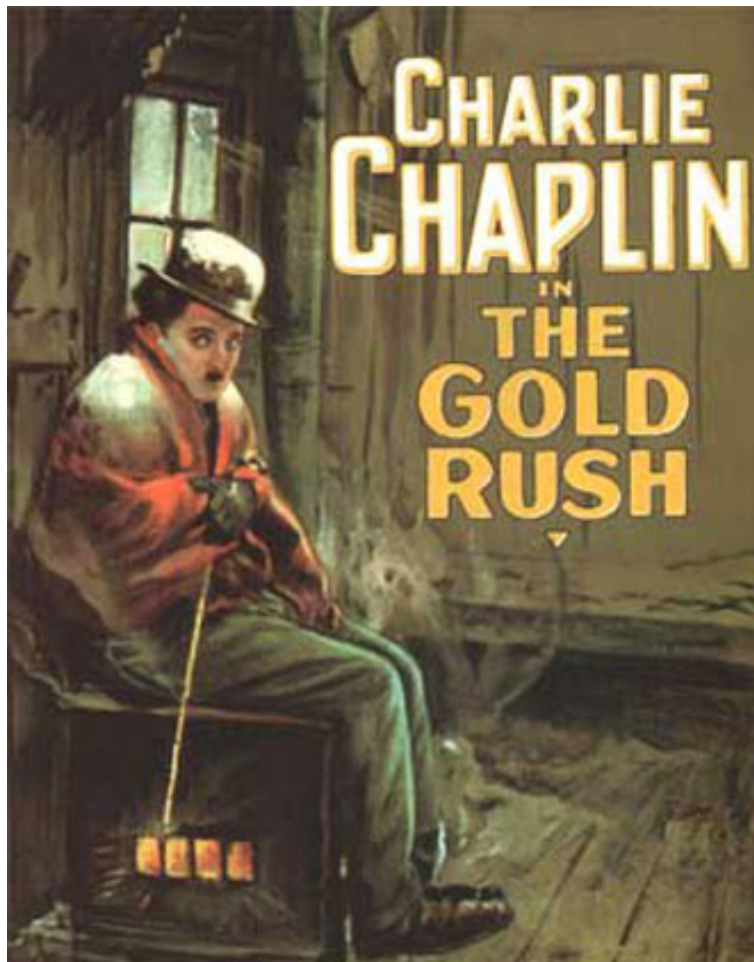


Figura 19. La Quimera del Oro, de Charles Chaplin.

Las fuentes naturales de incorporación a la atmósfera son las erupciones volcánicas, la liberación desde depósitos naturales (incluyendo incendios forestales), y la volatilización desde el mar. En todos los casos la atmósfera actúa como una gran cinta transportadora, que produce depósitos en los cuerpos de agua. En estos cuerpos entra fundamentalmente como compuestos inorgánicos de Hg(II), y sus niveles son habitualmente muy bajos, 0,5 µg/L o menos.

Aun cuando los niveles de mercurio en las aguas son extremadamente bajos (excepto en ocasiones de contaminación como la de la Bahía de Minamata, en Japón, que se describe más abajo), en la última década del siglo pasado comenzó a advertirse que el consumo de pescado puede conducir a niveles de ingesta de mercurio desaconsejables. En EE.UU., la mayoría de los estados emitió alertas sobre consumo de pescado, por sus niveles de mercurio. En ese contexto, la duplicación de los niveles atmosféricos es preocupante, ya que es éste el mercurio que termina concentrándose en los peces.

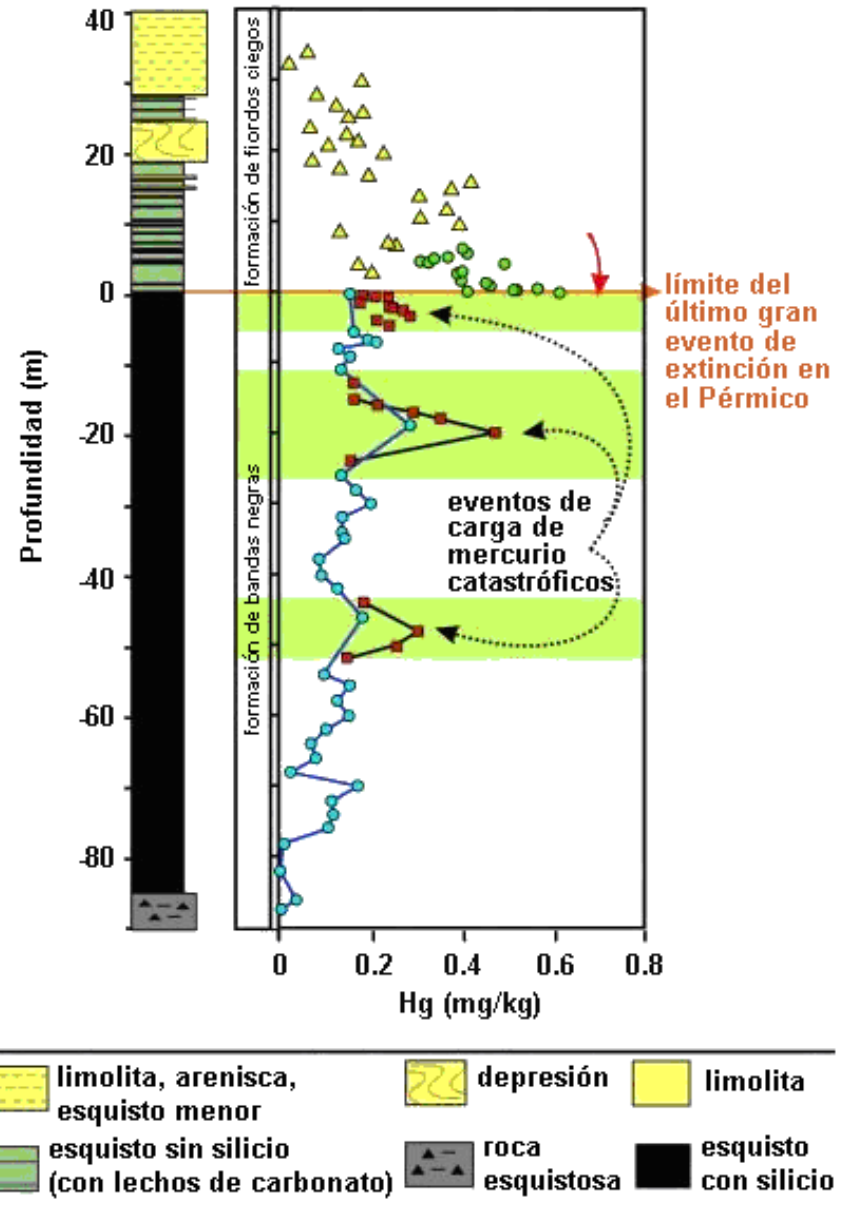
El mercurio que entra en las aguas sufre una serie de transformaciones muy complejas, y difíciles de caracterizar con certeza por los bajos niveles que deben medirse. Los compuestos de Hg(II) que entran a las aguas pueden reducirse, pueden asociarse al material particulado y sedimentar, y pueden, por acción de bacterias (*Pseudomonas spp.* y bacterias anaeróbicas que contienen la enzima metano-sintetasa), transformarse en *metilmercurio*, nombre con el cual se suele englobar al catión metilmercurio, $\text{Hg}(\text{CH}_3)^+$, al dimetilmercurio $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ y a otros homólogos superiores como el etilmercurio. El metilmercurio puede ingresar fácilmente en la cadena trófica, y acumularse por su lenta eliminación. El mercurio de los peces está precisamente en forma de compuestos orgánicos, de los cuales el metilmercurio es el más sencillo. El factor de acumulación, definido como la relación entre la concentración de mercurio en el tejido del pez y la concentración en el agua, puede alcanzar valores de hasta 100.000 (IPCS, 1990).

LAS FUENTES NATURALES

El mercurio “fresco” de origen natural proviene esencialmente de erupciones volcánicas. Por

tal motivo, a lo largo de los tiempos geológicos, los niveles de mercurio han fluctuado mucho. El registro histórico de estos niveles puede obtenerse midiendo los contenidos de mercurio de sedimentos de distinta profundidad; cuanto más profundo, más antiguo. La Figura 20 muestra resultados obtenidos en los sedimentos del lago Buchanan, en el Ártico canadiense. Puede apreciarse que las mediciones se hicieron hasta grandes profundidades, que corresponden a edades geológicas. El máximo nivel es atribuido a masivas erupciones volcánicas en Siberia (en esa época existía un solo continente, Pangea) que pueden haber sido 30 veces más importantes que las actuales. Se observa una coincidencia con la llamada Gran Extinción del Pérmico-Triásico (*LPE, latest Permian extinction*). Esta extinción, hace 250 millones de años, barrió con la vida marina y buena parte de la vida terrestre. Coincidió con un drástico cambio climático, pero el hallazgo de Sanei y col. ha sugerido la posible intervención del mercurio en la extinción (Sanei y col., 2011).

Figura 20. Niveles de mercurio en sedimentos del lago Buchanan (tomado de Sanei y col., 2011).



Es lícito preguntarse qué ocurre en la zona andina de nuestro país afectada por actividad volcánica recurrente. Ribeiro Guevara y col. (2010) estudiaron los sedimentos de dos lagos del Parque Nacional Nahuel Huapi (los lagos Tonček y Moreno Oeste), lo que permitió reconstruir la historia de los últimos 1000 años. Se pudieron detectar dos acontecimientos de liberación masiva de mercurio al ambiente, uno en el siglo XIII, y otro alrededor de los siglos XVIII-XIX. Si bien los mismos pudieron deberse a erupciones volcánicas, no se puede descartar que hayan sido causados por incendios forestales.

LAS FUENTES ANTRÓPICAS. USOS DEL MERCURIO

Los contenidos de metales en los sedimentos de los ríos urbanos altamente contaminados, como el Riachuelo o el Reconquista en el área Metropolitana de Buenos Aires, marcan un registro de la evolución histórica de la contaminación debida a la actividad antrópica reciente.

La Figura 21 muestra los contenidos de plomo, cromo y mercurio medidos en sedimentos de distinta profundidad del Riachuelo (Secretaría de Recursos Naturales y Ambiente Humano, 1999). Las mediciones constituyen un registro del mercurio incorporado en los sedimentos en un período que va aproximadamente desde 1940 hasta 1993. Puede advertirse que para esta última fecha los niveles de cromo y de plomo estaban disminuyendo en los sedimentos, lo que indica una descarga menor de estos metales al curso de agua. En cambio, los niveles de mercurio, además de estar muy por encima de los encontrados en sedimentos no contaminados (para los que se han informado valores de 0,5 mg/kg o menos), siguieron aumentando hasta esa fecha. No disponemos de datos más recientes en los sedimentos.

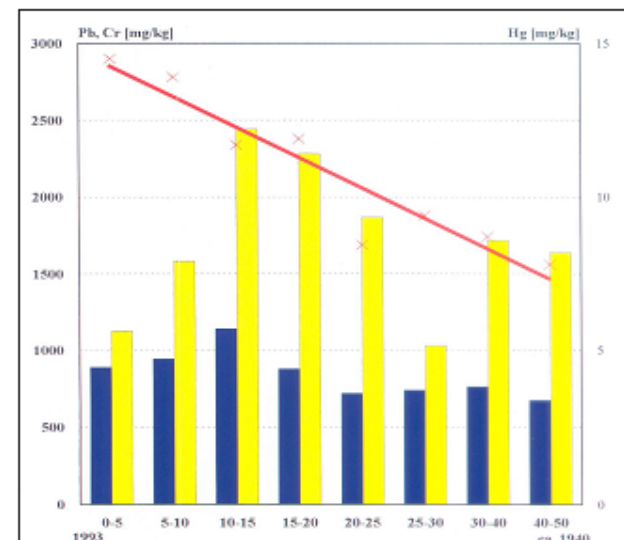


Figura 21. Niveles de plomo, cromo y mercurio en sedimentos del Riachuelo. Tomado de la Secretaría de Recursos Naturales y Ambiente Humano 1999. Plomo: barras azules. Cromo: barras amarillas. Mercurio: cruces rojas. Adviértase que la escala para mercurio (a la derecha) es diferente.

Por comparación, la Figura 22 muestra los niveles de mercurio en las aguas de la cuenca Matanza-Riachuelo provistos por ACUMAR en 2008 (según el informe de Greenpeace en 2009). Las Estaciones de Muestreo recorren el curso de agua desde el cruce del río Matanza con la Ruta 3 (Estación N° 1), hasta el cruce del Riachuelo con el puente Nicolás Avellaneda (Estación N° 31). Es de destacar que la Resolución 1/2008 de la Autoridad de Cuenca del Río Matanza-Riachuelo (ACUMAR) establece como límite aceptable para la descarga de mercurio en efluentes cloacales y pluviales el valor de 0,005 mg/L, mientras que la Resolución 831/96 establece 0,001 mg/L (1 µg/L) como valor guía para las aguas de la cuenca.

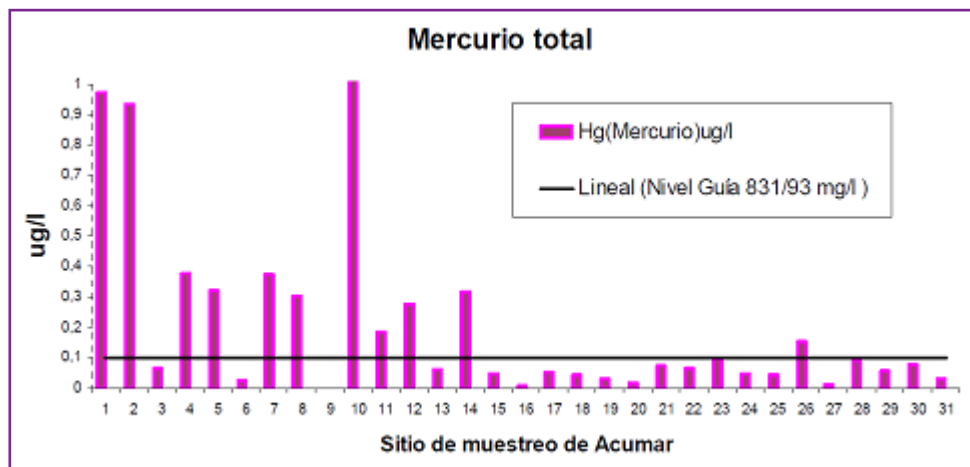


Figura 22. Niveles de mercurio en distintos puntos de muestreo de las aguas de Matanza-Riachuelo.

Las fuentes antrópicas de mercurio derivan del uso que el hombre le ha dado al elemento y sus compuestos, y al procesamiento industrial a altas temperaturas de materiales que lo contienen, incluyendo los combustibles. Las Figuras 23 y 24 muestran las fuentes más importantes (Boischio, 2013). La Figura 23 muestra las emisiones de mercurio a la atmósfera, y la Figura 24 las emisiones totales.

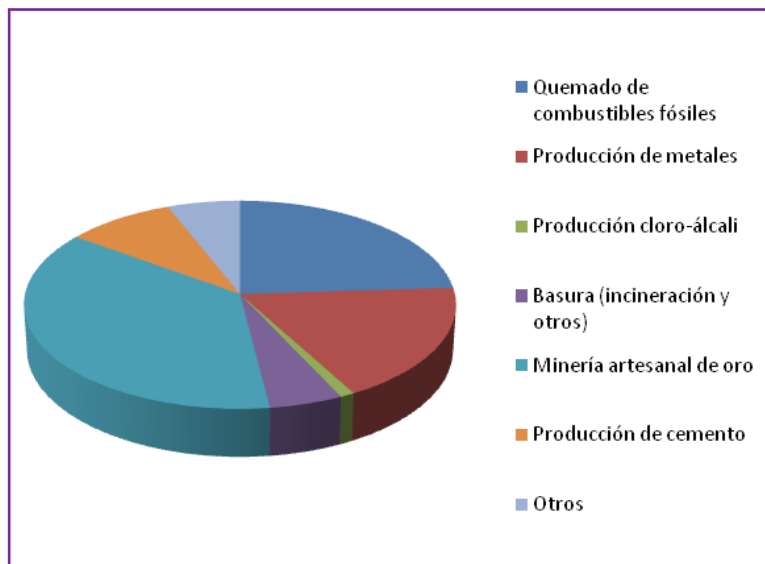


Figura 23. Fuentes antrópicas del mercurio emitido a la atmósfera.

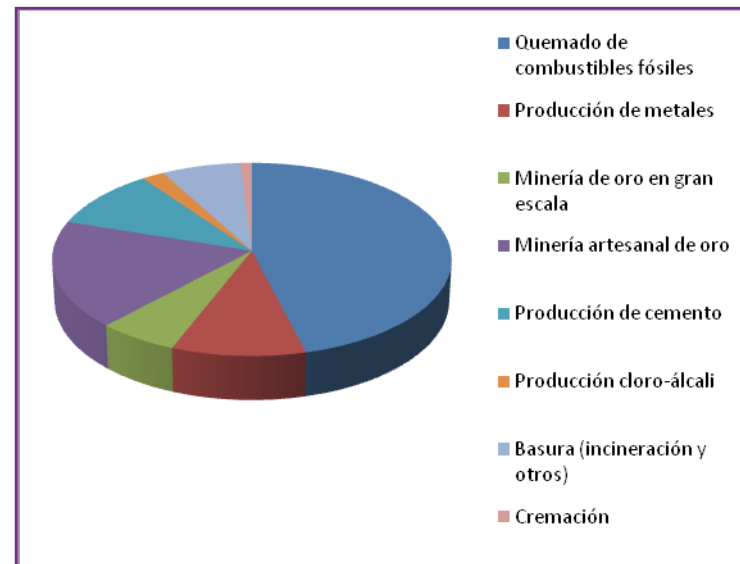


Figura 24. Fuentes antrópicas del mercurio global.

La preocupación por el aporte antrópico de mercurio al ambiente se refleja por su inclusión en el Convenio de Basilea (CB) sobre *Control de los Movimientos Transfronterizos de Desechos Peligrosos y su Eliminación*, y en el Convenio de Rotterdam sobre *Procedimiento de Consentimiento Fundamentado Previo Aplicable a Ciertos Plaguicidas y Productos Químicos Peligrosos Objeto de Comercio Internacional*. Ambos convenios fueron aprobados por ley argentina. También resulta interesante la lectura de la Sección IV (Mercurio) de la Decisión 24/3, sobre *Gestión de Sustancias Químicas*, adoptada por el Consejo de Gobierno del Foro Ministerial Global para el Ambiente (GMEF), en su sesión de febrero de 2007 (GMEF 2007). Existe una fuerte y activa política tendiente a controlar emisiones, reducir usos y gestionar adecuadamente los residuos de mercurio, pero que todavía queda mucho por hacer. En las

próximas secciones describiremos los usos del mercurio, y su impacto sobre los niveles de mercurio en el ambiente.

La quema de combustibles fósiles, la producción de cemento, la producción de metales no ferrosos y la incineración de residuos

La quema de todo tipo de combustibles libera mercurio al ambiente, aunque en cantidades diversas; la quema de carbón es la fuente más importante. El carbón contiene cantidades variables de mercurio, típicamente entre 0,1 y 0,3 ppm (1 ppm = 1mg/kg) (UNEP, 2010). Es de destacar que mediciones en carbones argentinos arrojaron valores debajo de 0,1 ppm (US Geological Survey, 2010) (con una excepción en cinco muestras). La EPA ha establecido límites para la emisión de mercurio de usinas que emplean diversos tipos de combustibles. Dichos límites están entre 0,0004 y 0,01 libras por gigawatt eléctrico producido (1 libra = 454 gramos). Ver: <http://hgslaw.com/wp-content/uploads/2012-28729-proposed-revisions.pdf>).

Los grandes incendios forestales, ya sea causados por el hombre o de otros orígenes, son también una fuente importante de mercurio. Por su parte, en la obtención de cemento, no solo se quema combustible (muy variado) que lo contiene en cantidades muchas veces desconocidas, sino que la propia piedra caliza que se procesa también lo contiene. La obtención de muchos metales no ferrosos implica la tostación de sulfuros, y allí, casi indefectiblemente, hay sulfuro de mercurio. En el curso de la combustión, junto con el dióxido de azufre, se libera mercurio. Finalmente, la incineración de residuos conduce a la volatilización del mercurio que puedan contener.

En todos estos casos, es posible establecer medidas para paliar o reducir sustancialmente las emisiones. Por ejemplo, las técnicas para prevenir las emisiones de óxidos de azufre y de nitrógeno son también eficaces para remover el mercurio. Por supuesto, la implementación de estas técnicas involucra siempre mayores costos, y las Figuras 21 y 22 demuestran que en este tema reside el mayor desafío para reducir las emisiones de mercurio.

El proceso Castner-Kellner

El proceso Castner-Kellner es un método tradicional de obtención de soda cáustica (hidróxido de sodio) y de cloro por electrólisis de soluciones de cloruro de sodio (proceso cloro-álcali). El procedimiento usa un cátodo de mercurio (Baggio y col. 2012) y son inevitables los escapes de mercurio al ambiente (al aire, al agua, acompañando a los residuos, y en los propios productos comercializados).

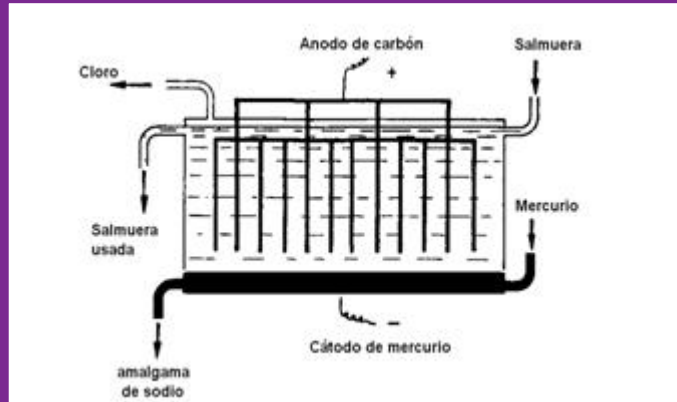
En nuestro país, un informe de 2011 (Centro Regional Basilea para América del Sur (CRBAS) e Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) Ambiente, 2011) identificaba siete establecimientos que producían o habían producido cloro álcali utilizando celda con cátodo de mercurio: dos funcionando en la provincia de Buenos Aires; uno en la provincia de Córdoba, que se encontraba en reserva de producción, y había operado hasta junio de 2010; uno en la provincia de Mendoza, clausurado desde 2010; y tres que habían discontinuado su producción (uno, desmantelado, en la provincia de Río Negro; uno en Córdoba, desmantelado en 1995, y uno en Jujuy, que reemplazó en 2006 la tecnología de celdas de mercurio por celdas de membrana de última generación, con retiro del mercurio). Para los cuatro primeras, el informe estima una liberación de entre 850 y 3000 kg de mercurio por año. Para evaluar la performance ambiental, el valor que más interesa es la cantidad de mercurio emitida por tonelada de cloro producido. Este valor va desde 17 y 58 g Hg/ ton Cl₂ en las plantas en operación continua, hasta 500 en la planta que fuera clausurada. Los valores informados de la industria europea en 2005 se ubicaban en 1 g Hg/ ton Cl₂.

La minería de pequeña escala y artesanal del oro

La extracción artesanal de oro y plata todavía recurre a la amalgamación, y las actividades se realizan en ambientes muy pobremente controlados, que son fuente de emisiones de mercurio a la atmósfera y al agua, generando incluso ambientes locales muy contaminados. La propia metalurgia de obtención del mercurio, en la actualidad centrada esencialmente en China, es también una fuente importante de mercurio atmosférico.

CUADRO 8

El proceso Castner-Kellner



La soda cáustica (hidróxido de sodio, NaOH) y el cloro (Cl₂) se obtienen por electrolisis de soluciones acuosas de sal común (cloruro de sodio, NaCl). El método más antiguo emplea un cátodo de mercurio, como se ve en el esquema de la Figura:

En el ánodo se desprende cloro gaseoso (Cl₂), y en el cátodo se reduce el sodio, que se amalgama, como se muestra en las siguientes ecuaciones:



Por las propiedades químicas del sodio, que reacciona violentamente con el agua oxidándose y desprendiendo hidrógeno, normalmente en la electrolisis de soluciones acuosas de cloruro de sodio en el cátodo se desprende hidrógeno y no sodio. El uso de mercurio en el cátodo hace difícil la reacción de descarga de H₂ y además favorece la reducción de Na⁺ por la formación de la amalgama.

A partir de la amalgama, en otro compartimiento, se descompone la amalgama tratándola con agua en presencia de catalizadores que facilitan la descarga de hidrógeno; se obtiene una solución pura de NaOH y el H₂(g):



De esta forma, se recupera el mercurio, y los productos obtenidos, de interés industrial, son la soda cáustica y el cloro.

El método fue desarrollado y patentado por el norteamericano Hamilton Y. Castner y el austríaco Karl Kellner en forma casi simultánea, y explotaron la tecnología en forma conjunta. Las primeras plantas se pusieron en marcha alrededor de 1890. Por el importante impacto ambiental asociado con las pérdidas de mercurio, este proceso está siendo reemplazado por otros procedimientos, como el método de las celdas con diafragma, que generan directamente hidrógeno en el cátodo (Baggio y col., 2012).

CUADRO 9

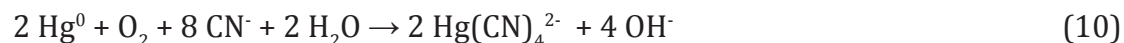
¿Minería, o Castner-Kellner?

La sensibilidad de la población para los temas de contaminación ha aumentado notablemente en los últimos años, respondiendo en parte al conocimiento más detallado que se tiene sobre los efectos de la contaminación. Las posibilidades de la Química Analítica han ido también en aumento, pero la lectura no informada de los resultados del análisis químico conduce a veces a reacciones exageradas. Hace unos años, la Unidad de Actividad Química de la Comisión de Energía Atómica recibió una consulta sobre la posible contaminación del agua en la ciudad de Concepción, en Tucumán, por rotura del mineraloducto de Minera La Alumbreira. Se tomaron muestras de agua y se analizaron; en una de las muestras, procedente de la plaza central de la ciudad, se midió 2,2 µg/L de mercurio, claramente por encima del valor límite del Código Alimentario Argentino, 1 µg/L. En una audiencia pública, en la que afloró de inmediato el descreimiento generalizado de los pobladores, uno de los autores intentó explicar que ese nivel de mercurio requería que se estudiara el origen del problema y que se resolviera el mismo, pero que no era un resultado extremadamente alarmante (el valor guía, dice la OMS, surge de un redondeo y de una serie de estimaciones en las que se aplica el principio de precaución). La respuesta fue al principio destemplada, pero finalmente se restauró el diálogo y se convino un programa de monitoreo. En las nuevas mediciones no se detectaron niveles elevados de mercurio. Nuestra interpretación es que ese mercurio provenía del uso de cloro para desinfectar el agua, cloro que debía haber sido obtenido por el proceso de Castner-Kellner. Al reemplazar la fuente de cloro el problema queda solucionado.

Hay varias lecciones interesantes, que se contraponen entre sí:

1. Sin la efervescente participación popular, el problema probablemente no habría sido detectado, y la contaminación tal vez hubiera continuado.
2. Existe un fuerte cuestionamiento a la minera de gran escala, que muchas veces se centra, tal vez equivocadamente, en temas de contaminación. Como se describe en este artículo, en el caso del mercurio es la minería artesanal y de pequeña escala la que trae más problemas ambientales y riesgos para la salud.
3. La participación popular a veces se ve empañada por el uso excesivo de la pasión en desmedro de la razón.
4. La credibilidad de los laboratorios de ciencia y técnica sigue siendo buena, mientras que la credibilidad de los funcionarios responsables de la gestión ambiental es en general baja.

En 2002, el *Global Environmental Fund* (GEF), la *United Nations Industrial Development Organization* (UNIDO) y el *United Nations Environmental Program* (UNEP) establecieron el *Global Mercury Program*, para tratar el tema del mercurio en la minería artesanal y de pequeña escala. En 2008 se informó (Global Mercury Project, 2008) que más de cien millones de personas, distribuidas en más de 60 países dependen de la minería artesanal del oro para su subsistencia, y que aproximadamente entre el 25 y el 30% de la producción mundial de oro proviene de unos quince millones de mineros artesanales, incluyendo cuatro millones de mujeres y un millón de niños. El uso de mercurio para extraer oro del mineral puede resultar en la liberación a los sistemas acuáticos de hasta el 70% del mercurio que se pierde; entre 20 y 30% se libera al aire. La descarga al agua empeora cuando se usa mercurio y cianuro, ya que este último compleja al mercurio, ecuación (17), y facilita su disponibilidad en el medio acuoso.



Un caso importante es el de Tapajos, en Brasil, donde hay más de 2.000 sitios mineros y entre 60.000 y 90.000 mineros artesanales. El oro aluvional (las *pepitas*) fue la fuente principal hasta que esas reservas escasearon, y se comenzó a explotar los minerales primarios. En ambos casos se usa mercurio para capturar el oro, y la relación entre el oro obtenido y el mercurio perdido puede llegar a ser de 1:2.¹ Aquí el problema central es la contaminación del agua, ya que no se quema la amalgama para liberar el oro. En cambio, en Galangan, Kalimantan Central, Indonesia, se quema la amalgama en la ciudad de Kereng Pangsi, con el resultado de una muy importante contaminación del aire. Esta situación se repite en países sudamericanos. Shefa Siegel, que coordinara un programa del Departamento de Estado de EE.UU. de apoyo a la pequeña minería en países en desarrollo, decía en 2011, refiriéndose a la ciudad de Segovia, en Colombia (Siegel, 2011; Blesa 2012):

Para separar el precioso oro de las piedras comunes, los mineros de pequeña escala acarrean sus minerales a la ciudad, donde lo mezclan con mercurio en molinos cilíndricos que contienen bolas de acero que muelen el mineral en un polvo fino. El mercurio y el oro se unen íntimamente, hasta que, bajo el fuego, el mercurio más volátil se vaporiza de la unión elemental. El resultado... puede ser la exposición de gran número de personas a altos niveles de vapor de mercurio, el que, en casos extremos ... puede conducir al envenenamiento por mercurio con riesgo de vida.

¹ Otra estimación establece que, en promedio, se pierde entre 1 y 3 gramos de mercurio por cada gramo de oro producido en la minería artesanal y de pequeña escala (UNEP, 2006).

En Perú, la extracción del oro a partir del mercurio se hace en las llamadas *tiendas de oro*, que son pequeños locales en los que no solo se procesa el oro, sino que también se lo vende; también se venden dolares, y se realizan otras actividades (son una especie de multiquiosco, como los que vemos en Buenos Aires); ver la Figura 25. Allí procesan la amalgama (*oro crudo* u *oro verde*, que contiene del orden del 50% de oro) y el *oro refogado*, que contiene del orden de 85 a 95% de oro (el resto es mercurio), en condiciones que tradicionalmente fueron muy poco controladas desde el punto de vista ambiental: la amalgama se quema en un horno como el que se ve en la Figura 25. En el contexto de un Proyecto de la *Environmental Protection Agency* (EPA) para reducir las emisiones de mercurio en la extracción y refinamiento de oro artesanal, en Perú, se encontraron, dentro de las tiendas de oro, niveles de mercurio atmosférico entre 190 y 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, valores que se deben comparar con los establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS): Para exposición ocupacional, se establece



Figura 25. Tienda de oro y un horno de quemado de amalgama en Laberinto, Perú (Fernández 2008).

un límite de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que para exposición de la población en general el nivel establecido es de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Las tiendas de oro son locales donde se atiende al público, por lo que difícilmente pueda considerarse de aplicación el nivel ocupacional. Además, en el exterior, en los alrededores de las tiendas, se encontraron niveles entre 6 y $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$. El proyecto en cuestión propone el uso de hornos muy sencillos y baratos, que permitirían reducir las emisiones en un 80%. Ver:

(http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/DGAAM/mercurio/Gold_Shop_Presentation_Update_Spanish.pdf).

El problema para la salud no se limita a la inhalación de vapores de mercurio. En muchos casos, la subsistencia está asociada con una dieta rica en pescado, y se ha determinado que en regiones donde hay minería artesanal de oro los niveles de mercurio en peces superan con creces los valores estimados como seguros. La Figura 26 muestra los resultados de un estudio realizado por la *Carnegie Institution for Science*, el Proyecto CAMEP (*Carnegie Amazon Mercury Ecosystem Project, 2012*). El resultado combinado de la ingesta de pescado y la exposición por inhalación es que el 78% de los

adultos de Puerto Maldonado (Departamento de Madre de Dios, Perú) tiene niveles de mercurio en pelo por encima del valor de referencia internacional (1 ppm), y las mujeres en edad de procrear registran los valores más elevados. En el Capítulo 5 se discute la toxicología del mercurio.

La Figura 27 muestra la ubicación de la zona de estudio (Departamento Madre

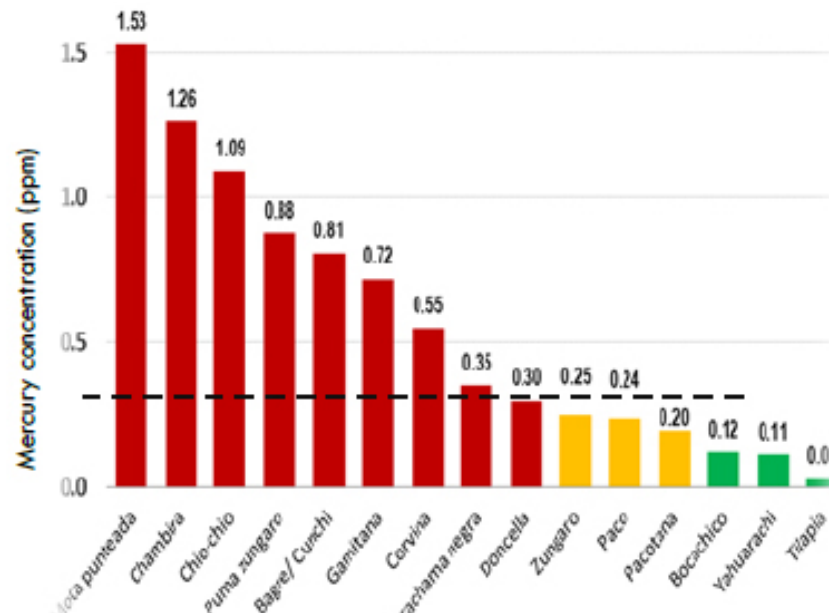


Figura 26. Niveles de mercurio en pescado de Puerto Maldonado (Perú). La línea punteada indica el límite de referencia de 0,3 ppm.

de Dios), en la Amazonia peruana.

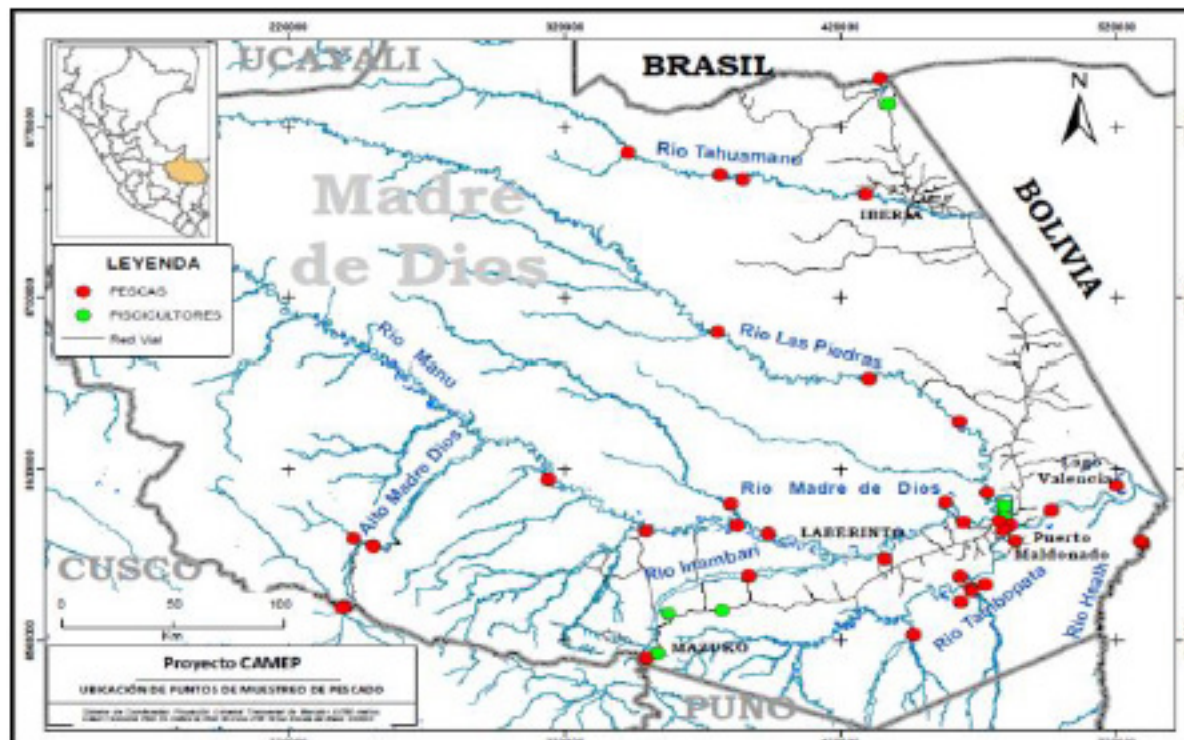


Figura 27. Zona de estudio del proyecto CAMEP. El Departamento de Madre de Dios corresponde a lo que fuera el Antisuyo del imperio inca.

El problema del mercurio en la región de Madre de Dios es uno más de los serios problemas sanitarios de la región. Por ejemplo, en julio de 2012 se declaró la emergencia sanitaria por el incremento de los casos de malaria, dengue y enfermedades gastrointestinales debidos a las pobres condiciones sanitarias (ver <http://publimetro.pe/actualidad/noticia-declaran-emergencia-sanitaria-region-madre-dios-6742>). Se puede encontrar un video que muestra la minería artesanal de oro en <http://www.unep.org/flvPlayer/videoplayer.asp?id=27529&l=en>.

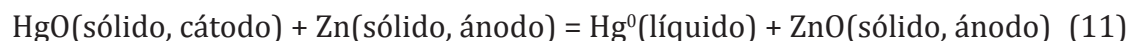
En 2006, la minería artesanal liberaba 200-250 toneladas de mercurio en China, 100-150 toneladas en Indonesia, y entre 10 y 30 toneladas en cada uno de los siguientes países: Brasil, Bolivia, Colombia,

Ecuador, Filipinas, Ghana, Tanzania, Venezuela y Zimbabwe (UNEP, 2006). Se ve pues que la región sudamericana daba cuenta de la liberación al ambiente de entre 50 y 150 toneladas de mercurio por año. Los autores no disponen de datos más recientes.

El acápite del Capítulo 1 es una cita de Dorothy Parker, poeta y escritora norteamericana (1893-1967). Ilustran a la misma dos imágenes, la primera en línea con la poesía de la cita; la segunda, en contraste, es la imagen de un minero artesanal manipulando mercurio sin precauciones adecuadas (tomado de Fernández 2008).

Las baterías de mercurio

En la ecuación (1) se indicó que el potencial redox del ion Hg^{2+} disuelto en agua es de +0,854 V. El potencial para la cupla $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$ es -0,768 V. En consonancia, el óxido de mercurio es un buen material para cátodos de baterías. La batería de óxido de mercurio con ánodo de cinc entrega un voltaje de 1,35 V:



El cátodo contiene también grafito, que embebe las gotitas de mercurio formadas en la descarga.

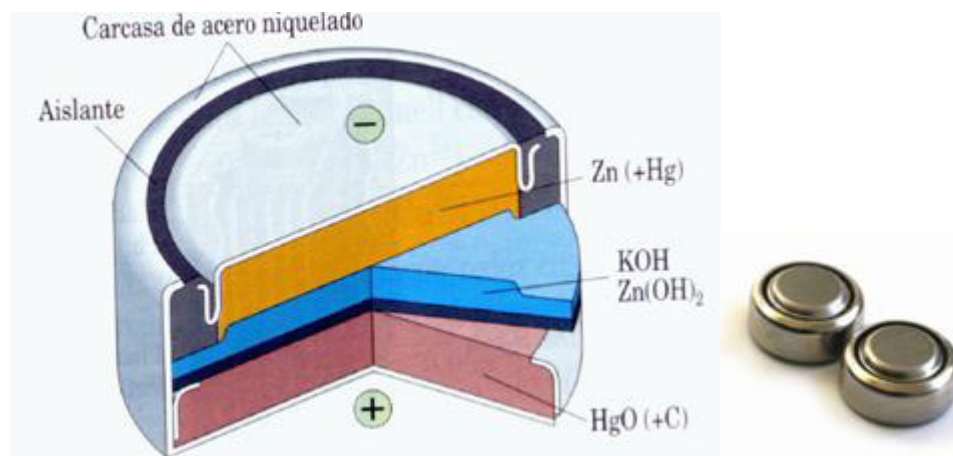


Figura 28. A la izquierda, esquema de una pila de mercurio. Abajo, pilas de ese tipo. <http://www.uclm.es/profesorado/afantinolo/QAVANZADA/Isabel%20Higueras/OXIDO%20DE%20MERCURIO.htm>

Las baterías de óxido de mercurio se comercializaron a partir de 1942, y su uso se popularizó después para alimentar audífonos, relojes, marcapasos, cámaras fotográficas y calculadoras porque combinaban larga vida con voltaje muy constante. A fines del siglo XX comenzaron a establecerse restricciones a su uso, buscando limitar la descarga de mercurio al ambiente. Es así que la Unión Europea emitió la primera prohibición en 1991, y en EE.UU. un acta del Congreso de 1996 restringió severamente su uso. Es más, existe una serie de otras baterías de tipo *botón*, en particular las de cinc/aire, alcalinas y de óxido de plata, que incorporan pequeñas cantidades de mercurio para capturar el hidrógeno que se genera en la operación de la pila y evitar que aumente la presión y puedan estallar. Sony ofrece desde 2004 pilas de óxido de plata libres de mercurio, con tecnología que evita la formación de hidrógeno gaseoso. La Figura 29 muestra las características del sistema (tomada de <http://www.sony-latin.com/corporate/SOLA/eco/catalogo/baterias.html>).



Figura 29. El uso de mercurio en pilas tipo botón, y su reemplazo.

En Argentina, en la actualidad, la ley Ley 26184 (2006) limita el contenido de mercurio en las pilas secas o alcalinas (pilas comunes, cilíndricas) a no más de 0,0005% en peso. Las pilas alcalinas de baja calidad pueden contener mucho más mercurio.

Los organomercuriales como fungicidas y preservantes

La merbromina, comercializada bajo varios nombres (el más conocido es mercurocromo), se ha usado como antiséptico tópico. Fue especialmente popular en España en la formulación conocida como *mercromina* (solución al 2% de merbromina con povidona) hasta que se desarrollaran antisépticos libres de mercurio. El mismo uso se da al tiomersal, o timerosal, cuyo nombre comercial más conocido es merthiolate. Este último ha encontrado además usos como fungicida y preservante de vacunas. Es frecuente que las vacunas lo contengan (recientemente se ha comenzado a comercializar un *merthiolate incoloro*, que no contiene ningún compuesto organomercurial). El nitromersol también se usa como antiséptico y desinfectante, lo mismo que el borato de fenilmercurio. Estos compuestos se muestran en la Figura 30.

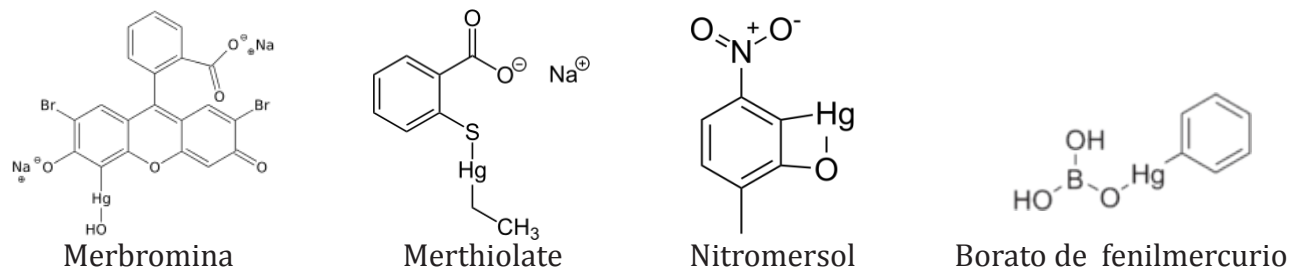


Figura 30. Antisépticos y desinfectantes organomercuriales.

El mercurocromo y el merthiolate identifican culturalmente una etapa de la segunda mitad del siglo XX, a punto tal que en España se habla de la Generación mercromina para identificar a un grupo de realizadores cinematográficos nacidos en la década de 1960, y una frase típica de la infancia para repeler agresiones en Argentina era *A palabras cortantes, oídos de merthiolate*.



Figura 31. Promoción de mercromina y de merthiolate, especialmente dirigidos a su uso para chicos como desinfectante tópico.

La dicianodiamina de etilmercurio es el componente activo de un fungicida, como lo es también el fosfato diácido de etilmercurio. Este último contiene el catión etilmercurio ya descrito (ver Figura 5) unido al anión dihidrógenofosfato, H_2PO_4^- , y es el componente activo del granosan M, tristemente célebre como responsable de la intoxicación masiva en Iraq (ver abajo).

El acetato de fenilmercurio (similar al borato mostrado en la figura) se usó como preservante de pinturas al látex, para prolongar su vida útil. Este uso derivó en casos documentados de acrodinia por exposición a los vapores de pintura fresca en interiores (Agocs y col., 1990).

Los compuestos de mercurio como catalizadores

La industria petroquímica usó durante el siglo XX a los compuestos de mercurio para catalizar reacciones químicas involucradas en los procesos de síntesis de diversos materiales.

Se usó el sulfato de mercurio, HgSO_4 para facilitar (acelerar) la producción de acetaldehído a partir de acetileno y agua. El acetaldehído se usa en la fabricación de plásticos y resinas. La reacción catalizada es:



El verdadero catalizador es un compuesto que tiene uniones Hg-C y que se forma por reacción del sulfato de mercurio con el acetileno. La Figura 32 muestra la estructura del catalizador. Este proceso industrial fue el responsable de la contaminación de la bahía de Minamata, descrita más abajo.

Otro proceso similar es la hidratación de dobles enlaces C=C de olefinas, para producir alcoholes. Esta reacción se conoce como de *oximercuración*, y es facilitada por el acetato de mercurio. No es una verdadera catálisis, ya que para completar el proceso, es necesario reducir el mercurio(II) a Hg⁰ por acción de borohidruro de sodio.

Los carboxilatos de mercurio son eficientes catalizadores de la producción de elastómeros de poliuretanos. Por la toxicidad del mercurio, se han desarrollado procesos basados en otros catalizadores, por ejemplo basados en bismuto.

Los termómetros y barómetros, los interruptores y las lámparas de mercurio

Todavía hoy es frecuente expresar la presión atmosférica (y la presión en general) en *torr*, o *milímetros de mercurio*. El uso proviene del barómetro de Torricelli, instrumento que desarrolló este destacado personaje italiano en 1643. La idea es simple: Se llena un tubo de vidrio largo con mercurio, y se lo coloca verticalmente, con la boca hacia abajo inserta en una cubeta con mercurio (Figura 33). En esta última el mercurio experimenta la presión atmosférica, que se equilibra, en la rama cerrada, con una columna más alta de mercurio. La diferencia de altura entre las dos ramas mide la presión atmosférica. En condiciones normales, esta resulta ser 760 mm. Las ventajas de usar mercurio, muy denso, son evidentes. Si se quisiera usar agua, por ejemplo, la altura de la columna equivalente a 760 torr sería 13,6 veces más alta: 10,3 metros.

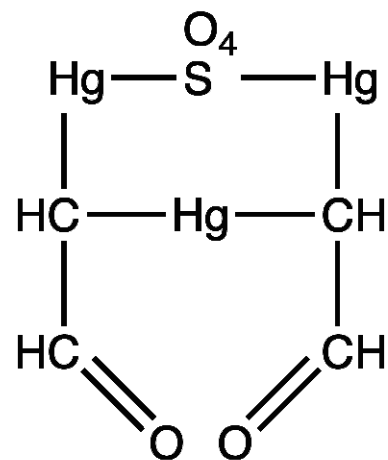


Figura 32.
Catalizador que se forma en la reacción de hidratación del acetileno

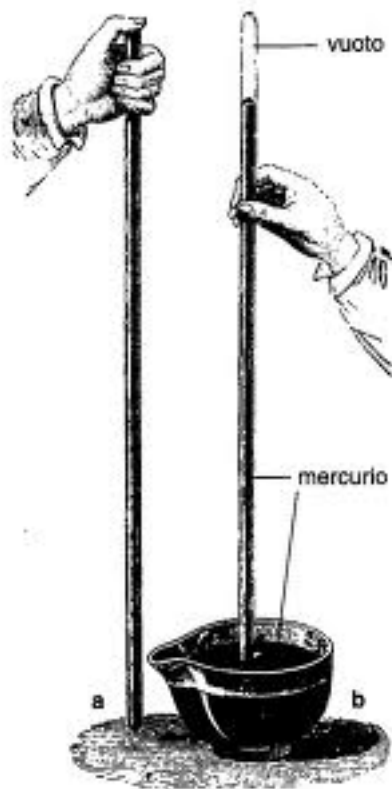


Figura 33. El manómetro de Torricelli

Para medir la presión arterial se usaron por mucho tiempo los *esfigmomanómetros de mercurio*. A raíz de las restricciones al uso de mercurio, en la actualidad estos aparatos están cayendo en desuso, en favor de los que usan un dial a aguja movida por un resorte, o de los digitales. Se sigue usando como unidad de medida, para expresar las presiones sistólica y diastólica, el milímetro de mercurio; 110/70 es un valor normal. Estas presiones son en realidad sobrepresiones, en exceso por sobre la presión externa (atmosférica).

También están cayendo en desuso² los termómetros de mercurio. En estos, se aprovecha el aumento del volumen del mercurio cuando aumenta la temperatura. El coeficiente de expansión térmica lineal del mercurio es 0,006% por grado de aumento de la temperatura. Ese número significa que una columna de 100 metros de mercurio se expande 6 milímetros por cada grado de temperatura. Para poder medir cambios de décimas de grado con precisión se usa un bulbo que contiene el grueso del mercurio, unido a un tubo capilar, único lugar a lo largo del cual se puede expandir. La cantidad de mercurio en el bulbo, si estuviera toda en el capilar, tendría una longitud del orden de 1000 metros. Otra ventaja del mercurio es su alta conductividad térmica, típica de un metal, que le permite alcanzar rápidamente la temperatura que se desea medir. El

² Se supone que es así, pero en marzo de 2013 al buscar en Buenos Aires un termómetro en una farmacia de una gran cadena la oferta más importante era de termómetros de mercurio.

termómetro de mercurio, en su forma actual, fue desarrollado por Daniel Fahrenheit a comienzos del siglo XVIII. Se trata del mismo Fahrenheit que propuso la escala de temperatura que lleva su nombre, usada especialmente en EE.UU. En los termómetros clínicos más modernos se usa alcohol u otro líquido orgánico, coloreados adecuadamente para poder visualizar mejor la columna.

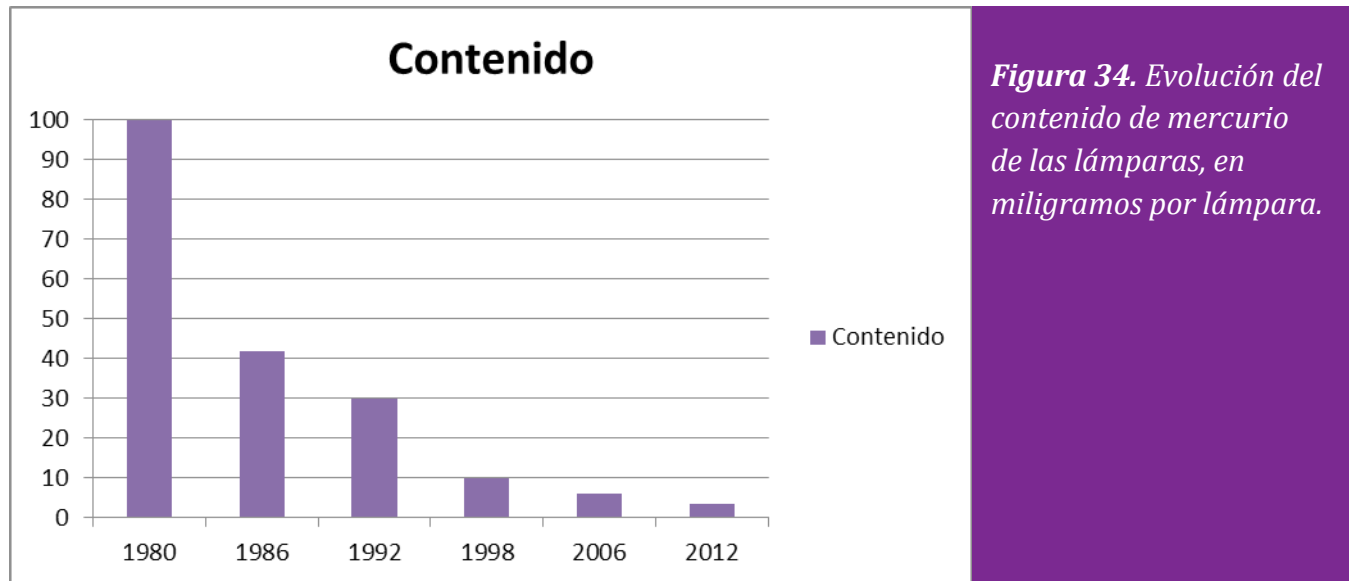
Las lámparas de mercurio aprovechan la propiedad de los átomos de mercurio de emitir luz

ultravioleta cuando son excitados por absorción de energía. En los tubos fluorescente y en las lámparas fluorescentes compactas, los átomos de mercurio se excitan por electrones que se mueven entre los dos electrodos. En las lámparas de vapor de mercurio de alta presión, la excitación la provee un arco eléctrico dentro de un tubo de cuarzo. Como se describe en el Cuadro 10, los átomos aislados que han tomado energía para excitar sus electrones, al desexcitarse emiten luz ultravioleta y visible de longitudes de onda muy características. La radiación ultravioleta no es adecuada para la iluminación, y las lámparas de iluminación y tubos fluorescentes la convierten en luz visible usando un *fósforo* que recubre por dentro la cubierta exterior del artefacto. Este fósforo absorbe la luz ultravioleta y emite luz de mayor longitud de onda. En cambio, en las lámparas germicidas, se usa la radiación ultravioleta emitida por el vapor de mercurio para desinfectar. El uso más notable de la desinfección de agua para consumo humano, por irradiación con lámparas de mercurio está en la Facilidad Catskill/Delaware para alimentar la ciudad de Nueva York (ver Cuadro 11).

Las lámparas fluorescentes compactas (LFC) se han establecido como una alternativa a las lámparas incandescentes, ya que para lograr lograr la misma iluminación consumen entre la cuarta y la quinta parte de energía. Por eso en Argentina desde fines de 2011 se han retirado del mercado las lámparas convencionales (incandescentes, con filamento de tungsteno). Se ha planteado alguna inquietud sobre el problema de la posible dispersión del mercurio proveniente de las lámparas desechadas o rotas. Sin embargo, se ha realizado un estudio completo de ciclo de vida que demuestra ventajas en la sustitución de lámparas incandescentes por lámparas de mercurio compactas (Brugnoni e Iribarne, 2006). Este tipo de análisis demuestra que la cantidad de mercurio liberada al ambiente está definida por la cantidad de energía generada, a menos que ésta sea de origen hídrico o nuclear: la quema del combustible genera más emisiones de mercurio que la disposición de la lámpara. En la actualidad las LFC usan muy poco mercurio por lámpara, del orden de 5 mg, y este valor debe disminuir aun más, a 2,5 mg, por lo menos según las directivas de la Unión Europea; es más algunas firmas ofrecen LFC que contienen 1,7 mg. Esta masa es mucho menor que la de un tubo fluorescente, que contiene del orden de 50 mg, y que la de un termómetro, que puede contener 500 mg o más. Para fabricar 1.000.000 de LFC se necesita del orden de 5 kg, y la rotura de una LFC en el hogar implica un riesgo muy bajo, ya que en una habitación de 3mx3m de altura típica, si se volatiliza todo el mercurio (cosa que no

ocurre) se genera una presión de vapor de mercurio de 0,00002 mm Hg.

La posibilidad de remplazo de las lámparas incandescentes por LFC estuvo asociada con varios factores tecnológicos y económicos: el desarrollo de balastos eficientes y que se pueden incorporar a la lámpara, la disminución de la cantidad de mercurio requerida, la posibilidad de darle “color” adecuado a la luz emitida usando fósforos adecuados, el precio de la electricidad; probablemente la competencia por el mercado de lámparas incandescentes debida a la aparición de productos de origen chino también fogueó la innovación en las grandes firmas occidentales. La Figura 34 muestra cómo evolucionó el contenido de mercurio de las lámparas de mercurio. Dado que cada marca tiene un contenido distinto, los valores indicados son aproximados.



La próxima etapa tecnológica será probablemente la sustitución de las LFC por lámparas de LED (*Light Emitting Diode*), cuando éstas se vuelvan más competitivas desde el punto de vista económico.

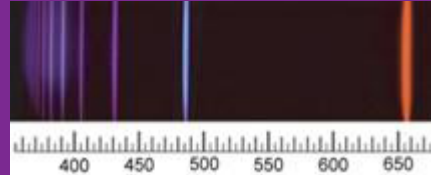
Los espectros de emisión atómicos

Cuando se entrega energía a átomos gaseosos, los mismos son capaces de absorberla para excitar sus electrones. Cuando éstos se desexcitan, emiten luz de frecuencias muy características. El conjunto de frecuencias que emite un dado átomo es su espectro de emisión atómica, compuesto por una serie de líneas propias de cada elemento. La Figura A siguiente muestra el espectro de emisión del átomo de hidrógeno, que jugó un papel fundamental en el desarrollo de la moderna teoría atómica, a comienzos del siglo XX.

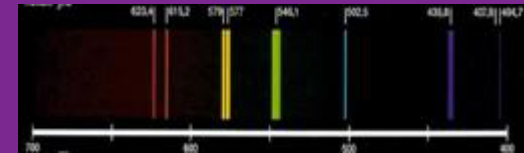
El mercurio, por su parte, emite en tres frecuencias del ultravioleta, 184,5; 253,7 y 366 nanómetros. También emite en el visible y en el infrarrojo, como se muestra en la Figura B. La escala horizontal indica la longitud de onda en nanómetros, y la escala vertical es la intensidad relativa.

Las líneas de 435,8 nm (azul) y 546,5 nm (verde) son las más intensas del visible, y le dan un color característico a la emisión de luz del mercurio.

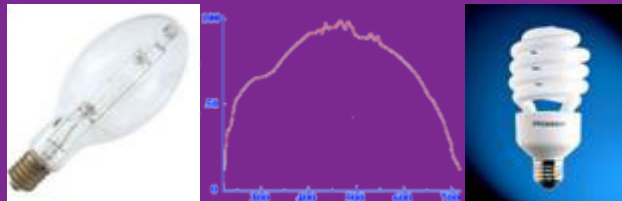
En las lámparas de vapor de mercurio tiene lugar el fenómeno de ensanchamiento de las líneas de emisión, que es más grande cuanto mayor es la presión del vapor. Es por eso que las lámparas de baja presión emiten esencialmente líneas, mientras que las de más alta presión emiten un espectro continuo. La Figura de abajo muestra una lámpara de mercurio de alta presión y su espectro de emisión. Derivadas de las lámparas de alta presión de mercurio son las lámparas de halogenuros metálicos, que tienen las mismas características, pero además contienen bromuro o yoduro de sodio. Con ello se logra mejorar la calidad de la luz emitida.



A: Espectro de emisión del hidrógeno. La escala marca las longitudes de onda, y corre en sentido opuesto que en la figura siguiente.



B: Espectro de emisión del mercurio en la región visible (no se muestran las líneas del ultravioleta).



A la izquierda, lámpara de vapor de mercurio de alta presión y su espectro de emisión (al medio). A la derecha, lámpara fluorescente compacta

CUADRO 11

Desinfección fotoquímica con lámparas de mercurio: La facilidad Catskill/Delaware de desinfección ultravioleta para la ciudad de Nueva York (adaptado de Paulino y col., 2010).

La radiación UV es capaz de matar las células bacterianas (Paulino y col., 2010) y es una herramienta conceptualmente útil para la desinfección de aguas. Sin embargo, desinfectar agua para consumo humano usando radiación UV requiere comprender y resolver una serie de temas de biología y de ingeniería. Entre los primeros, cabe mencionar que la viabilidad de usar esta técnica en gran escala se validó recién cuando pudo demostrarse que el *Cryptosporidium* no era inmune a la radiación. Entre los temas de ingeniería, no es menor la necesidad de demostrar que la dosis de irradiación recibida por todos los elementos de volumen del agua que circula alrededor de la lámpara es adecuada para lograr la desinfección.

La ciudad de Nueva York ha encarado la construcción de una facilidad muy grande para desinfectar el agua por radiación ultravioleta provista por 10.000 lámparas de mercurio de baja presión, similares a los tubos fluorescentes comunes, pero contruidos en cuarzo y sin el recubrimiento del fósforo, para permitir la emisión de radiación UV. La escala del proyecto supera en un orden de magnitud todos los ejemplos previos. En operación plena, la *Catskill and Delaware Ultraviolet Light Disinfection Facility de Mount Pleasant, N.Y.*, puede tratar 8.000 millones de litros de agua de las potabilizadoras de Catskill y Delaware, que proveen más del 90% del agua potable de la ciudad de Nueva York. El costo estimado de la planta es 2.000 millones de dólares estadounidenses. En operación, se prevé que el mantenimiento de rutina requerirá el reemplazo de unas 14 lámparas por día, tasa que se calcula suponiendo una vida útil de cada lámpara de dos años. Cada lámpara contiene unos 150 mg de mercurio, lo que arroja un inventario total de 1,5 kg en las lámparas en operación, y se descartarán con las lámparas usadas alrededor de 2 gramos de mercurio por día. El informe de impacto ambiental analiza en detalle las posibles consecuencias de rotura de lámparas. Fue inaugurada el 8 de octubre de 2013. Ver: <http://www.nyc.gov/html/dep/pdf/catdel/4-13hazmat.pdf>.



Vista de la facilidad de desinfección UV de Catskill/Delaware

CUADRO 12

Recomendaciones en caso de rotura de lámparas o termómetros de mercurio

Ante la rotura de una lámpara, desalojar el local, y airearlo por 5-10 minutos. Para la limpieza, no usar aspiradora, que puede diseminar los vapores de mercurio. Recoger el grueso del vidrio y polvo con cartón, y completar la recolección con cinta adhesiva. Colocar todo el material usado en la limpieza en un contenedor sellado, ubicarlo en un cesto de residuos al aire libre. Para la disposición final, cumplir con la reglamentación vigente en la localidad. *Adaptado de <http://www2.epa.gov/cfl/cleaning-broken-cfl>*

Existen también instrucciones sobre cómo proceder en caso de rotura de termómetros, que son esencialmente análogas a las anteriores, aunque en este caso las cantidades de mercurio líquido son mayores y pueden ser recogidas en caso favorables. Ver por ejemplo

http://www.hpa.org.uk/webw/HPAweb&HPAwebStandard/HPAweb_C/1195733821650?p=1158313435037

También se usan todavía interruptores de mercurio, que contienen mercurio en una ampollita. Este mercurio al moverse, cierra o abre el circuito eléctrico. Estos interruptores se usan o se han usado para máquinas expendedoras, sensores de movimiento, termostatos, etc.

Los usos en Odontología

Como material de relleno, después de la remoción de porciones afectadas por las caries, se usó mucho una amalgama que contiene 50% de mercurio, y cantidades variables de otros metales, como plata, cobre, etc. Son las populares *emplomaduras* (argentinismo). La alternativa actual a las amalgamas son los compósitos de resinas. Estos son estéticamente más agradables, pero de durabilidad más limitada. También existe la posibilidad de rellenar el grueso de la cavidad con amalgama, para finalizar con un recubrimiento de resina.

Al margen de los factores estéticos y de eficiencia, la posibilidad de intoxicaciones con mercurio en la actualidad han inclinado la balanza en muchos países en contra de las amalgamas dentales. En las primeras horas de colocada la *emplomadura*, se libera cierta cantidad de mercurio; la liberación continúa, pero de forma muy limitada, a lo largo de toda su existencia. Es anecdótico recordar que en el siglo XIX las posturas encontradas de dos sectores de los odontólogos de EE.UU. con respecto a la seguridad en el uso de las amalgamas desembocó en la creación de dos organizaciones profesionales con opiniones exactamente opuestas: la *American Society of Dental Surgeons* (opuesta al uso de amalgamas), y la *American Dental Association* (que defendió su uso). El uso de amalgamas por los odontólogos constituye un riesgo ocupacional reconocido.

Se podrá advertir en la Figura 24 una pequeña contribución de la cremación a las emisiones antrópicas de mercurio. Ese mercurio viene, precisamente, de las *emplomaduras*.

Usos del mercurio en Medicina

En su libro *Enfermedades de los Mineros* (1533-1534) Paracelso describe los efectos tóxicos del mercurio en las minas. Sin embargo, es difícil deducir cómo interpretaba Paracelso este fenómeno, ya que el “mercurio” del cual habla podía ser muchas cosas distintas (ver Capítulo 2, recuadro sobre Alquimia). Paracelso rechazó la teoría de Galeno e Hipócrates de que las enfermedades eran fruto del desbalance de los *humores* que componían el cuerpo, y sugirió que las mismas eran producto del ataque de agentes externos. Para su tratamiento indicaba el uso de sustancias afines; así fue que se le atribuye haber usado mercurio metálico para tratar la sífilis (Pagel, 1982).

El tratamiento de la sífilis recurrió, hasta principios del siglo XX, a diversas sustancias mercuriales: calomel, ungüentos y diversos preparados, como la *pilula hydrargyri* o *píldora azul* (y otras variantes como jarabes) que contenía un tercio de mercurio, o de calomel en un vehículo de miel y otras sustancias. Se administraba no solo para la sífilis sino también para el estreñimiento, y se dice que Abraham Lincoln las consumía.

Estados Unidos, desde sus comienzos a fines del siglo XVIII y durante el siglo XIX registra diversos usos medicinales del mercurio, en especial del calomel. Durante la epidemia de fiebre amarilla en Filadelfia en 1793, Benjamin Rush advocó el uso de dosis elevadas de calomel como complemento de sangrías de grandes volúmenes. Rush era uno de los *Padres Fundadores*, signatario de la Declaración de Independencia de EE.UU. Sus métodos drásticos durante la epidemia aparentemente causaron más daño que beneficios, al punto que su reputación como médico se dañó irremediablemente. Un satirista (William Cobbett) escribió en la época (a la izquierda una traducción libre) (North, 2000):

El Dr. Rush, con ese peculiar estilo enfático que lo caracteriza, llama al mercurio el Sansón de la medicina. En sus manos y las de sus partidarios, [el mercurio] sin duda puede ser comparado con justicia con Sansón: porque yo verdaderamente creo que ellos han matado más Americanos con él que los Filisteos que pudo matar Sansón. El Israelita mató sus miles, pero los Rusheítas han matado sus decenas de miles.

Dr. Rush in that emphatical style which is peculiar to himself calls mercury the Samson of medicine. In his hands and those of his partisans it may indeed be justly compared to Samson: for I verily believe they have slain more Americans with it than ever Samson slew of the Philistines. The Israelite slew his thousands, but the Rushites have slain their tens of thousands

Los síntomas sicóticos del envenenamiento con mercurio se describieron en el siglo XVIII, precisamente a raíz de las consecuencias del uso de ungüentos de mercurio para tratar la sífilis. En Waldron 1983 encontré la frase:

A una noche con Venus le sigue una vida con Mercurio

Alguna amiga después le dijo a uno de los autores que la frase es moneda corriente en el ambiente médico. También encontramos un dicho aparentemente popular en EE.UU. a mediados del siglo XIX:

*The doctor comes with free good will, but ne'er forgets his calomel
(el doctor viene con libre buena voluntad, pero nunca olvida su calomel)*

Tal vez el caso más resonante del mal uso del calomel es el Niccolò Paganini, músico italiano especialmente recordado como eximio violinista. Hacia 1820 su salud se deterioró: sufría de ataques de tos, con debilidad y trastornos digestivos. Le recetaron calomel, y su abuso hizo empeorar los

síntomas. Le diagnosticaron sífilis, y siguió el tratamiento con calomel, pero su calvario estaba sólo comenzando. Le extirparon los dientes por una infección mandibular; la operación le desfiguró el rostro. También aumentaban sus problemas neurológicos, con temblores que le impedían tocar el violín. Algún médico rastreó estos síntomas al mercurio, pero Paganini lo desoyó y siguió ingiriendo calomel. Su personalidad se deterioró, y una disfonía derivó en mudez. Cuando murió, en 1840, terminó un calvario de casi veinte años. Es difícil asegurar qué parte de su deterioro se debió al calomel, pero no quedan dudas que el mercurio no tuvo efectos beneficiosos.

Durante la primera mitad del siglo XX se hizo popular el uso de polvos con calomel para las encías de los infantes durante la dentición. Esta práctica causó muchos casos de *acrodinia infantil*, una dolencia con múltiples síntomas, en particular dolores en las extremidades. Según Bjørklund (Bjørklund, 1995) la dolencia causó 585 muertes en Inglaterra entre 1939 y 1948; Dathan y Harvey (Dathan y Harvey, 1965) informaron la caída brusca de la mortalidad en la década de 1950: de 57 en 1950 a 7 en 1955 y a cero en 1961.

En los siglos XVIII y XIX se advocó también el uso del sulfato básico de mercurio, $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{SO}_4$ (*subsulfato de mercurio*, *turpeth mineral*, *hydrargyrus vitriolatus*) como emético potente (Darwin, 1796; Hubbard, 1846).

Al día de hoy se sigue usando el óxido amarillo de mercurio para preparar un ungüento oftálmico que es desinfectante. Azkenazi y col. (1991) lo proponen como una buena opción para tratar la *Phthiriasis palpebrarum*, que es una forma de pediculosis en pestañas con piojos púbicos (*ladilla*, *Phthirus pubis*).

Más importante fue el uso del acetato de fenilmercurio como agente bacteriostático en el lavado de pañales de tela (ver más abajo, Cuadro 13).

Un uso más aceptado, aunque aún controvertido, es el del timerosal como preservante de vacunas. En 1916, en Carolina del Sur, EE.UU., la contaminación bacteriana (con *Staphylococcus aureus*) de la vacuna antitifoidea en uso produjo la muerte de niños; años más tarde, en Bundaberg, Australia, murieron doce niños que recibieron la antitoxina diftérica, también a causa de la contaminación

con *S. aureus*. De allí surgió la necesidad de usar algún preservante para las vacunas almacenadas en frascos multidosis (Giglio y col., 2005). El timerosal comenzó a usarse en estos frascos en 1930, y la experiencia de su uso demostró no solo la preservación contra la contaminación bacteriana, sino también un efecto potenciador de la vacuna. En EE.UU. en la actualidad no se usa, por las reservas sobre los efectos tóxicos del mercurio, pero ello lleva a la necesidad de usar frascos de dosis únicas, apreciablemente más caros. La OMS acepta su uso en países que deban seguir usando los frascos multidosis. En nuestro país, el cumplimiento del Calendario Nacional de Vacunación puede llevar a superar los límites de ingesta de mercurio en infantes (Giglio y col., 2005), por lo que el tema sigue siendo motivo de discusión. Las vacunas que usan timerosal en Argentina son las anti-hepatitis B, algunas contra difteria, pertusis y tétanos (DTPa, DTP), y algunas anti-H. influenzae tipo b. El contenido de timerosal está entre 12 y 25 µg por dosis. La Comisión Nacional de Seguridad en Vacunas y de la Comisión Nacional de Inmunizaciones (ProNaCEI 2014) recomienda continuar con el uso de vacunas que contienen timerosal, siguiendo los esquemas actuales de vacunación, continuar los esquemas de vacunación en embarazadas, con todas las vacunas disponibles aun cuando contengan trazas de etilmercurio, por el perfil de seguridad demostrado y la experiencia de décadas de uso de vacunas que lo contienen y contraindicar el uso de vacunas con timerosal si se registró un episodio previo de anafilaxia atribuida al timerosal.

Es interesante que, ante la demanda de timerosal en países africanos y otros y las restricciones para su fabricación en muchos países centrales, una pequeña empresa marplatense se constituyó en un importante productor mundial de esta sustancia.

Finalmente, cabe mencionar que se ha usado calomel y otros compuestos de mercurio como ingredientes de cosméticos, en particular cremas blanqueadoras del cutis, remoción de pecas y tratamiento del acné. Según el *California Department of Public Health* este tipo de cosméticos, importados ilegalmente en EE.UU. fue responsable de casos documentados de nerviosismo e irritabilidad, dificultades para concentrarse, dolor de cabeza, temblores, pérdida de memoria, depresión, insomnio, pérdida de peso y fatiga (*California Department of Public Health*, 2010). Los autores no poseen información sobre la posible oferta de este tipo de cremas en la Argentina.

CAPÍTULO 5

TOXICOLOGÍA DEL MERCURIO



Una película, un registro discográfico y un libro que hacen alusión, no necesariamente correcta, a la acción tóxica del mercurio. El filme *Mercury Undercover* producido por Elizabeth Hong y Daniel Montoya es una denuncia que recoge el punto de vista de que las amalgamas dentales son un negocio sucio. La letra de la canción de Graham Parker and The Rumour dice “Tengo envenenamiento por mercurio/ Es fatal y no mejora/ Tengo envenenamiento por mercurio/ El secreto mejor guardado de occidente”. Sin embargo, la letra hace alusión a las cuitas del autor con la compañía grabadora Mercury Records. El Sombrero Loco, personaje de Alicia en el País de las Maravillas, se multiplicó en comics, series televisivas y filmes de Batman



INTOXICACIONES MASIVAS CON MERCURIO

Tanto el mercurio inorgánico como los compuestos organomercuriales han sido responsables de casos bien documentados de intoxicaciones y envenenamientos. Los efectos toxicológicos del mercurio inorgánico son especialmente importantes en el contexto de la minería artesanal del oro, en Sudamérica, África y Asia. Este tema ya ha sido descrito antes.

Los sombrereros locos

Durante mucho tiempo se usó nitrato mercúrico para tratar la piel utilizada para hacer el fieltro en la confección de sombreros, y por eso un gremio especialmente afectado por la toxicidad del mercurio fue el de los sombrereros (ver Figura 35).



Figura 35. *A la izquierda, secadero de pieles de conejo para una fábrica de fieltro para sombreros en Nueva York; a la derecha, cepillado con nitrato de mercurio de las pieles (U.S. Public Health Service, 1937).*

De allí proviene la expresión “*as mad as a hatter*” (*loco como un sombrerero*). Lewis Carroll incluyó en *Alicia en el País de las Maravillas*, y en *A través del Espejo*, un personaje llamado *Hatter* en el primero y *Hatta* en el segundo, que en muchas adaptaciones posteriores devino *Mad Hatter* (Sombrerero Loco). El mismo origen tiene el nombre del personaje *Mad Hatter* del comic *Batman*. Sin embargo, se

ha dicho (Waldron, 1983) que atribuir la locura de *Hatter* de Carroll al envenenamiento con mercurio ilustra la *falacia de Bellman*, otro personaje creado por Lewis Carroll que dice: *Lo que yo digo tres veces es cierto*.

La serie de cómic *Batman* tomó el personaje, y muchos de los elementos de *Alicia en el País de las Maravillas*.



Imagen de la Tea Party de Alicia en el País de las Maravillas.



Johnny Depp como el Sombrero Loco en la versión fílmica de Alicia en el País de las Maravillas (Tim Burton, 2010).



El Sombrero Loco en el cómic Batman.

Figura 36. Imágenes de Hatter (Alicia en el País de las Maravillas) y de Mad Hatter (Batman).

Intoxicación con fungicidas órganomercuriales en Iraq

Los casos de impacto sobre la población general vinculados con productos organomercuriales se relacionan ya sea con el uso de compuestos organomercuriales como fungicidas, aplicados a alimentos consumidos por el hombre, o al consumo de pescado proveniente de aguas con contenidos elevados de mercurio. En esta sección describiremos el ejemplo más extremo de intoxicación del primer tipo, y en la próxima el del segundo tipo.

En la década de 1950 se registró en Iraq un brote de envenenamiento por consumo de pan preparado con semillas de trigo tratadas con el fungicida p-toluensulfanilamida de etilmercurio, con síntomas

similares a los de intoxicación con metilmercurio: signos neurológicos y daño renal. Se registraron varias fatalidades (Clarkson y Magos, 2006; Jalili y Abbasi, 1961). Este episodio resultó un anticipo de un caso mucho más grave que sucedió a principios de 1970, y que resultó en cerca de 500 muertes (Bakir y col., 1973).

Con la idea de usarlos para la siembra, en 1971 Iraq importó granos (trigo y cebada) que habían sido tratados con fungicidas organomercuriales. El trigo contenía, según mostraron análisis posteriores, metilmercurio, trazas de etilmercurio y algo de mercurio inorgánico. El fungicida de la cebada era una mezcla compleja que contenía metoxifenilmercurio, fenilmercurio y mercurio inorgánico, junto con trazas de metil- y etil-mercurio. Aun cuando los granos estaban coloreados para identificar la presencia del fungicida, mucha gente destinó el trigo directamente a la producción de pan. Análisis posteriores demostraron que el pan contenía entre 5 y 10 mg de metilmercurio por kilogramo. La cebada se usó para alimentar animales (Skerfvingi y Copplestone, 1976).

Los intentos gubernamentales para retirar los granos de circulación fueron muy ineficaces, recuperándose sólo un 7% del total. Más de 6.000 personas se registraron para su atención en hospitales; el número de afectados fue seguramente mayor. Se registraron 452 muertes hospitalarias, a las que seguramente hay que sumar un número indeterminado de otras muertes (Skerfvingi y Copplestone, 1976).

Como ocurre frecuentemente, no faltó quien quisiera ver en esta tragedia un acto volitivo de Saddam Hussein, destinado a producir un genocidio en la población kurda. Dice Jane M. Hightower en su libro *Diagnosis: MERCURY. Money, politics & poison* (Island Press, 2009):

*Could there also have been a motive of Saddam's for "purging" the enemy at that particular time?
(¿Pudo haber habido también un motivo para que Saddam "purgara" al enemigo en ese momento particular?)*

La autora es una médica del área de San Francisco (California, EE.UU.) que se interesó por el problema de la intoxicación por mercurio como consecuencia del consumo de pescado. El libro apareció el mismo año que Barak Obama remplazaba a George W. Bush como Presidente de EE.UU. y bastante

antes del final formal de la Guerra de Irak. Sobre ésta, un año después, en 2010, se darían a conocer los Registros de la Guerra de Iraq de Wikileaks, donde se señala que dicha guerra resultó en 109.000 muertes en Iraq. Sin duda, *Money, politics & poison*.

CUADRO 13

Los pañales de tela, las pañaleras y el acetato de fenilmercurio

En estos días, los pañales de tela han caído en desuso. La transición a los pañales descartables ocurrió en nuestro país alrededor de las décadas de 1970-1980. En los últimos años del uso de pañales de tela era frecuente contratar los servicios de una empresa que retiraba los pañales sucios, los lavaba, los desinfectaba, y los devolvía al domicilio del cliente. El desinfectante usado era el acetato de fenilmercurio, que ayudaba a prevenir la urticaria producida por el amoníaco de la orina.

En la ciudad de Buenos Aires, durante 1980, hubo una epidemia de casos de dermatitis en infantes.

A partir de 1980, en la Argentina, se atendieron 4230 pacientes en el Centro de Intoxicaciones del Hospital de Niños "Ricardo Gutiérrez", expuestos al acetato de fenilmercurio por vía percutánea. Eran lactantes, cuyas madres utilizaban pañales de tela procesados con este derivado mercurial en lavanderías para lograr un efecto bacteriostático (Giglio y col., 2005). De esta manera, se buscaba prevenir la dermatitis del pañal, secundaria a la transformación de la urea urinaria en amoníaco, producida por las bacterias de la materia fecal. Se estudió a 1507 durante seis meses (entre el 25/11/80 y el 31/05/81), ya que 2723 niños sólo concurren a una única consulta. Se detectaron 2 niños con acrodinia, casos índice, y los pacientes restantes sufrían sintomatología diversa, como sudoración, irritabilidad, alteraciones gastrointestinales, insomnio, manos y pies rosados, anorexia, poliuria, detención de peso, hipotonía, fotofobia, etc. No se encontró una relación directa entre el número de pañales utilizados diariamente y el contenido de mercurio en orina. Los síntomas comenzaron a expresarse entre 3 y 4 meses posteriores a la exposición inicial al organomercurial. La expresión de la actividad enzimática gamma-glutamyl transpeptidasa (enzima presente en la membrana de las células tubulares renales) resultó ser un buen indicador de los efectos preclínicos, al incrementarse en relación directa con el mercurio presente en la orina (Giménez y col., 1981).

Este episodio sin duda aceleró la transición a los pañales descartables.

No debe disociarse estos cambios de la situación socioeconómica de esos tiempos, los del Rodrigazo, los de el que apueste al dólar pierde del Ministro Sigaut, en fin los de la política económica de Martínez de Hoz. Como anécdota personal, el tema tocó de cerca a uno de los autores, porque en 1976 nacieron sus hijos cuatrillizos, y la compra de pañales descartables le hubiera consumido todo el sueldo de Profesor Adjunto Dedicación Exclusiva. "Por suerte", el dinero tampoco alcanzaba para pagar los servicios de una pañalera, y el lavado era un operativo doméstico que mejor no recordar.

La enfermedad de Minamata (adaptado de Blesa 2010)

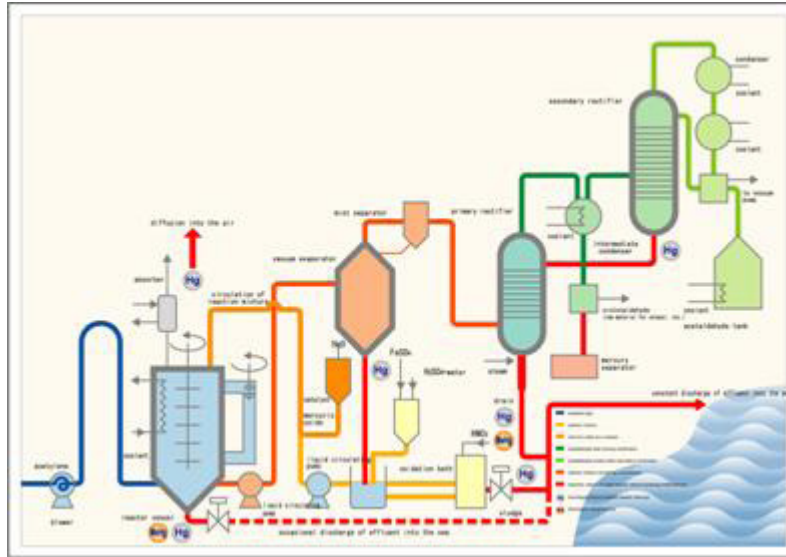
La enfermedad de Minamata es una encefalopatía y neuropatía periférica causada por la ingesta diaria de pescados y mariscos contaminados con metilmercurio. Los peces, camarones, cangrejos y mariscos en general incorporan el metilmercurio a través de las agallas y del tracto gastrointestinal. El brote de la enfermedad de Minamata ocurrió en el área costera del mar de Yatsushiro, especialmente en la bahía de Minamata, en la Prefectura de Kumamoto. Otro brote ocurrió después en la Prefectura de Niigata.

Durante muchos años, la planta de producción de acetaldehído de la compañía Chisso descargó al mar sus efluentes, los que contenían mercurio. El proceso usaba óxido de mercurio como catalizador. Parte de ese mercurio era convertido en las condiciones de proceso en metilmercurio. Los efluentes descargados a la bahía contenían 500-1000 µg/g de mercurio total, y una parte de ese mercurio (100-170 µg/g) estaba como metilmercurio (Clarkson y Magos, 2006). La Figura 37 muestra un esquema de la planta, tomado de los *Minamata Disease Archives* (<http://www.nimd.go.jp/archives/english/index.html>). La descarga comenzó en la década de 1930, pero los efectos clínicos fueron observados mucho más tarde, a partir de 1956 y recién en 1959 pudo establecerse una relación causal con los niveles de mercurio en el agua de la bahía. Se estima que a lo largo de su operación, la planta descargó más de 80 toneladas de mercurio a la bahía, incluyendo casi 15 toneladas en la forma de metilmercurio (Clarkson y Magos 2006). El mercurio inorgánico pudo haber contribuido a los niveles de metilmercurio a través de las reacciones de biometilación bacteriana, pero se cree que este efecto fue menor.

Como ocurrió con la industria del tabaco, los resultados de los estudios conducidos por la propia compañía fueron ocultados y abortados.

El brote de la prefectura de Niigata ocurrió hacia 1965, y tuvo su origen en efluentes de otra planta similar a la de Chisso.

Hasta 2001, se reportaron oficialmente 2.265 víctimas, con 1.784 muertes (*Ministry of Environment of Japan*, 2002). Hacia 2006, se reconocía del orden de 3.700 personas afectadas, en condiciones de entablar juicio.



A la derecha, flowsheet de la planta de Chisso; abajo, a la izquierda, vista de la bahía de Minamata; a la derecha, la famosa fotografía Tomoko Uemura in Her Bath de W. Eugene Smith publicada por primera vez en la revista Life en 1972, que muestra a una víctima acunada por su madre mientras se baña. Si bien la viuda del fotógrafo decidió retirar la foto de circulación, la misma está tan viralizada en Internet que su reproducción aquí no parece ser inconveniente.



Figura 37. La enfermedad de Minamata.

Toxicocinética del mercurio. Conceptos generales.

El mercurio elemental se absorbe mal por las rutas oral o dérmica. Sin embargo, debido a su volatilidad, la exposición humana se da principalmente por vía inhalatoria. Es así que los átomos que componen el vapor de mercurio atraviesan las membranas alveolares y capilares en el pulmón e ingresan a la circulación. Esta permeabilidad facilitada para el mercurio elemental respecto de las formas ionizadas hace que la inhalación de vapores provoque una mayor y más rápida acumulación en todos los tejidos.

La mayoría de los estudios experimentales diseñados para comprender la toxicocinética y la toxicodinamia de los compuestos mercuriales han utilizado sales solubles administradas como soluciones por vía oral. En la práctica, los casos de exposición humana (ya fuera ocupacional o a través de la dieta) a los compuestos mercuriales ocurren frecuentemente con el tóxico presente en forma de una mezcla de diferentes especies de mercurio y también con la presencia de sustancias capaces de actuar como ligandos potenciales del metal. En este escenario real, la biodisponibilidad es una consecuencia de la combinación de las formas químicas en lo que concierne a su accesibilidad para la absorción. Si estos compuestos de mercurio se encuentran unidos fuertemente a ligandos en el tracto intestinal, podrían no estar disponibles para el proceso absorbivo, mientras que en otros casos, los ligandos actúan facilitando la absorción. Más aún, si la especie mercurial fuera insoluble, la absorción puede resultar muy baja.

De este análisis resulta que la evaluación del riesgo debe tener en cuenta la biodisponibilidad, que puede verse disminuida o incrementada dependiendo de los ligandos presentes y de las especies de mercurio.

Dentro de las células el mercurio elemental se oxida rápidamente a ion mercúrico (Hg^{2+}) por acción del peróxido de hidrógeno, en una reacción catalizada por la enzima catalasa. Este ion mercúrico constituye el metabolito biológicamente reactivo para la mayor parte de los compuestos mercuriales. Se combina fácilmente con ligandos intracelulares tales como los grupos sulfhidrilo (o tiol), llevando a la interrupción de actividades enzimáticas y de proteínas esenciales.

Absorción

Mercurio elemental. Aproximadamente un 80% del vapor de mercurio que se inhala puede absorberse por los pulmones y retenerse en el cuerpo. La cantidad retenida es la misma ya sea inhalado por la nariz o por la boca.

Estos vapores están formados por átomos simples, muy pequeños, que pueden atravesar con facilidad las paredes alveolares e incorporarse a la sangre. Por contraste, en el caso de la inhalación de aerosoles de mercurio, el grado de absorción depende del tamaño de las gotitas. Dado que los niveles de mercurio en el aire son muy bajos, del orden de 2-10 ng/m³ (WHO, 2005), este tipo de intoxicación es importante para evaluar casos concretos de riesgos ocupacionales, en particular en la minería artesanal y de pequeña escala o, eventualmente, en los profesionales odontológicos. En el hogar, los riesgos están o estuvieron asociados al uso de pinturas con preservantes de mercurio, o a la rotura de termómetros.

El mercurio metálico se absorbe poco en el tracto gastrointestinal (en ratas, es menos del 0,01% de la dosis), si bien pudieron detectarse niveles elevados en plasma en personas que accidentalmente ingirieron varios gramos del metal. La absorción por vía dérmica es insignificante en comparación con aquello que pudiera ingresar por inhalación.

Iones inorgánicos. La absorción de aerosoles inhalados de compuestos inorgánicos de mercurio dependerá del tamaño de las partículas, su solubilidad y otras variables típicas de la absorción de partículas (IPCS, 1991). La información disponible proviene de la experimentación con animales, lo cual implica que la misma debe evaluarse con precaución en consideración a las importantes diferencias en anatomía y fisiología de los sistemas respiratorios. En cuanto al ingreso por la ruta oral, alrededor de un 15% de una dosis (no tóxica) de mercurio divalente se absorbe en el tracto gastrointestinal de adultos, aunque por supuesto deben considerarse variaciones amplias en virtud de otros compuestos presentes. En los niños, la absorción suele ser mucho más rápida, por lo que probablemente la cantidad que ingrese sea mayor.

Mercurio orgánico. La bioacumulación del metilmercurio se descubrió hace menos de 50 años, a raíz de observaciones de científicos suecos sobre signos neurológicos en aves de rapiña que se alimentaban

de pequeños mamíferos, los que a su vez consumían granos tratados con organomercuriales. Un estudio sistemático de las plumas de colecciones de museo demostró un gran aumento de los niveles de mercurio con el advenimiento de la industrialización. También se descubrió que se presentaba el mismo fenómeno en aves como el águila pescadora, que se alimenta de peces (Odsjö y col., 2004). Las investigaciones suecas permitieron identificar la biometilación bacteriana en los sedimentos como el origen del metilmercurio que se bioacumulaba.

Los casos de intoxicaciones humanas causadas por inhalación indican que estas formas lipofílicas de mercurio se absorben fácilmente. Los compuestos alquilmercuriales se absorben prácticamente por completo en el tracto gastrointestinal. Es probable también que algunos compuestos de metilmercurio sean absorbidos por la piel.

Distribución

Mercurio elemental. Luego de la exposición a vapores de mercurio, la forma elemental aparece disuelta como tal en la sangre. En pocos minutos el mercurio se oxida al catión divalente en los eritrocitos (glóbulos rojos), en una reacción catalizada por la enzima catalasa.



Es así que después de una exposición corta a los vapores el pico de concentración eritrocitaria aparece antes de la hora, mientras que en plasma demora unas diez horas (Nielsen y Grandjean, 2006). Entre tanto la forma elemental atraviesa rápidamente las membranas celulares, incluyendo las de las barreras hematoencefálica y placentaria. Estas barreras limitan drásticamente el paso de muchas sustancias desde los capilares sanguíneos al cerebro o a la placenta pero no pueden impedir el paso de los átomos de mercurio liposolubles. Luego de la oxidación, el mercurio divalente (como ion libre o como uno de sus complejos) se distribuye por el organismo a través de la circulación. Riñones y cerebro funcionan como los principales sitios de depósito luego de una exposición a vapores del metal, mientras que en el caso de sales inorgánicas la acumulación se da preferentemente en los riñones.

La disposición del mercurio luego de la exposición a sus vapores es alterada por la ingestión moderada de alcohol, y esto puede interpretarse mediante una competencia a nivel de la oxidación por la catalasa. De hecho, la cantidad de mercurio en los eritrocitos de individuos expuestos a vapores del metal resultó significativamente menor cuando previamente habían consumido alcohol (Hursh y col., 1980).

Mercurio inorgánico. El riñón es el sitio principal para la acumulación del mercurio inorgánico. Sin embargo, luego de una exposición oral puede haber acumulación en la mucosa del tracto gastrointestinal, de modo que una parte significativa de esta fracción de la dosis puede eliminarse debido al desprendimiento natural de estas células (que es muy intenso, por tratarse de tejidos con alta velocidad de replicación). El ion mercúrico en la sangre se reparte en partes casi iguales entre el plasma y los eritrocitos. Dentro de estos puede acumularse a través de la unión fuerte a los grupos sulfhidrilo de la hemoglobina y del glutatión. La distribución entre distintas proteínas plasmáticas varía con la dosis y el tiempo desde la exposición.

El mercurio iónico puede atravesar las barreras hematoencefálica y placentaria con dificultad, como tantos otros iones. Sin embargo, el mercurio divalente se acumula en la placenta, las membranas del feto y el fluido amniótico. Las velocidades de captación (y de salida) por los diferentes órganos puede variar bastante con la dosis y el tiempo transcurrido desde la exposición. De todos modos siempre será válido que el principal sitio de acumulación es el riñón. Allí se encuentran cantidades importantes de unas proteínas ricas en grupos sulfhidrilo llamadas metalotioneínas, con muy alta afinidad por el catión mercurio divalente (y por otros metales pesados también, como el cadmio). La exposición repetida al mercurio puede inducir la producción de estas proteínas.

Mercurio orgánico. El metilmercurio se distribuye por la sangre a todos los tejidos. El perfil de distribución es mucho más uniforme que en el caso de la exposición a las formas inorgánicas, excepto en los eritrocitos, donde la concentración puede incrementarse hasta 10 ó 20 veces respecto del plasma. El metilmercurio atraviesa fácilmente las barreras hematoencefálica y placentaria. En el feto se acumula, concentrándose en el cerebro. Como ya hemos visto para otras formas de mercurio, los riñones siguen siendo el lugar preferido para la acumulación aunque, en términos absolutos,

el tejido muscular retenga la mayoría de la dosis. Se ha demostrado experimentalmente que hay una dependencia con el sexo de la cinética y disposición del metilmercurio, lo cual cuestiona a los biomarcadores de exposición como el mercurio en pelo o en sangre en cuanto a su validez general para relacionar con la carga corporal total o con la concentración en los tejidos blanco (Nielsen y col., 1994). Una vez completada la primera fase de la distribución, aproximadamente el 1% de la carga corporal permanece en la sangre. La concentración relativa cerebro-sangre es alrededor de 5:1. El metilmercurio se acumula en el pelo, durante el proceso de su formación, concentrándose en una relación de 250:1. El metilmercurio puede sufrir biotransformación por demetilación a la forma inorgánica, particularmente en el intestino. La fracción presente como mercurio inorgánico dependerá de la duración de la exposición a la forma orgánica y del tiempo transcurrido.

Eliminación

Mercurio elemental. Luego de una exposición corta a vapores de mercurio, alrededor en un tercio de lo absorbido se eliminará en la misma forma química por exhalación mientras que el mercurio remanente se eliminará fundamentalmente como ion mercúrico por las heces. Un estudio realizado en odontólogos y sus auxiliares expuestos en condiciones laborales demostró que la vida media es de casi 41 días (Skare y Engqvist, 1990). Los niveles en sangre pueden servir como indicadores de la exposición reciente a vapores del metal pero la especiación debe estudiarse para descartar la influencia del aporte por la dieta, desde fuentes de pescado o mariscos (Engqvist y col., 1998).

Iones mercúrico o mercurioso. La excreción del mercurio inorgánico se verifica principalmente por la orina y las heces, en una relación prácticamente equivalente. La vida media en todo el cuerpo es de aproximadamente 40 días. La eliminación sigue un comportamiento complicado, con vidas medias biológicas que difieren de acuerdo con el tejido y el tiempo de exposición. No existen maneras de reflejar adecuadamente mediante indicadores las concentraciones de mercurio en los blancos críticos de su toxicidad, como el cerebro o el riñón, bajo distintas condiciones de exposición. Una consecuencia importante de esto es que las concentraciones en orina o en sangre pueden aparecer

muy bajas al poco tiempo de la exposición (si esta no es continua), a pesar de que las concentraciones en estos tejidos permanecerán altas por mucho más tiempo.

Mercurio orgánico. La excreción del metilmercurio ocurre predominantemente por la materia fecal. Lentamente ocurre un proceso de demetilación en el intestino y prácticamente todo el mercurio se excreta en forma inorgánica. El fenómeno de recirculación enterohepática puede explicar la ausencia de la forma orgánica en las heces. La vida media para cuerpo entero es de alrededor de 70-80 días pero debe tenerse en cuenta que puede haber diferencias muy importantes. Por ejemplo, en el cerebro la vida media es del mismo orden, en cambio en la sangre es menor. Estudios experimentales utilizando trazadores mostraron que luego de una intoxicación aguda con metilmercurio, los niveles sanguíneos reflejan razonablemente bien las concentraciones en los órganos pero con el tiempo, una fracción más importante de la carga corporal se localizará en el cerebro, los músculos, y los riñones (Nielsen y Andersen, 1992). En roedores pudo demostrarse que existen diferencias en la eliminación y la

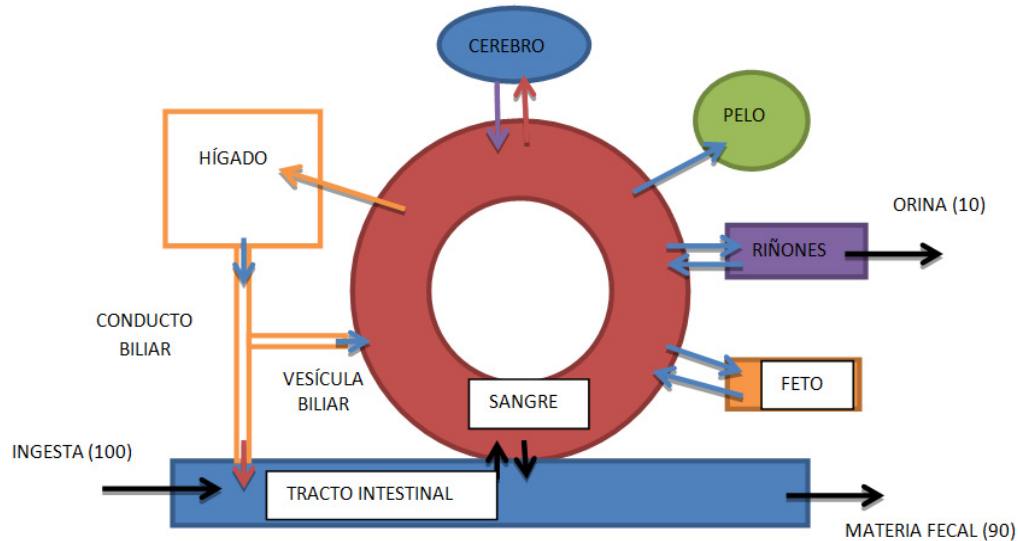


Figura 38. El movimiento del metilmercurio en el organismo (adaptado de Clarkson y Magos, 2006). Los números muestran la importancia relativa de las vías de eliminación del mercurio ingerido

distribución del metilmercurio absorbido por vía oral, especialmente en la relación entre el mercurio circulante y el depositado en los sitios blanco (Nielsen y col., 1994).

La concentración en sangre podría ser un indicador válido de la carga corporal de mercurio, y la concentración en eritrocitos más específica para la exposición a metilmercurio. Entonces, si se sospechara la exposición a mercurio metálico o a otros compuestos mercuriales inorgánicos, debería procederse a la especiación o al análisis del suero. El mercurio en el pelo, cuando se lo determina a lo largo de su longitud, puede utilizarse como un indicador de exposiciones pasadas. Sin embargo, las concentraciones en el pelo pueden estar aumentadas por contaminación externa. Se ha visto que la co-exposición oral con mercurio inorgánico contribuye más a los niveles en sangre que en pelo.

Toxicodinamia del mercurio. Conceptos generales.

Mucho del comportamiento de los metales tóxicos en los medios biológicos puede interpretarse en función de sus propiedades químicas. El otro aspecto crucial a considerar será obviamente el entorno del medio biológico, que determinará la respuesta celular a esas interacciones primarias. Los metales presentan preferencias por la unión a determinados sitios en las moléculas blanco que pueden existir en las células. Por ejemplo, los metales alcalinos, alcalino-térreos, lantánidos, aluminio, cromo trivalente y hierro tienen preferencia por unirse al oxígeno. Otros iones divalentes de la primera fila de transición de la tabla prefieren a los átomos de nitrógeno, como es el caso del cobre o del manganeso. El cinc presenta un comportamiento de transición entre el nitrógeno y el azufre. Finalmente, el cadmio, el plomo y los iones mercúrico o metilmercurio se unirán muy fuertemente al azufre. Otro aspecto muy interesante vinculado con el comportamiento frente a biomoléculas es la capacidad con que pueden intercambiar ligandos desde sus complejos. En este sentido los iones mercúrico y metilmercurio presentan un intercambio rápido hacia y desde su esfera de coordinación (Martin, 1988). Por ejemplo, la sustitución del agua ocurre con una constante de velocidad de 10^9 s^{-1} ; esto significa que una molécula de agua coordinada permanece en promedio 5,6 milisegundos antes de intercambiarse. La unión del metilmercurio al azufre del sulfhidrilo del glutatión es muy fuerte, tanto desde el punto de vista termodinámico (la constante de estabilidad es muy grande, $K = 10^{15,9}$) como cinético (la vida media para la disociación de esta unión es de alrededor de diez días).

Sin embargo, la vida media de un compuesto CH_3HgSR en presencia de un exceso de glutatión es de menos de 0,01 segundos. ¿Cómo es entonces que funciona tan eficientemente un mecanismo de desintoxicación como el secuestro de mercurio por el glutatión (o por otros compuestos sulfhidrúlicos) desde su unión con grupos sulfhidrilo de proteínas? Esta comparación muestra justamente que el intercambio no ocurre a través de un mecanismo de disociación. La capacidad de los complejos bicoordinados de Hg^{2+} y CH_3Hg^+ para asociarse débilmente con un donador adicional se vuelve relevante para dar cuenta del intercambio rápido de iones entre moléculas donoras. Los ligandos que se agregan últimos se unen más débilmente y presentan uniones más largas. Este ligando “en exceso” participa en un ataque nucleofílico en un sitio desocupado del ión, acompañado de un reordenamiento en la geometría de la coordinación y de la pérdida de un ligando. Es un mecanismo de adición-eliminación el que explica el intercambio rápido en los complejos mercúricos y de metilmercurio (Martin, 1988).

Este mecanismo de interacción con los grupos sulfhidrilo, es de una relevancia enorme en toxicología, porque en el medio biológico los grupos sulfhidrilo se encuentran en exceso respecto del mercurio. Como ya se dijo, la palabra “mercaptano” deriva de la captura de mercurio por los tioles. En la sangre, el metilmercurio se reparte entre el plasma y los glóbulos rojos en proporción con el número de grupos sulfhidrilo presentes en el glutatión del plasma y en la hemoglobina de los eritrocitos: 10% y 90% respectivamente. Los iones mercúricos forman complejos mixtos con ambas biomoléculas (Martin, 1988).

En términos generales, es bien conocida la toxicidad del mercurio a dosis altas o letales, caracterizada esencialmente por una sintomatología gastrointestinal y neurológica.

Existe evidencia relativamente abundante en la toxicología humana. En el caso del metilmercurio, los mecanismos por los cuales genera daño neurológico en los adultos son tres: (a) disrupción de la homeostasis de calcio; (b) inducción de estrés oxidativo, ya sea por exceso de producción de especies reactivas de oxígeno o por reducción de las defensas antioxidantes; (c) interacción con grupos sulfhidrilo, lo que provoca la inhibición de actividades enzimáticas y de proteínas esenciales para la viabilidad de las células.

En humanos adultos, el metilmercurio atraviesa la barrera hematoencefálica, probablemente

en forma de un complejo con cisteína. Produce la muerte de células neuronales y cambios en la arquitectura celular en regiones discretas, asociadas con funciones motoras y sensoriales (Ceccatelli y col., 2010; Clarkson y Magos, 2006). Los síntomas aparecen después de un período de latencia, que puede ser prolongado (de semanas y hasta de meses), y la gravedad de los mismos está asociada con los niveles máximos de exposición alcanzados, más que con la dosis total. El efecto de dosis menores pero repetidas es menos importante que el efecto de una dosis única elevada.

Los efectos de la exposición prenatal son mucho más severos y generalizados. En la tragedia de Minamata se observaron casos de niños nacidos con cuadros neurológicos severos, aun cuando los síntomas de sus madres eran mínimos (ver Figura 37). Mientras que, para dosis altas, en adultos se observan cuadros focales, localizados, y en niños el daño cerebral es extenso y generalizado, los cuadros menos severos, como el retraso en el desarrollo motor, se asocian con dosis menores que las que producen efectos en adultos.

Nos referiremos a continuación a aquellos aspectos de la toxicidad vinculados con dosis más bajas, exposiciones crónicas y efectos en otros sitios blanco, también muy relevantes para situaciones de exposiciones ambientales.

Mercurio y carcinogénesis

No ha sido poco el interés que se le ha prestado al estudio de la relación potencial entre la exposición crónica a dosis bajas de mercurio y el riesgo aumentado para cáncer. El potencial de acumulación del mercurio y los mecanismos de su acción tóxica (por ejemplo, el estrés oxidativo y la inhibición enzimática) sugieren que esta relación causal es factible. La Agencia Internacional para la Investigación en Cáncer (IARC) editó una de sus monografías dedicándola a este metal y a otros (IARC, 1993), evaluando la evidencia disponible desde la epidemiología humana y la investigación experimental. La evaluación condujo al dictamen de que la evidencia de carcinogenicidad en humanos es inadecuada para el mercurio y sus compuestos. Respecto a los datos obtenidos con animales de experimentación se concluyó que la evidencia resulta suficiente para el metilmercurio, limitada para el cloruro mercúrico e inadecuada para la forma elemental. De estas evaluaciones surge una calificación global

que ubica a los compuestos de metilmercurio como *posibles carcinógenos humanos* (Grupo 2B) y a las formas inorgánicas como *no clasificables por su carcinogenicidad para humanos* (Grupo 3).

Inmunotoxicidad

Además de sus efectos sobre el sistema nervioso, algo bien caracterizado en la toxicología humana de este metal, el mercurio ha sido imputado por sus efectos sobre la función inmune, incluyendo la inducción de patologías autoinmunes del tipo lupus en modelos experimentales (WHO, 2012). Esta evidencia es relativamente limitada al día de hoy y en alguna medida cuestionable por las dosis altas a las cuales se hicieron los ensayos. Esto podría resultar en una afectación no específica del sistema inmune debida simplemente a citotoxicidad. Por otra parte, muchos de los estudios han utilizado cloruro mercúrico y no metilmercurio u otra especie orgánica como el etilmercurio proveniente del timerosal de medicamentos y vacunas, que resultaría de mayor relevancia a una exposición ambiental y que ya hemos visto, poseen una toxicocinética característica. Las transformaciones de estos compuestos mercuriales en sistemas biológicos pueden tener efecto en la inmunotoxicidad. Por ejemplo, luego de la captación de metilmercurio este puede pasar al tejido linfoide, sufriendo una demetilación progresiva en los nódulos linfáticos, y este proceso puede relacionarse positivamente con la producción de autoanticuerpos (Havarinasab y col., 2007). Estudios realizados con primates mostraron que la toxicocinética del timerosal transcurre extensivamente por dealquilación del etilmercurio y que el mercurio inorgánico resultante se distribuye en cerebro y otros tejidos (Vather y col., 1994). Poco se conoce sobre la potencia inmunotóxica relativa entre la exposición a mercurio inorgánico u orgánico en humanos. En estudios epidemiológicos de casos y controles, la exposición (medida como mercurio total en orina) pudo asociarse con un riesgo incrementado de lupus (Cooper y col., 2004) y una mayor severidad en el escleroderma (Arnett y col., 1996). En varios estudios alrededor del mundo, el timerosal mostró ser un alérgeno potente en poblaciones humanas, con una prevalencia relativamente alta de individuos alérgicos (Pratt y col., 2004; Zug y col., 2008). Gardner y col. (2010) han reportado correlaciones positivas entre exposiciones ocupacionales y ambientales a mercurio metálico e inorgánico con la presencia de autoanticuerpos

en suero. La exposición a metilmercurio podría tener un impacto similar aunque no tan severo sobre la salud humana (Silva y col., 2004). Estos resultados fueron confirmados en una población expuesta a metilmercurio principalmente a través de la dieta (pescado) (Alves y col., 2006).

Toxicidad reproductiva

Si bien la evidencia sobre la toxicidad reproductiva del mercurio elemental es limitada, existen estudios epidemiológicos que documentaron anomalías en el ciclo menstrual de mujeres expuestas a vapores de Hg⁰ (Schuurs, 1999). En un estudio se reportó una disminución marcada de la fertilidad entre mujeres asistentes dentales (Rowland et al., 1994).


Aunque los mecanismos involucrados no son claros, todas las formas químicas del mercurio que se han administrado a animales han mostrado ser tóxicas para la reproducción, sea esto en la forma de abortos espontáneos, muerte fetal, malformaciones, infertilidad, disturbios en el ciclo menstrual o inhibición de la ovulación (Schuurs, 1999). Muchos de los estudios se realizaron con compuestos inorgánicos de mercurio y registrando la toxicidad sistémica y la letalidad como puntos finales. No fue simple identificar mecanismos específicos para la toxicidad reproductiva. Incluso la mortalidad podría estar indicando que una enfermedad sistémica está afectando la actividad reproductiva, entre otras cosas. Es de mucho más interés identificar efectos específicos a dosis bajas, que son más probables para situaciones de exposición ambientales.

Los chicos y el mercurio

Los niños, generalmente hablando, se consideran especialmente susceptibles a los tóxicos. Existen fases particulares del desarrollo en las que la exposición a agentes químicos, físicos o biológicos puede tener consecuencias particularmente dañinas. Por otra parte, las exposiciones suelen ser mayores debido al menor peso corporal y también al hecho de que los niños pueden tener conductas que aumentan mucho la probabilidad de una exposición (por ejemplo, contacto con suelos, aire o agua más contaminados). Las diferencias fisiológicas con los adultos no solo se manifiestan en aquellos

mecanismos metabólicos inmaduros; justamente porque hay sistemas y funciones desarrollándose, se dan ventanas de susceptibilidad que no tienen correlación con la fisiología del humano desarrollado. Esos tiempos críticos son por ejemplo la concepción, la gestación y el periodo postnatal. El feto y el niño son especialmente vulnerables a las exposiciones al mercurio y de particular interés es el desarrollo del sistema nervioso central. El daño que puede causar el mercurio tiene una probabilidad alta de ser permanente. Estos efectos deletéreos pueden resultar de la exposición prenatal o postnatal temprana (Grandjean y Herz, 2011). Las fuentes de exposición a las distintas formas del mercurio así como las particularidades de las rutas de exposición más probables y los efectos clínicos observados en la población infantil han sido revisados con detalle en la literatura (Bose-O'Reilly y col., 2010).

De una relevancia particular son los estudios realizados en poblaciones infantiles cuya dieta está condicionada por una ingesta alta de proteína de pescado de mar. Se ha observado toxicidad sobre el desarrollo neurológico luego de la exposición prenatal al metilmercurio que provino del pescado consumido por la madre (Poulin y Gibb, 2008). Se investigó la exposición prenatal a metilmercurio de pescado y de otros alimentos de origen marino en estudios realizados en Nueva Zelanda, las islas Feroe (en el Atlántico Norte) y en la República de Seychelles (en el Índico). En el estudio de Feroe se registró una relación dosis-respuesta entre el rendimiento en pruebas neuroconductuales en niños y el consumo de alimentos marinos (carne de ballena) por parte de sus madres durante el embarazo. Aunque la recomendación obvia sería reducir el consumo de alimentos sobre la base de los pescados más contaminados, el análisis del riesgo no es tan sencillo, teniendo en cuenta el valor nutricional de pescados y mariscos en el caso de las poblaciones sin acceso a otras fuentes de proteínas y el hecho de que suelen ser fuente de ácidos grasos de la familia omega-3, tan beneficiosos para la salud, entre otras cosas, para el desarrollo neurológico (Poulin y Gibb, 2008). Recientemente la epidemiología reveló, justamente en las islas Seychelles, que el consumo de pescado durante el embarazo puede hasta considerarse como un factor protector frente al daño que produciría el mercurio que el mismo aporta. La razón podría encontrarse en parte en el conocido efecto antiinflamatorio de estos ácidos grasos que contrarestaría el estrés oxidativo generado por el metal (Strain y col., 2015). Obviamente seguirá siendo prudente evitar las especies más contaminadas en la dieta de las mujeres en estado gestacional pero ya no puede argumentarse que sea aconsejable limitar la ingesta de pescado y de



mariscos durante el embarazo, alimentos que en términos generales se consideran saludables en relación con otras fuentes de proteínas como las carnes rojas.

Efectos cardiovasculares

Se sospecha que la exposición a mercurio en dosis bajas puede tener relación con algunos problemas cardiovasculares, tanto en adultos como en niños (Poulin y Gibb, 2008). Evidentemente, la epidemiología no es simple, teniendo en cuenta la multicausalidad de las patologías cardiovasculares, particularmente en poblaciones de Occidente. Se han realizado varios estudios que muestran una asociación con un riesgo elevado de infarto de miocardio, patologías coronarias y arteriosclerosis. En otros estudios se intentó discriminar el peso relativo de los ácidos grasos omega-3 o la profesión de dentista (que aportaría más mercurio que la ingesta de pescado de mar). En un estudio realizado en población indígena de la Amazonia se vinculó la exposición a mercurio con aumento de la presión arterial (Poulin y Gibb, 2008).

También se han observado efectos cardiovasculares adversos en los niños. En los chicos de las islas Feroe que mencionáramos arriba, expuestos en la etapa prenatal, se observó un aumento de la presión sistólica y diastólica a los 7 años de edad, vinculándose con la medida de mercurio en sangre del cordón. Estas alteraciones no permanecían a edades mayores (Poulin y Gibb, 2008).

Aspectos regulatorios

Cada una de las diversas presentaciones químicas del mercurio puede llegar al organismo por distintas vías; todas las situaciones resultantes son distintas desde el punto de vista toxicológico. Estas situaciones incluyen la inhalación de vapores de mercurio elemental, de compuestos volátiles de mercurio, exposición al mercurio elemental a través de la piel, ingesta de mercurio elemental, de sales de mercurio, de compuestos organomercuriales. Incluso se han informado casos de intento de suicidio por inyección intravenosa de mercurio metálico.

En cada una de las situaciones mencionadas, la comprensión del comportamiento toxicológico requiere conocer cómo ingresa el tóxico al organismo, cómo se mueve y se distribuye dentro de él, y cómo se elimina. Es necesario conocer algunos indicadores cuantitativos, como los *tiempos de vida media* (τ) del tóxico en cada órgano. Se define a τ como el tiempo requerido para que la mitad del tóxico albergado en el órgano sea eliminado. La Figura 39, por ejemplo, muestra el decaimiento del mercurio en pelo después de una exposición única al tóxico (Clarkson y Magos 2006, Nierenberg y col., 1998). La exposición tuvo lugar el día 20, el valor máximo se alcanzó alrededor del día 40, y ese valor cayó a la mitad hacia alrededor del día 120, lo que da un valor inicial $\tau = 80$ días (en etapas posteriores, la caída es más lenta).

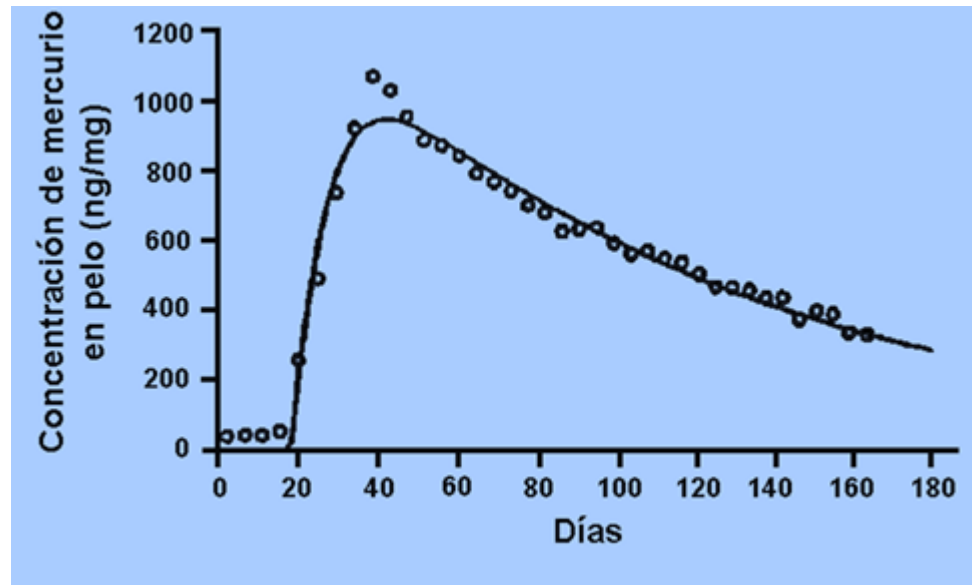


Figura 39: Evolución de la concentración de mercurio en una hebra de pelo, después de una exposición única. Eje vertical: concentración de mercurio, en nanogramos por miligramo de cabello. Eje horizontal: tiempo en días. Reproducido de Clarkson y Magos, 2006, y éste de Nierenberg y col., 1998.

Es necesario conocer también detalles de los procesos químicos involucrados en el movimiento y el almacenamiento del tóxico: saber si éste sufre transformaciones químicas (por ejemplo, si el Hg^0 se oxida a Hg^{2+}), y entender los mecanismos de la acción tóxica. Por ejemplo, en el caso del mercurio, se acepta que el agente tóxico inmediato es el ion Hg^{2+} , por su gran afinidad con los grupos tioles de las proteínas.

Además, es necesario cuantificar la acción tóxica. Se debe determinar si existe una determinada ecuación matemática que vincule la dosis recibida con un efecto concreto. Esta vinculación se conoce como relación *dosis-respuesta*. Para construir una curva dosis-respuesta es necesario tener un indicador cuantitativo que mida la dosis recibida, y observaciones clínicas para cuantificar la respuesta. Para poder describir los casos que más importan, con respuestas que implican daño para la salud, son necesarios estudios epidemiológicos y muchas veces la dosis es difícil de calcular. Es por eso que se usan indicadores como concentración de mercurio en cabello o en sangre (indicadores válidos para intoxicación con organomercuriales), o concentración de mercurio en orina (válido para intoxicación con formas inorgánicas de mercurio). La Figura 40 provee dos ejemplos de relación dosis-respuesta (Clarkson y Magos, 2006). Se ha convertido la escala de la Figura 40 (concentración en cabello) en dosis (*body burden*) como se muestra en la Figura 41. Sin embargo, este cálculo es

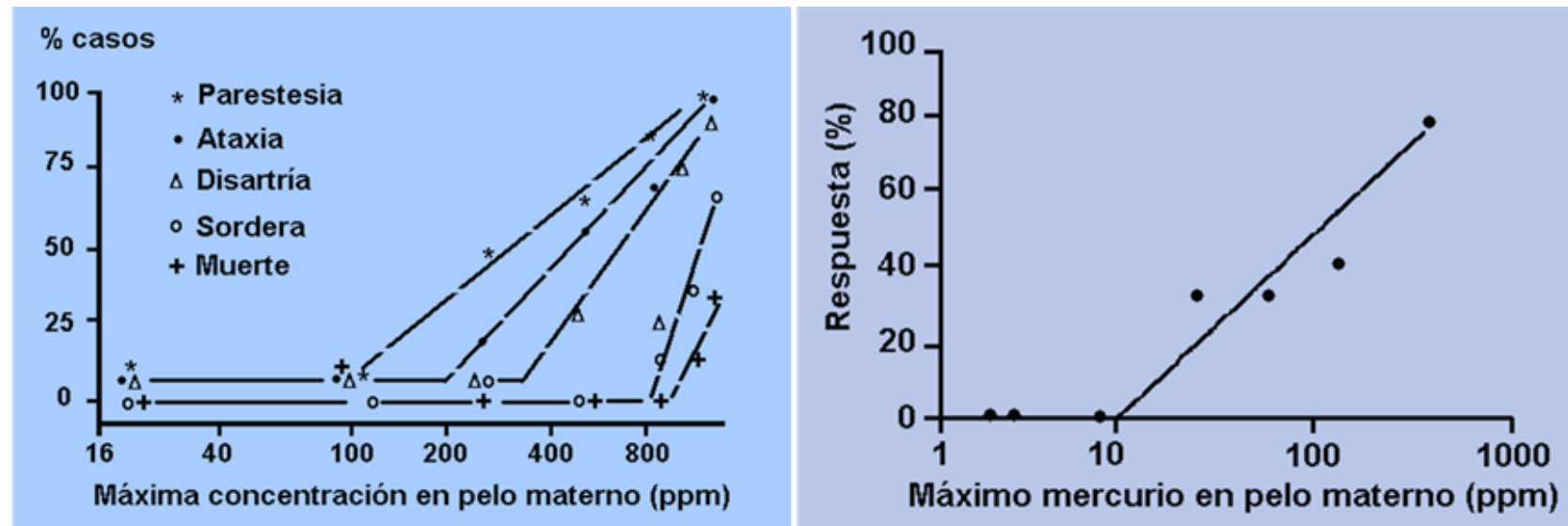


Figura 40. Relación dosis-respuesta en el envenenamiento masivo con metilmercurio en Iraq en 1971. El eje horizontal mide la dosis recibida a través de la máxima concentración medida en cabello (en ppm, miligramos por kilo) y el eje vertical describe el porcentaje de afectados que desarrollaron cada una de las patologías indicadas. La Figura de la izquierda describe observaciones con adultos, mientras que la Figura de la derecha muestra la frecuencia de casos en los que se observó demoras en infantes para comenzar a caminar (18 meses o más). Nótese que el umbral de la Figura de la derecha es mucho más bajo que los umbrales de la Figura de la izquierda, lo que muestra la alta sensibilidad del feto a la intoxicación de la madre. Tomado de Clarkson y Magos, 2006, y estos de Bakir y col., 1973).

indirecto, y sujeto al modelo empleado: por ese motivo se ven dos escalas en la Figura 41 (IPCS, 1990).

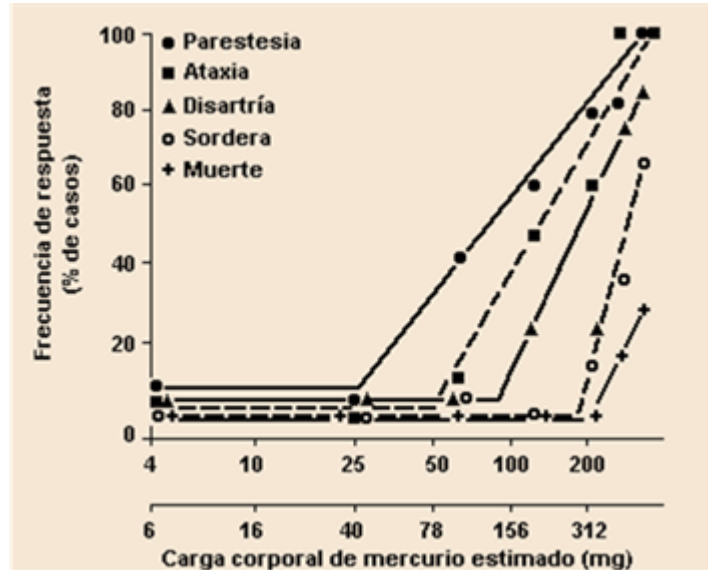


Figura 41. Relación dosis-respuesta en el envenenamiento masivo con metilmercurio en Irak en 1971. El eje horizontal mide la dosis recibida, calculada a partir de los datos de la Figura 29, por dos procedimientos distintos (IPCS, 1990).

Cuando se dispone de información sobre los efectos de las dosis referidas, los organismos pertinentes, como la Organización Mundial de la Salud o la *Environmental Protection Agency* de EE.UU. establecen la llamada *dosis de referencia* (*RfD*, *Reference Dose*), que es la máxima cantidad que se puede ingerir por día con seguridad. En el caso del mercurio, la EPA estableció una *RfD* de 0,1 microgramo por día por kilo de peso corporal.

De este tipo de análisis surgen los indicadores usados en Toxicología para describir la toxicidad de una determinada sustancia. Cabe mencionar el nivel máximo al que no se observan efectos adversos, *NOAEL* (*No Observed Adverse Effect Level*), y el nivel más bajo al cual se observan efectos adversos *LOAEL* (*Lowest Observed Adverse Effect Level*).

La información toxicológica y epidemiológica es usada por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y otros organismos similares, internacionales y nacionales, para establecer criterios referidos a la exposición e ingesta de tóxicos. Para llegar a estos criterios es necesario transformar los indicadores

como concentración de tóxico en pelo o en orina, en indicadores de exposición, como pueden ser la ingesta total semanal, o los niveles del tóxico en el agua de consumo, o en el aire. En el caso de la ingesta de mercurio, se ha recomendado el valor provisional máximo de la ingesta tolerable semanal (*PWTI*, *provisional tolerable weekly intake*) de 1,6 µg por kilo de peso corporal; también se ha recomendado un ingesta diaria tolerable (*TDI*, *total daily intake*) de mercurio inorgánico de 2 µg por kilo de peso (WHO, 2005). Respecto de la concentración en agua de consumo humano, la OMS ha establecido como valor guía provisorio, la cantidad de 0,001 mg/L (1 µg/L) (cifra redondeada), sobre la base de suponer que la ingesta por agua es aproximadamente un 10% de la ingesta total.

En el caso de exposición por inhalación, es también necesario definir los tiempos de exposición, o realizar promedios adecuados cuando los niveles en el aire varían en el tiempo. Es así que en el caso del mercurio se define la concentración de referencia (*RfC*), estimada a partir de los valores observados de LOAEL, con un adecuado factor de seguridad. La *RfC* se establece para una exposición continua durante toda la vida, y es para el mercurio según la EPA de 300 microgramos por metro cúbico (U.S. Environmental Protection Agency, 1999).

En condiciones normales, ni el aire respirado ni el agua ingerida son fuentes importantes de mercurio, que proviene más de los alimentos. La concentración típica en agua es 0,5 µg/L, lo que da una ingesta diaria de alrededor de 1 µg, mientras que la ingesta por alimentos está ente 2 y 20 µg por día (WHO, 2005). Esta cifra puede ser mucho más alta, e incluye los compuestos organomercuriales ingeridos especialmente con el pescado.

No solo la contaminación del agua y del aire pueden producir efectos adversos, y no es solamente al hombre al que hay que proteger. Se definen entonces también otros valores guía, adecuados para cada situación. Un ejemplo lo constituye el llamado ERL (*Effect Range Low*) del mercurio, que es un valor límite de mercurio en sedimentos marinos, por debajo del cual es poco probable observar efectos en la biota, y que ha sido establecido en 0,15 mg de mercurio por kilogramo de sedimento (NS&T 1999). Análogamente, el llamado ERM (*Effect Range Medium*) es el valor límite por encima del cual es muy probable observar efectos en la biota. Para el mercurio en sedimentos marinos, ERM es 0,75 mg/kg. Los niveles detectados en los sedimentos del Riachuelo (ver Figura 14) exceden largamente estos valores guía de calidad de sedimentos marinos.

Con excepción de los notados casos en Iraq, la fuente más importante de riesgo de intoxicación con mercurio para la población en general es en forma de metilmercurio por el consumo de pescado. La tabla muestra las concentraciones medidas en diversas especies marítimas de la *Food and Drug Administration* (FDA) de EE.UU. (<http://www.fda.gov/food/foodsafety/product-specificinformation/seafood/foodbornepathogenscontaminants/methylmercury/ucm115644.htm>) excepto donde se indica. La primera columna señala el valor promedio medido, y la segunda los valores máximos registrados. Recordando el valor de *RfD* de 1 µg/kg de peso corporal por día, para una persona de 70 kg el consumo de 200 g de corvina negra cubre el máximo diario.

Especie	Promedio mediciones FDA (EE.UU.) (mg Hg/kg pescado)	Valor máximo mediciones FDA (EE.UU.) (mg Hg/kg pescado)
Anchoa (hoquerón)	0,017	0,049
Merluza	0,079	0,378
Merluza negra (Corvina chilena)	0,354	2,180
Bacalao	0,111	0,989
Cangrejo	0,065	0,610
Lenguado	0,08; 0,07 ^a	
Fletán (<i>Halibut</i>)	0,241	1,520
Arenque	0,084	0,560
Langosta	0,093	0,27
Verdel (<i>Mackerel</i>)	0,73	1,670
Mejillón	0,08; 0,03 ^a	
Ostra	0,012	0,25
Perca (oceánica)	0,121	0,578
Abadejo	0,031	0,780
Salmón (fresco)	0,022	0,190
Salmón (en lata)	0,08	0,086
Vieira	0,003	0,033
Tiburón	0,979	4,54
Gambas	0,009	0,050
Pagro (<i>Snapper</i>)	0,166	1,366
Pez espada	0,995	3,220
Blanquillo (Golfo de México) (<i>Malacanthidae</i>)	1,45	3,730
Atún (fresco/congelado)	0,144	0,260
Atún blanco (bonito del norte)	0,358	0,820
Atún de aleta amarilla	0,354	1,478
Sardina	0,013	0,083

^a Valores de pesca en el Atlántico y en el Pacífico (Sunderland, 2007).

Como muestra la columna de valores máximos, los contenidos de mercurio varían mucho, y esa variación se presenta aun dentro de una especie. Los valores indicados son promedios, ya que los valores medidos dependen del peso o la edad del espécimen (cuanto más grande y más viejo, mayor es la concentración de mercurio) y, más importante aún, los valores cambian con la región donde se obtuvo la pesca.

Debido a los incrementos en los niveles de mercurio ambientales, existe una preocupación marcada sobre posibles efectos sobre la salud asociados al consumo de pescado. Por supuesto, la situación es mucho más grave cuando las aguas están fuertemente contaminadas, como ocurrió en Minamata y Niigata (ver más arriba).

La FDA en 2004 emitió su *Advertencia* sobre el pescado y el mercurio en la que recomienda limitar el consumo de pescado semanal a 340 gramos (12 onzas). Esa advertencia ha ido sufriendo diversas variantes, tanto de la FDA como de otros organismos, como la *National Academy of Science* de EE.UU, a través de su *Institute of Medicine* (IOM). Es así que se recomienda no consumir los pescados que más concentran el mercurio, como el tiburón o el pez espada (ver tabla), o restringir más el consumo en el caso de mujeres que puedan estar embarazadas o niños. El Cuadro 15 muestra una de las recomendaciones existentes (IOM, 2006).

Cuadro 14

Recomendaciones sobre consumo de pescado de la *National Academy of Science* de EE.UU, a través de su *Institute of Medicine*

Categoría 1 – Mujeres embarazadas, o que amamantan, o que pueden embarazarse: Pueden beneficiarse por el consumo de peces y mariscos, especialmente aquellos que proveen mayores concentraciones de DHA (ácido docosaheptaenoico) y EPA (ácido eicosapentaenoico). Es razonable consumir dos porciones cocidas de 3 onzas (85 gramos) por semana, pero es seguro consumir hasta 12 onzas (340 gramos) por semana, incluyendo 6 onzas (170 gramos) de atún blanco. Deben evitarse los grandes peces depredadores, como tiburón, pez espada, etc.

Categoría 2 – Niños de 12 años o menos: Igual que en la Categoría 1.

Categoría 3 – Adolescentes saludables y adultos que no corran riesgo de embarazo: Pueden reducir el riesgo de enfermedades cardiovasculares consumiendo peces y mariscos con regularidad. Los que consumen más de dos platos por semana deben asegurarse de elegir variedades que reduzcan el riesgo de exposición a contaminantes de una sola fuente.

Categoría 4 - Adultos con riesgo de enfermedades coronarias: Igual que en la Categoría 3.

TRATAMIENTO TERAPÉUTICO DE LA INTOXICACIÓN CON MERCURIO

Las propiedades de coordinación del mercurio por los grupos -SH provee las bases racionales para los tratamientos antidóticos, basados en el secuestro de la dosis con compuestos sulfhidrúlicos y hemodiálisis. La afinidad del mercurio por el azufre determina el tipo de sustancias que se han usado y se usan para tratar las intoxicaciones con mercurio. La Figura 42 muestra las fórmulas de las principales sustancias empleadas: ácido 2,3-dimercapto-1-propanosulfónico (DMPS), ácido dimercaptosuccínico, conocido también como DMSA o *succimer*, D-penicilamina, 2,3-dimercaptopropanol (British anti lewisite, BAL), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Con excepción de esta última, todas son capaces de unirse al mercurio a través de los átomos de azufre.

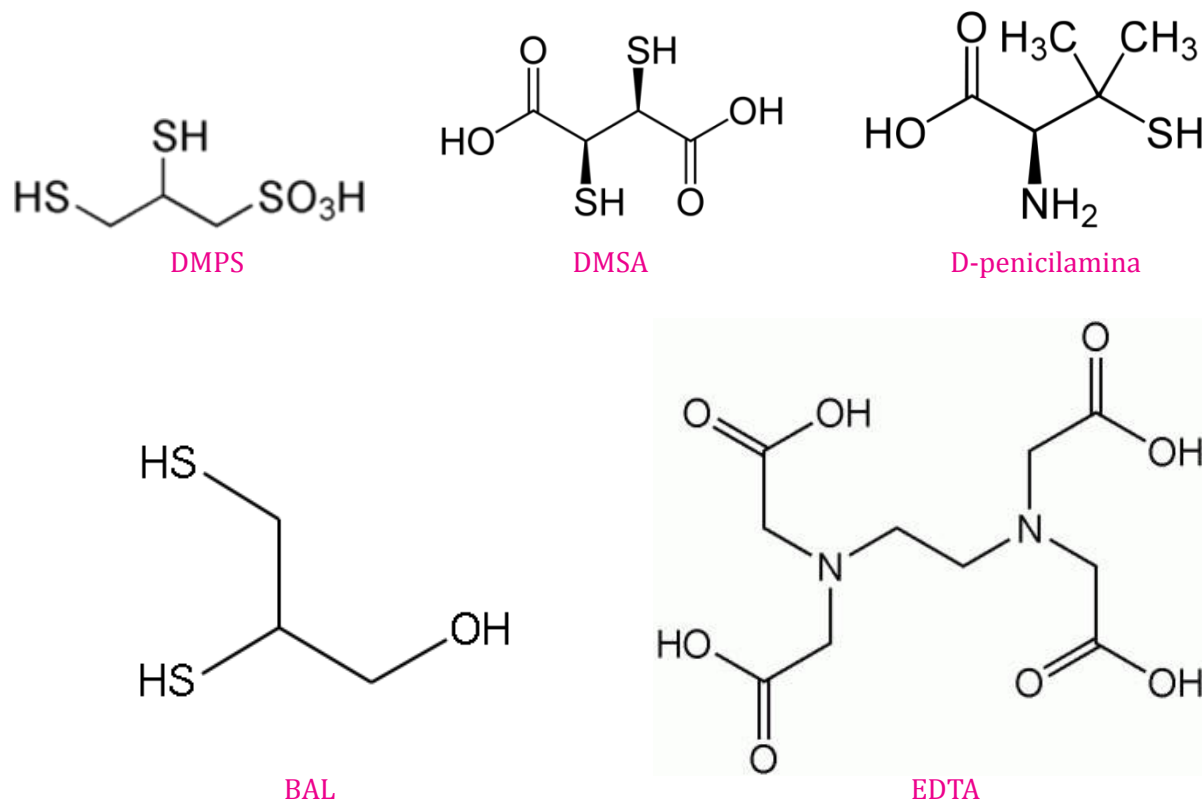


Figura 42. Sustancias para el tratamiento de la intoxicación con mercurio.

La administración de selenito de sodio en animales tiene una acción protectora (WHO, 1990). Se ha relacionado esta acción con las características antioxidantes del selenito, y con la afinidad del mercurio inorgánico por el seleniuro.

LAS INICIATIVAS INTERNACIONALES PARA CONTROLAR EL RIESGO TOXICOLÓGICO DEL MERCURIO

El protocolo sobre metales pesados de la *United Nations Economic Commission for Europe* (UNECE) de 1998, referido a la Contaminación Transfronteriza del Aire de Largo Alcance entró en vigencia en 2003. Establece normas para disminuir las emisiones y controlar el uso del mercurio.

El Convenio para la Protección del Ambiente Marino del Atlántico Noreste (*OSPAR Convention*) entró en vigencia en 1998. Incluye al mercurio (inorgánico y orgánico) como una sustancia química que requiere acción prioritaria. El Documento base emitido en 2000 y actualizado en 2004 establece el diagnóstico y las acciones a encarar (OSPAR Commission, 2000).

El Convenio de Basilea sobre Control de Movimientos Transfronterizos de Desechos Peligrosos y su Disposición (<http://www.basel.int/>), con 180 países miembros, se enfoca en evitar que los residuos peligrosos de toda índole sean transportados desde países centrales a países periféricos. EE.UU. no ratificó el acuerdo. Se puede encontrar el listado de los documentos referidos al mercurio en <http://www.basel.int/SearchResults/tabid/835/Default.aspx?Search=mercury>. En nuestro país el Convenio opera a través del Centro Regional Basilea para América del Sur (CRBAS) que colabora con el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). Se puede encontrar información en <http://crsbasilea.inti.gov.ar/mercurio.htm>.

Los plaguicidas basados en compuestos inorgánicos de mercurio, y en compuestos de alquil-, alquiloalquil- y aril-mercurio están incluidos en el Anexo III del *Convenio de Rotterdam sobre el Procedimiento de Consentimiento Fundamentado Previo Aplicable a Ciertos Plaguicidas y Productos Químicos Peligrosos Objeto de Comercio Internacional* que entró en vigencia en 2004.³ Respecto de la

³ El Convenio es más conocido porque define el listado de Contaminantes Orgánicos Persistentes.

importación de esas sustancias, en el caso de la Argentina figura la decisión siguiente:

Decisión provisoria del 12/12/2006: Permitir la importación con sujeción a determinadas condiciones. Ver:

<http://www.pic.int/ElConvenio/ProductosQu%C3%ADmicos/AnexoIII/tabid/2031/language/es-CO/Default.aspx>

El Programa Ambiental de Naciones Unidas (UNEP) ha establecido el *Global Mercury Partnership* que incluye varias áreas prioritarias: Reducción del mercurio en minería artesanal y de pequeña escala del oro, Control del mercurio en la combustión de carbón, Reducción del mercurio en la industria del cloro-álcali, y otras. Un informe actualizado se encuentra en UNEP Global Mercury Partnership 2013.

La Organización Mundial de la Salud ha realizado extensas revisiones críticas del estado del conocimiento sobre la toxicología del mercurio, de las cuales ha derivado los valores guía más usuales. En particular, ha realizado estos estudios a través de su programa *International Programme on Chemical Safety* que ha producido los *Environmental Health Criteria 101 y 118*, referidos a metilmercurio y a mercurio inorgánico, respectivamente (IPCS, 1990, 1991).

Todas estas acciones desembocaron en 2013 en la *Convención de Minamata sobre el Mercurio*, un tratado global para proteger la salud humana y el ambiente de los efectos adversos del mercurio, cuyo texto fue aprobado en la quinta sesión del Comité Internacional de Negociación del Programa Ambiental de las Naciones Unidas (UNEP), ver <http://www.mercuryconvention.org/Convention/tabid/3426/Default.aspx>. La Convención establece la prohibición de usar mercurio en termómetros, baterías y lámparas de bajo consumo a partir de 2020, el establecimiento de filtros para retener el mercurio en las chimeneas de las centrales termoeléctricas, y la prohibición de apertura de nuevas minas de mercurio. Probablemente la actividad más afectada será la minería artesanal del oro, por la no disponibilidad de mercurio fresco, y por el establecimiento de la trazabilidad del origen del oro que se comercialice.

EPÍLOGO

Culturalmente, el mercurio ha ejercido siempre una fascinación especial por la combinación peculiar de propiedades: carácter metálico (brillo, conductividad eléctrica, alta densidad, capacidad de disolver al oro y a la plata) y propiedades de líquido (alta fluidez, generación de superficies especulares). Esto ha conducido por un lado a otorgar al mercurio un papel central en la Alquimia y por otro a asociar el elemento químico y el planeta, con manifestaciones en la Mitología y la Astrología.

Tecnológicamente, sus usos han sido más limitados. La amalgamación de metales fue su uso central hasta comienzos del siglo XX, y continúa hasta nuestros días en la industria del cloro-álcali (amalgamando sodio) y en la minería artesanal del oro. Después, como tantos otros elementos químicos, encontró nichos de aplicación en muchos dispositivos (manómetros, pilas, tubos fluorescentes y lámparas de bajo consumo, lámparas germicidas), y en compuestos químicos usados como catalizadores, agroquímicos y fungicidas.

Químicamente, sus características centrales son su alta afinidad por el azufre y relativamente baja afinidad por el oxígeno. Estas propiedades, junto con la volatilidad del mercurio metálico, y la capacidad de formar compuestos organomercuriales, definen su ciclo biogeoquímico.

En Bioquímica, el mercurio no parece haber encontrado un papel importante, ni aun como elemento traza. No hay procesos bioquímicos normales que se basen en él; sin embargo la bioacumulación del metilmercurio por peces conduce a veces a niveles elevados de mercurio en pescado.

En Toxicología, el mercurio ha demostrado ser capaz de efectos deletéreos importantes, especialmente sobre el sistema nervioso y sobre los riñones. Se han registrado casos severos de intoxicación masiva por metilmercurio de fungicidas, o bioacumulado en peces. Este hecho genera importante preocupación, la que, sumada a su importancia relativamente escasa en tecnología, conduce en la actualidad a fuertes intentos por disminuir su liberación al ambiente por acciones antrópicas. En

muchos países, el pescado es monitoreado para prevenir posibles brotes epidémicos de intoxicación con mercurio.

Como la cinta transportadora del mercurio es la atmósfera, reservorio en el cual los átomos de mercurio pueden permanecer mucho tiempo y moverse grandes distancias, este es un problema global, y cada región sufre los efectos de las emisiones de todo el planeta.

En octubre de 2013, 95 países firmaron en Ginebra el Convenio de Minamata sobre el Mercurio que busca limitar los usos y la diseminación del mercurio en el ambiente; al finalizar 2014 el número de firmantes ascendía a 127. Sin embargo, son pocos los países que ya ratificaron el Convenio (solamente 10 a enero de 2015). Desde el punto de vista social, la pregunta más importante en este tema es cómo evolucionará la minería artesanal del oro que, al tiempo que da sustento a millones de personas en África, América del Sur y Asia, es también responsable de graves efectos en la salud humana.

BIBLIOGRAFÍA

- Alves M.F., Fraiji N.A., Barbosa A.C., De Lima D.S., Souza J.R., Dórea J.G., Cordeiro G.W. (2006). *Fish consumption, mercury exposure and serum antinuclear antibody in Amazonians*. International Journal of Environmental Health Research **16**, 255-262.
- Agocs M.M., Etzel R.A., Parrish R.G., Paschal D.C., Campagna P.R., Cohen D.S., Kilbourne E.M., Hesse J.L. (1990). *Mercury Exposure from Interior Latex Paint*. New England Journal of Medicine **323**, 1096-1101.
- Agricola G. (1556). *De Re Metallica, Libro VIII.* Traducción al inglés de Hoover H.C. y Hoover L.H., Dover Publications, 1950. Ver: <http://www.gutenberg.org/files/38015/38015-h/38015-h.htm>
- Aldersey-Williams H. (2012). *Periodic Tales – a cultural history of the elements from arsenic to zinc*. Harper Collins, ISBN 978-0-06-182473-9.
- Arnett F.C., Reveille J.D., Goldstein R., Pollard K.M., Leaird K., Smith E.A., Leroy E.C., Fritzler M.J. (1996). *Autoantibodies to fibrillarin in systemic sclerosis (scleroderma). An immunogenetic, serologic, and clinical analysis*. Arthritis and Rheumatism **39**, 1151-1160.
- Askenazi I., Desatnik H.R., Abraham F.A. (1991). *Yellow mercuric oxide: a treatment of choice for phthiriasis palpebrarum*. British Journal of Ophthalmology **75**, 356-358.
- Baggio S., Blesa M.A., Fernández H. (2012). *Química Inorgánica. Un Curso teórico-práctico*. Capítulo 7. Tercera Edición, UNSAM Edita.
- Bakir F., Damliji S.F., Amin-Zaki L., Murtadha M., Khalidi A., Al-Rawi N.Y., Tikriti S., Dhahir H.I., Clarkson T.W., Smith J.C., Doherty R.A. (1973). *Methylmercury poisoning in Iraq*, Science **181**, 230-241.
- Blesa M.A. (2010). *La contaminación del agua por metales*. Ciencia e Investigación **60**(4), 30-48.

- Bjørklund G. (1995). *Mercury and Acrodynia*. Journal of Orthomolecular Medicine **10**, 145-146.
- Boischio A. (2013). *Health aspects of the Minamata Convention – Mercury Agreement - what are the roles of PAHO?* SDE Meeting February 12th 2013. Pan American Health Organization. Ver: http://www.paho.org/hq/index.php?option=com_content&view=article&id=8162&Itemid=39771&lang=es
- Bose-O'Reilly S., McCarty K.M., Steckling N., Lettmeier B. (2010). *Mercury exposure and children's health*. Current Problems in Pediatric and Adolescent Health Care **40**, 186-215.
- Brown K.W. (2001). *Workers' Health and Colonial Mercury Mining at Huancavelica, Peru*. The Americas **57**, 467-496.
- Brugnoni M.S.F., Iribarne R. (2006). *Estudio de Impactos en Redes de Distribución (I) y Medio Ambiente (II) debidos al Uso Intensivo de Lámparas Fluorescentes Compactas*. Informe a la Secretaría de Energía. Ver: <http://energia3.mecon.gov.ar/contenidos/archivos/Reorganizacion/eficiencia/Estudio%20de%20Impactos%20en%20Redes%20de%20Distrib%20por%20LFCs.pdf>
- California Department of Public Health. (2010). *Health Alert*. Ver: <http://epa.gov/mercury/pdfs/skincreamalert.pdf>
- Carnegie Amazon Mercury Ecosystem project. (2012). Ver: <http://dgs.stanford.edu/research/CAMEP/Design.html>
- Castillo Martos M. (2001). *La amalgamación y Bartolomé de Medina*. Anales de la Real Sociedad Española de Química, Segunda Época, págs. 43-49.
- Ceccatelli S., Daré E., Moors M. (2010). *Methylmercury-induced neurotoxicity and apoptosis (Review)*. Chemico-Biological Interactions **188**, 301-308
- Centro Regional Basilea para América del Sur (CRBAS) e Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) Ambiente. (2011). *Minimización y manejo ambientalmente seguro de los desechos que contienen mercurio en plantas de cloro álcali en la República Argentina*. Ver: http://crsbaseilea.inti.gov.ar/pdf/mercurio/informesResiduos/CloroAlcali_Argentina.pdf

- Clarkson T.W., Magos L. (2006). *The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds*. Critical Reviews in Toxicology **36**, 609–662.
- Cooper GS, Parks CG, Treadwell EL, St Clair EW, Gilkeson GS, Dooley MA. (2004). Occupational risk factors for the development of systemic lupus erythematosus. *Journal of Rheumatology* **31**, 1928-1933.
- Cotton F.A., Wilkinson G. (1966). *Advanced Inorganic Chemistry*. Interscience Publishers.
- Dathan J.G., Harvey D.D. (1965). *Pink Disease – Ten years after (The Epilogue)*. *British Medical Journal* **1(5443)**, 1181-1182.
- Darwin E. (1796). *Zoonomia Volume II*. Ver Project Gutenberg e-books, <http://www.gutenberg.org/dirs/2/7/6/0/27600/27600-8.txt>
- Davis, T.L. (1928). Comentario del libro *Avicennae de Congelatione et Conglutinatione Lapidum. Being sections of the Kitâb Al-Shifâ', the Latin and Arabic texts, edited with an English translation of the latter and with critical notes by E. J. Holmyard and D. C. Mandeville. Librairie Orientaliste. Paul Guethner, Paris, 1927*. *Journal of Chemical Education* **5**, 371.
- De Palma G., Mariotti O., Lonati D., Goldoni M., Catalani S., Mutti A., Locatelli C., Apostoli P. (2008). *Toxicokinetics and toxicodynamics of elemental mercury following self-administration*. *Clinical Toxicology (Philadelphia)* **46**, 869-876.
- Di Lello P., Benison G.C., Valafar H., Pitts K.E., Summers A.O., Legault P., Omichinski J.G. (2004). *NMR Structural Studies Reveal a Novel Protein Fold for MerB, the Organomercurial Lyase Involved in the Bacterial Mercury Resistance System*. *Biochemistry* **43**, 8322–8332.
- Engqvist A., Colmsjö A., Skare I. (1998). *Speciation of mercury excreted in feces from individuals with amalgam fillings*. *Archives of Environmental Health* **53**, 205-213.
- Fernández L.E. (2008). EPA Proyecto *Reducción de emisiones de mercurio en la extracción y refina de oro artesanal*. Ver: <http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/DGAAM/mercurio/Gold%20Shop%20Presentation%20-%20Lima%20MEM%20-%20Sep%2015.pdf>

- Gardner R.M., Nyland J.F., Silbergeld E.K. (2010). *Differential immunotoxic effects of inorganic and organic mercury species in vitro*. Toxicology Letters **198**, 182-190.
- Giglio N., Umido V., Gentile, A. (2005). *Valoración del uso de timerosal en las vacunas pediátricas* Revista del Hospital de Niños de Buenos Aires **47**, 197-200.
- Giménez E., Vallejo N.E., Izurieta E.M., Albiano N., Plager M.R., Iarlori R., Guerra B., Fuscaldo A., Fopiano M., De Biase P., Tejo M., Barlotti M. (1981). *Intoxicaciones por mercurio orgánico. Exposición al acetato de fenil mercurio por vía cutánea*. SAT Informa 12: 7-17.
- Global Mercury Project. (2008). *Results of the Awareness Campaign and Technology Demonstration for Artisanal Gold Miners: Summary Report*. http://www.globalmercuryproject.org/documents/non_country%20specific/UN_Final_GMP%20Synopsis%20Report.pdf
- GMEF. (2007). *DECISION 24/3 (Chemicals Management) adopted by the Governing Council/Global Ministerial Environment Forum at its twenty-fourth session (United Nations Environmental Programme). Section IV Mercury*. http://www.unep.org/gc/gc24/docs/GC24_decisions.pdf
- Gotelli C.A., Astolfi E., Cox C., Cernichiari E., Clarkson T.W. (1985). *Early biochemical effects of an organic mercury fungicide on infants: "dose makes the poison"*. Science **227**, 638-640.
- Grandjean P., Herz K.T. (2011). *Methylmercury and brain development: imprecision and underestimation of developmental neurotoxicity in humans*. Mount Sinai Journal of Medicine **78**, 107-118.
- Greenpeace. (2009). *Plan de rescate para el Riachuelo*. Ver: <http://www.greenpeace.org/argentina/es/campanas/contaminacion/riachuelo/Situacion-actual/>).
- Hubbard. (1846). *On the effects of the sub-sulphate of mercury, (turphet mineral) as an emetic*. Provincial Journal of Medicine and Surgery. **24**, 10(25), 288-289. Ver: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2559525/>
- Hursh J.B., Greenwood M.R., Clarkson T.W., Allen J., Demuth S. (1980). *The effect of ethanol on the fate of mercury vapor inhaled by man*. Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics **214**, 520-527.

- IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. (1993). *Beryllium, Cadmium, Mercury, and Exposures in the Glass Manufacturing Industry*. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum **58**, 1-444.
- IOM. (2006). *Seafood Choices: Balancing Benefits and Risks*. Institute of Medicine, Food and Nutrition Board Report. Ver: <http://www.iom.edu/CMS/3788/23788/37679.aspx>
- IPCS. (1991). *Inorganic Mercury*. Ginebra, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 118).
- IPCS. (1990). *Methylmercury*. Ginebra, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 101).
- Lavoisier A.L. (1789). *Tratado elemental de química*. Versión española incluida en *Lavoisier. Vida, pensamiento y obra*, Planeta DeAgostini. ISBN 978-84-674-5115-3.
- Li P., Feng X.B., Qiu G.L., Shang L.H., Li Z.G. (2009). *Mercury pollution in Asia: A review of the contaminated sites* Journal of Hazardous Materials **168**, 591–601
- Lombardi G., Lanzirotti A., Qualls C., Socola F., Ali A.-M., Appenzeller O. (2012). *Five Hundred Years of Mercury Exposure and Adaptation*. Journal of Biomedicine and Biotechnology **2012**, Article ID 472858, doi:10.1155/2012/472858.
- Lyman S.N., Jaffe D.A. (2012). *Formation and fate of oxidized mercury in the upper troposphere and lower stratosphere*. Nature Geoscience **5**, 114-117.
- Martin B. (1988). *Bioinorganic chemistry of toxicity*. En: Seiler H, Sigel H (Eds.), Handbook on toxicity of inorganic compounds. New York: Marcel Dekker, p. 22.
- Meagher R.B. (2000). *Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants*. Current Opinion in Plant Biology **3**, 153-62.
- Ministry of Environment of Japan. (2002). *Minamata Disease. History and Measures*. <http://www.env.go.jp/en/chemi/hs/minamata2002/index.html>

Morel F.M.M., Kraepiel A.M.L., Amyot M. (1998). *The chemical cycle and bioaccumulation of mercury*. Annual Reviews Ecological Systems **29**, 543–566.

Muro L. (1964). *Bartolomé de Medina, Introdutor del Beneficio del Patio en Nueva España*. Historia Mexicana **XIII**, 517-531.

National Status and Trends (NS&T) Program de la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) de EE.UU. (1999). *Sediment Quality Guidelines developed for the National Status and Trend Program*. Ver:

http://response.restoration.noaa.gov/book_shelf/121_sedi_qual_guide.pdf

Nielsen J.B., Andersen O. (1992). *Transplacental passage and fetal deposition of mercury after low-level exposure to methylmercury-effect of seleno-L-methionine*. Journal of Trace Elements and Electrolytes in Health and Disease **6**, 227-232.

Nielsen J.B., Andersen O., Grandjean P. (1994). *Evaluation of mercury in hair, blood and muscle as biomarkers for methylmercury exposure in male and female mice*. Archives of Toxicology **68**, 317-321.

Nielsen J.B., Grandjean P. *Mercury*. (2006). En: Lippmann M, editor. Environmental Toxicants: Human exposures and their health effects. Segunda Edición, Oxford: Wiley Interscience, págs. 563-575.

Nierenberg D.W., Nordgren R.E., Chang M.B., Siegler R.W., Blayney M.B., Hochberg F., Toribara T.Y., Cernichiari, E., Clarkson, T. (1998). *Delayed cerebellar disease and death after accidental exposure to dimethylmercury*. New England Journal of Medicine **338**, 1672–1686.

North R.L. (2000). *Benjamin Rush, MD: assassin or beloved healer?* Proceedings of the Baylor University Medical Center, **13**, 45–49,

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1312212/>

NS&T. (1999). *Sediment Quality Guidelines developed for the National Status and Trend Program*, National Status and Trends (NS&T) Program de la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) de EE.UU. Ver: <http://ccma.nos.noaa.gov/publications/sqg.pdf>

- Odsjö T., Roos A., Johnels A.G. (2004). *The tail feathers of osprey nestlings (Pandion haliaetus L.) as indicators of change in mercury load in the environment of southern Sweden (1969-1998): a case study with a note on the simultaneous intake of selenium*. *Ambio* **33**, 133-137.
- OSPAR Commission. (2000, actualizado 2004). *OSPAR Background Document on Mercury and Organic Mercury Compounds*. Ver: http://www.ospar.org/v_publications/download.asp?v1=p00100
- Pagel W. (1982). *Paracelsus. An introduction to philosophical medicine in the era or Renaissance*. Editorial Karger A.G.
- Paulino C., Apella M.C., Pizarro R., Blesa M.A. (2010). *La contaminación biológica del agua y la desinfección solar*. *Ciencia e Investigación* **60**, 12-29.
- Poulin J., Gibb H. (2008). *Mercurio: Evaluación de la carga de morbilidad ambiental a nivel nacional y local*. Editora: Prüss-Üstün A. Serie Carga de Morbilidad Ambiental, n° 16. Ginebra: Organización Mundial de la Salud.
- Povea Moreno I.M. (2012). *Retrato de una decadencia. Régimen laboral y sistema de explotación en Huancavelica, 1784-1824*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada. ISBN 982-84-694-6009-2.
- Pratt M.D., Belsito D.V., DeLeo V.A., Fowler J.F. Jr, Fransway A.F., Maibach H.I., Marks J.G., Mathias C.G., Rietschel R.L., Sasseville D., Sherertz E.F., Storrs F.J., Taylor J.S., Zug K. (2004). *North American Contact Dermatitis Group patch-test results, 2001-2002 study period*. *Dermatitis* **15**, 176-183.
- ProNaCEI (2004). *Posición de la Comisión Nacional de Seguridad en Vacunas y de la Comisión Nacional de Inmunizaciones respecto al uso del Timerosal en las vacunas*. Documento del Programa Nacional de Control de Enfermedades Inmunológicas del Ministerio de Salud de la Argentina.
- Ribeiro Guevara S., Meili M., Rizzo A., Daga R., Arribére M. (2010). *Sediment records of highly variable mercury inputs to mountain lakes in Patagonia during the past millennium*. *Atmospheric Chemistry and Physics* **10**, 3443-3453.
- Rowland A.S., Baird D.D., Weinberg C.R., Shore D.L., Shy C.M., Wilcox A.J. (1994). *The effect of occupational exposure to mercury vapour on the fertility of female dental assistants*. *Occupational Environmental Medicine* **51**, 28-34.

- Sagrera J.E. de. (1991). *La Química Sagrada. De la Alquimia a la Química del Siglo XVII*. Historia de la Ciencia y de la Técnica Vol. 19. Ediciones Akal.
- Sanei H., Grasby S. E., Beauchamp B. (2011). *Latest Permian mercury anomalies*. *Geology* **40**, 63. DOI: [10.1130/G32596.1](https://doi.org/10.1130/G32596.1)
- Schroeder W.H., Munthe J. (1998). *Atmospheric mercury—an overview*. *Atmospheric Environment* **32**, 809–822.
- Schuurs A.H. (1999). *Reproductive toxicity of occupational mercury. A review of the literature*. *Journal of Dentistry* **27**, 249-256.
- Secretaría de Recursos Naturales y Ambiente Humano. (1999). Estudio de Jülich Forschungszentrum (Alemania).
- Siegel S. (2011). *Threat of Mercury Poisoning Rises With Gold Mining Boom*. Ver: http://e360.yale.edu/feature/threat_of_mercury_poisoning_rises_with_gold_mining_boom/2354/
- Silva I.A., Nyland J.F., Gorman A., Perisse A., Ventura A.M., Santos E.C., Souza J.M., Burek C.L., Rose N.R., Silbergeld E.K. (2004). *Mercury exposure, malaria, and serum antinuclear/antinucleolar antibodies in Amazon populations in Brazil: a cross-sectional study*. *Environmental Health* **3**, 11.
- Skare I., Engqvist A. (1990). *Urinary mercury clearance of dental personnel after a longterm intermission in occupational exposure*. *Swedish Dental Journal* **14**, 255-259.
- Skerfvingi S.B., Copplestone J.F. (1976). *Poisoning caused by the consumption of organomercury-dressed seed in Iraq*. *Bulletin of the World Health Organization* **54**, 101-112.
- Smith D.E., Zuber M.T., Phillips R.J., Solomon S.C., Hauck II S.A., Lemoine F.G., Mazarico E., Neumann G.A., Peale S.J., Margot J.-L., Johnson C.L., Torrence M.h., Perry M.E., Rowlands D.D., Goossens S., Head J.W., Taylor A.H. 2012. *Gravity Field and Internal Structure of Mercury from MESSENGER*. *Science* **13 Abril 2012**, 214-217.
- Snow C. P. (1987). *Las dos culturas y un segundo enfoque*. Alianza Editorial, Madrid, España.

- Solá de los Santos J., Hernández Pérez J.L., Fernández Cruz R. (Grupo Heurema), *Enseñanza de la Física y la Química Sección Orígenes 8*. <http://www.heurema.com/Origenes8.htm>
- Steffen A., Douglas T., Amyot M., Ariya P., Aspmo K., Berg T., Bottenheim J., Brooks S., Cobbett F., Dastoor A., Dommergue A., Ebinghaus R., Ferrari C., Gardfeldt K., Goodsite M. E., Lean D., Poulain A. J., Scherz C., Skov H., Sommar J., Temme C. (2008). *A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow*. *Atmospheric Chemistry and Physics* **8**, 1445-1482.
- Strain J.J., Yeates A.J., van Wijngaarden E., Thurston S.W., Mulhern M.S., McSorley E.M., Watson G.E., Love T.M., Smith T.H., Yost K., Harrington D., Shamlaye C.F., Henderson J., Myers G.J., Davidson P.W. (2015). *Prenatal exposure to methyl mercury from fish consumption and polyunsaturated fatty acids: associations with child development at 20 mo of age in an observational study in the Republic of Seychelles*. *Am J Clin Nutr* *ajcn.100503*.
- Streets D.G., Devane M.K., Lu Z., Bond T.C., Sunderland E.M., Jacob D.J. (2011). *All-Time Releases of Mercury to the Atmosphere from Human Activities*. *Environmental Science & Technology*, **45**, 10485. DOI: 10.1021/es202765m
- Sugiura Y., Tami Y., Tanaka H. (1978). *Selenium protection against mercury toxicity: high binding affinity of methylmercury by selenium-containing ligands in comparison with sulfur-containing ligands*. *Bioinorganic Chemistry* **9**, 167-180.
- Sunderland E.M. (2007). *Mercury exposure from domestic and imported estuarine and marine fish in the U.S. seafood market*. *Environmental Health Perspectives* **115**, 235-242.
- Tácito. (Aproximadamente 100). *Germania (De origine et situ Germanorum)*. Ver: <http://www.fordham.edu/halsall/source/tacitus1.html>
- UNEP. (2006). *Summary of supply, trade and demand information on mercury*
- UNEP. (2010). *Study on mercury sources and emissions, and analysis of cost and effectiveness of control measures. "UNEP Paragraph 29 study"*. Ver:

http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Mercury/Documents/Paragraph29Study/Final%20Report%20Para29_5%20Nov%202010.pdf

UNEP Global Mercury Partnership. (2013). *Overall progress of the United Nations Environment Programme Global Mercury Partnership from July 2010 to June 2012*. Ver: <http://www.unep.org/hazardoussubstances/Mercury/GlobalMercuryPartnership/tabid/1253/Default.aspx>

U.S. Environmental Protection Agency. (1999). *Integrated Risk Information System (IRIS) on Elemental Mercury*. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. Ver: <http://www.epa.gov/iris/subst/0370.htm>

USGS. (2009). *United States Geological Survey Minerals Resources Program* Ver: <http://www.indexmundi.com/minerals/?product=mercury>

US Geological Survey 2010. *Chemical Analyses in the World Coal Quality Inventory, Version 1*. Ver: <http://pubs.usgs.gov/of/2010/1196/>

U.S. Public Health Service (U.S. Treasury Department), Division of Industrial Hygiene. 1937. *A Study of Chronic Mercurialism in the Hatters Fur-Cutting Industry* Public Health Bulletin No. 234

Vahter M., Mottet N.K., Friberg L., Lind B., Shen D.D., Burbacher T. (1994). Speciation of mercury in the primate blood and brain following long-term exposure to methyl mercury. *Toxicology and Apply Pharmacology* **124**, 221-229.

Vitruvius. (Aproximadamente años 27-23 AC). *On architecture* (versión inglesa con textos latinos), Libro VII, Capítulo 8.4, Thayer, B. Ver:

<http://penelope.uchicago.edu/Thayer/E/Roman/Texts/Vitruvius/home.html>

Waldron H.A. (1983). *Did the Mad Hatter have mercury poisoning?* *British Medical Journal* **287**, 1961.

WHO. (2005). *Mercury in Drinking-water*. WHO/SDE/WSH/05.08/10.

WHO. (2012). *Guidance for immunotoxicity risk assessment for chemicals* (IPCS harmonization project document N° 10). Ottawa: World Health Organization, pp. 268-292.

Williams R.J.P. (2006). *My past and a future role for inorganic biochemistry*. Journal of Inorganic Biochemistry **100**, 1908–1924.

Zug K.A., McGinley-Smith D., Warshaw E.M., Taylor J.S., Rietschel R.L., Maibach H.I., Belsito D.V., Fowler J.F. Jr, Storrs F.J., DeLeo V.A., Marks J.G. Jr, Mathias C.G., Pratt M.D., Sasseville D. (2008). *Contact allergy in children referred for patch testing: North American Contact Dermatitis Group data, 2001-2004*. Archives of Dermatology **144**, 1329-1336.

HISTORIA NATURAL Y CULTURAL DEL MERCURIO

El libro recorre la historia del mercurio. ¿Historia natural? ¿Historia cultural? Ambas están fuertemente entrelazadas a través de mitos y creencias y de las propiedades químicas del elemento. El mercurio, líquido metálico adquirió muchos simbolismos en las distintas culturas, jugó un papel importante en la Alquimia y fue usado – bien y mal – por el hombre hasta llegar a la actualidad en que se ha convertido en uno de los “villanos”, uno de los contaminantes que es prioritario reducir en el ambiente.

¿Puente entre “las dos culturas”? ¿Manual de referencia? Dependerá de cada lector qué secciones leer en más detalle, y cuáles reservar como eventual fuente de consulta.

Los autores, conocidos científicos, nos proveen con mucha autoridad un libro que resultará interesante a una amplia variedad de lectores.

Miguel A. Blesa y Gerardo D. Castro

ISBN Nº 978-987-28123-3-1

