

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



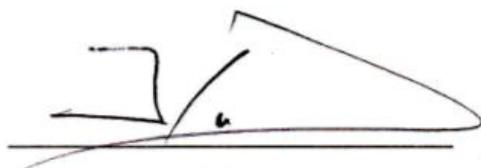
**ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE MERCURIO (Hg) EN EL MATERIAL
PARTICULADO SEDIMENTADO Y EN LOS SUELOS ADYACENTES A LA
ZONA INDUSTRIAL DE LA CIUDAD DE VALENCIA, ESTADO CARABOBO-
VENEZUELA.**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por el Br. Gimmy
Medina para optar al título de
Licenciado en Química.

Caracas, Mayo de 2016

ACTA

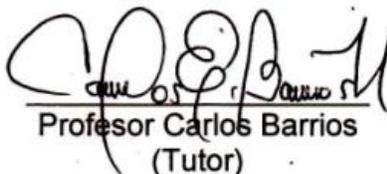
Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE MERCURIO (Hg) EN EL MATERIAL PARTICULADO SEDIMENTADO Y EN LOS SUELOS ADYACENTES A LA ZONA INDUSTRIAL DE LA CIUDAD DE VALENCIA, ESTADO CARABOBO-VENEZUELA**. Presentado por el Br. Gimmy Medina, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna casa de Estudio para optar por el título de Licenciado en Química.



Profesor José Vicente Gutiérrez
(Jurado)



Profesora Raiza Fernández Malavé
(Jurado)



Profesor Carlos Barrios
(Tutor)

ACTA

Yo profesor Carlos Barrios, Investigador del Centro de Geoquímica del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Universidad Central de Venezuela.

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE MERCURIO (Hg) EN EL MATERIAL PARTICULADO SEDIMENTADO Y EN LOS SUELOS ADYACENTES A LA ZONA INDUSTRIAL DE LA CIUDAD DE VALENCIA, ESTADO CARABOBO-VENEZUELA.

Que presenta el Br. Gimmy Medina, para aspirar al título de Licenciado en Química, se está realizando en el Laboratorio de Suelos y Sedimentos adscrito al Centro de Geoquímica del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante los años 2015 y 2016, y con esta fecha autorizo su presentación.

Caracas, Mayo de 2016



Profesor Carlos Barrios
(Tutor)

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tuvo como finalidad estudiar la concentración de mercurio (Hg) en el material particulado sedimentado y en los suelos adyacentes a la zona industrial de la ciudad de Valencia, en el Estado Carabobo-Venezuela. Se recolectaron un total de 47 muestras [divididas entre muestras de material particulado sedimentado (11 muestras de polvo) y muestras de suelo (19 muestras para (0-5) cm y 17 muestras para (5-10) cm)] durante la segunda semana del mes de Junio del año 2015. La toma de muestra se realizó en distintos puntos de la zona industrial de la ciudad de Valencia, específicamente entre los municipios Valencia, San Diego, Los Guayos y Guacara. Los sitios de muestreo fueron escogidos tomando en cuenta la cercanía con respecto a algunas industrias, la dirección de los vientos así como la accesibilidad del lugar, por lo que entre dichos puntos de recolección estuvieron el polvo de bordes de carreteras (cunetas de desagüe), polvo acumulado en ramas y hojas de árboles, así como los suelos (cercanos a industrias) ubicados en terrenos, bordes de carreteras o de aceras, entre otros. Una vez en el laboratorio las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente durante una semana, seguidamente a cada una se les realizó un disgregado con el fin de homogeneizarla, las muestras de suelos fueron pasadas por un tamiz de 2 mm y las de polvo por un tamiz de 63 μm , se trabajó solo con las fracciones inferiores de los tamices, como método de digestión se utilizó el propuesto por Zagal y Sadzawka (2007) modificado. Para la determinación de las concentraciones de Hg en las muestras se usó el método de la regresión lineal por mínimos cuadrados, y las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro de fluorescencia atómica con generación de vapor el cual posee una alta sensibilidad para la detección del Hg.

Los valores de concentraciones de Hg obtenidos para las muestras de material particulado sedimentado estuvieron en el intervalo de (15,0-488) ppb en tanto que para las muestras de suelo para (0-5) cm el intervalo fue de (15,9-376) ppb y para (5-10) cm fue de (14,4-588) ppb. Las concentraciones de estos conjuntos de datos no se ajustaron a una distribución normal, sin embargo, no se encontraron valores

anómalos entre los mismos. Se concluyó que dados los valores normales de Hg en suelos (20-150) $\mu\text{g Hg/Kg}$ y sabiendo que la litología de la zona no presenta minerales que contengan Hg, es posible afirmar que la presencia de este contaminante en las muestras es producto de la actividad antropogénica en la zona.

Las concentraciones de Hg obtenidas para las muestras de suelo fueron comparadas con los intervalos o límites permisibles para Hg en suelo de distintos países u organizaciones encontrándose que la gran mayoría de las muestras sobrepasaron dichos valores límites, y que dada la influencia de las fuentes antropogénicas [como alfarerías, obras en construcción, industrias de fabricación de productos cerámicos, industrias con equipos que generen calor (planta galvanizadora, planta productora de vidrio, planta de alimentos para animales), entre otros] presentes en la zona se han de esperar aumentos en los niveles de concentración de Hg.

Palabras clave: mercurio, material particulado sedimentado, suelos, zona industrial de valencia, fuentes antropogénicas, actividad antropogénica, litología de la zona, mineral de cinabrio, emisión, viento, fuente emisora.

ÍNDICE

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Objetivo general.....	5
1.2. Objetivos específicos.....	5
2. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1. Propiedades físico-químicas del Hg.....	6
2.2. Principales compuestos de mercurio.....	7
2.2.1. Compuestos Inorgánicos.....	7
2.2.2. Compuestos Orgánicos.....	8
2.3. Metabolismo del mercurio.....	9
2.4. Presencia del Hg en la Naturaleza.....	14
2.4.1. Atmósfera.....	14
2.4.2. Suelos y sedimentos.....	15
2.4.3. Aguas.....	16
2.5. Fuentes de emisión de mercurio.....	19
2.5.1. Fuentes naturales.....	19
2.5.2. Fuentes antropogénicas.....	20
2.5.2.1. Fuentes puntuales.....	20
2.5.2.2. Fuentes difusas.....	23
2.6. Destinos de las emisiones de Hg al medio ambiente y tipos de emisiones hacia cada medio receptor.....	23
2.6.1. Atmósfera.....	23
2.6.2. Agua (medio acuático).....	24
2.6.3. Suelo (medio terrestre).....	24
2.7. Ciclo del mercurio.....	25
2.7.1. Ciclo natural del mercurio.....	25

2.7.2. Ciclo antropogénico del mercurio.....	25
2.7.3. Ciclo de biotransformación.....	25
2.8. Efectos del Hg sobre la salud.....	29
2.9. Material particulado atmosférico.....	31
2.9.1. Tamaño de partícula.....	32
2.9.2. Vida media de las partículas en la atmósfera.....	33
3. ANTECEDENTES.....	35
4. ZONA DE ESTUDIO.....	43
4.1. Localización.....	43
4.2. Orografía.....	44
4.3. Hidrografía.....	46
4.4. Clima.....	46
4.5. Economía.....	47
4.5.1. Industria.....	48
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	51
5.1. Etapa de campo (Muestreo).....	51
5.2. Etapa de laboratorio.....	57
6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	60
6.1. Curva de calibración.....	60
6.2. Validación del método.....	62
6.3. Concentración de Hg en la muestras de material particulado sedimentado.....	62
6.3.1. Tratamiento estadístico de los datos correspondiente a las muestras de material particulado sedimentado.....	70
6.4. Concentración de Hg en las muestras de suelos.....	73
6.4.1. Tratamiento estadístico de los datos correspondiente a las muestras de suelos.....	85

6.4.2. Comparación de las concentraciones de Hg en las muestras de suelos con los rangos o valores límites permisibles para Hg en suelo.....	90
7. CONCLUSIONES.....	92
8. RECOMENDACIONES.....	93
9. BIBLIOGRAFÍA.....	94
10. ANEXOS.....	105

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades físico-químicas del Hg.....	6
Tabla 2. Relaciones de mercurio Hematíes/plasma.....	11
Tabla 3. Vida media biológica para los distintos tipos de mercurio.....	12
Tabla 4. Concentraciones medias de mercurio total en diferentes muestras medioambientales.....	19
Tabla 5. Detalles de la campaña de muestreo.....	54
Tabla 6. Condiciones instrumentales para la determinación de la concentración de mercurio (Hg).....	58
Tabla 7. Reactivos utilizados en el análisis.....	59
Tabla 8. Concentración y señal de los patrones.....	61
Tabla 9. Concentración y parámetros estadísticos calculados para el estándar.....	62
Tabla 10. Concentraciones de Hg las muestras de material particulado sedimentado.....	66
Tabla 11. Tratamiento estadístico de los datos correspondiente a las muestras de material particulado sedimentado.....	71
Tabla 12. Concentraciones de Hg en las muestras de suelos.....	73
Tabla 13. Clases texturales de suelos, según el USDA.....	85
Tabla 14. Tratamiento estadístico de los datos correspondiente a las muestras de suelos (0-5) cm.....	87

Tabla 15. Tratamiento estadístico de los datos correspondiente a las muestras de suelos (5-10) cm.....	87
---	-----------

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura de algunos compuestos orgánicos de mercurio.....	9
Figura 2. Vida media biológica ($t_{1/2}$) del metilmercurio en sangre y en un capilar sanguíneo.....	12
Figura 3. Proceso LADME para el mercurio.....	13
Figura 4. Transporte del Hg a nivel mundial.....	15
Figura 5. Fuentes naturales y antropogénicas de emisión de mercurio al ambiente.....	23
Figura 6. Ciclo natural y antropogénico del Hg.....	27
Figura 7. Ciclo antropogénico del Hg.....	27
Figura 8. Biotransformación del Hg en las aguas.....	28
Figura 9. Distribución del Hg en los diferentes compartimentos medioambientales.....	28
Figura 10. Órganos más afectados por la exposición por Hg.....	31
Figura 11. Distribución del número de partículas en función del diámetro.....	33
Figura 12. Mapa del estado Carabobo con sus 14 municipios y mapas de la ciudad de Valencia y del municipio Valencia.....	44
Figura 13. Orografía de la ciudad de Valencia (resaltados en amarillo están los 5 municipios de la ciudad).....	45
Figura 14. Condiciones climáticas para la ciudad de Valencia.....	47
Figura 15. Zonas industriales de la ciudad de Valencia (resaltados en amarillo algunas zonas industriales de la ciudad).....	49

Figura 16. Zona industrial Carabobo.....	50
Figura 17. Zona industrial sur.....	50
Figura 18. Zona de muestreo.....	52
Figura 19. Algunos puntos de muestreo.....	53
Figura 20. Muestreo de polvo y suelo; tubos de PVC.....	53
Figura 21. Espectrofotómetro de fluorescencia atómica con generación de vapor.....	57
Figura 22. Concentraciones de Hg y ubicación de las muestras de material particulado sedimentado.....	67
Figura 23. Zona de recolección del punto P18.....	68
Figura 24. Zona de recolección del punto P6.....	69
Figura 25. Zona de recolección de los puntos P2 y P4.....	69
Figura 26. Datos climatológicos de la zona para el día del muestreo.....	70
Figura 27. Concentraciones de Hg en las muestras de suelos (0-5) cm.....	80
Figura 28. Concentraciones de Hg en las muestras de suelos (5-10) cm....	81
Figura 29. Zona de recolección del punto P5.....	82
Figura 30. Zona de recolección del punto P19.....	82
Figura 31. Zona de recolección del punto P10.....	83
Figura 32. Zona de recolección del punto P7.....	83
Figura 33. Zona de recolección del punto P9.....	8

ÍNDICE DE GRÁFICOS

	Pág.
Gráfico 1. Curva de calibración.....	61
Gráfico 2. Histograma de las concentraciones de Hg en las muestras de material particulado sedimentado.....	72
Gráfico 3. Diagrama de cajas y bigotes de las concentraciones de Hg en las muestras de material particulado sedimentado.....	72
Gráfico 4. Concentración de Hg en las muestras de suelos.....	84
Gráfico 5. Histograma de las concentraciones de Hg en las muestras de suelos (0-5) cm.....	88
Gráfico 6. Diagrama de cajas y bigotes de las concentraciones de Hg en las muestras de suelos (0-5) cm.....	88
Gráfico 7. Histograma de las concentraciones de Hg en las muestras de suelos (5-10) cm.....	89
Gráfico 8. Diagrama de cajas y bigotes de las concentraciones de Hg en las muestras de suelos (5-10) cm.....	89
Gráfico 9. Concentraciones de Hg en muestras de suelos y límites permisibles para diferentes países.....	91

1. INTRODUCCIÓN.

El mercurio se da de manera natural en el medio ambiente y existe en una gran variedad de formas. Es un elemento químico de número atómico 80, ubicándose en la familia de los metales de transición de la tabla periódica. En su forma pura, se le conoce como mercurio elemental o metálico (representado también como Hg^0). Rara vez se le encuentra en su forma pura como metal líquido es más común en compuestos y sales inorgánicas. El mercurio puede enlazarse con otros compuestos como mercurio monovalente o divalente (representado como Hg^{+1} y Hg^{+2} , respectivamente). A partir del Hg^{+2} se pueden formar muchos compuestos orgánicos e inorgánicos de mercurio ^[1].

El Hg elemental (Hg^0) y Hg divalente (Hg^{+2}) son las principales formas existentes en la atmósfera, este último se compone de Hg gaseoso divalente (Hg^{+2}) y partículas divalentes de Hg (HgP) ^[2] ^[3]. En comparación con un tiempo de residencia en la atmósfera relativamente mucho más corto de horas para especies divalentes de Hg, el tiempo medio de residencia del Hg^0 (elemental) en la atmósfera tiene un período más largo de 0,5-2 años, lo que permite su transporte a largas distancias en la atmósfera y contribuye al ciclo mundial del Hg ^[2].

El mercurio se extrae del sulfuro de mercurio (mineral de cinabrio) ^[1] ^[4], a lo largo de la historia, los yacimientos de cinabrio han sido la fuente mineral para la extracción comercial de mercurio metálico. La forma metálica se refina a partir del mineral de sulfuro de mercurio calentando el mineral a temperaturas superiores a los 540° C. De esta manera se vaporiza el mercurio contenido en el mineral, y luego se captan y enfrían los vapores para formar el mercurio metálico líquido ^[5].

La mayoría de los compuestos inorgánicos de mercurio son polvos blancos o cristalinos, excepto el sulfuro de mercurio que es rojo y se torna blanco al exponerse a la luz. Entre los compuestos inorgánicos de mercurio más comunes en la corteza terrestre se tienen los siguientes: sulfuro de mercurio (HgS), óxido de mercurio (HgO), cloruro de mercurio (HgCl_2) ^[6]. Cuando el mercurio se combina con carbono se forman compuestos conocidos como compuestos orgánicos de

mercurio u organomercuricos, los compuestos organomercuricos se producen como consecuencia de procesos naturales, así como de síntesis directa ^[6]. El compuesto orgánico de mercurio más frecuente es el metilmercurio, que se forma cuando el mercurio de los mares, lagos y ríos es biotransformado por microorganismos acuáticos ^[7], este posee una toxicidad mucho más elevada que el mercurio elemental y que los compuestos inorgánicos.

La fuente más importante de contaminación con mercurio son las emisiones al aire, pero se producen también emisiones de mercurio de diversas fuentes que van directamente al agua y a los suelos. Una vez que el mercurio emitido al aire es depositado, los microorganismos pueden transformarlo a mercurio metílico, una forma altamente tóxica que se acumula en los peces, mariscos y demás organismos o biota que se alimentan de peces. Los peces y los mariscos son las principales fuentes de exposición de mercurio metílico en los seres humanos ^[8].

Las fuentes antropogénicas de mercurio contribuyen significativamente a las concentraciones de este en los sistemas naturales y comprenden las operaciones de minería, procesos industriales, combustión de combustibles fósiles, producción de cemento y la incineración de residuos sanitarios, químicos y municipales ^[7]. También producen liberaciones las industrias cloro alcalinas de fabricación del papel, instrumental médico (termómetros, amalgamas dentales), termostatos, lámparas fluorescentes, faros de automóviles y pinturas ^[9].

En Venezuela una de las más importantes y ampliamente estudiadas fuentes antropogénicas de emisiones de mercurio es la actividad minera del oro siendo la zona más afectada el Sureste del país, específicamente el Estado Bolívar cerca del límite con Brasil y Guyana. Los ríos venezolanos son reservorios de las zonas de minería del oro ya que recogen sus residuos, con el subsiguiente proceso de bioacumulación del metal en las especies piscícolas, afectando la calidad de vida de los habitantes de los pueblos ribereños para quienes el pescado es parte fundamental de su dieta ^{[10][11]}.

Aparte de la exposición relacionada con la minería del oro, no se pueden pasar desapercibidas otras fuentes de origen ocupacional (fabricación de bombillos fluorescentes, producción de cemento, uso en laboratorios, amalgamas odontológicas, fabricación de termómetros, entre otros) ^[11] las cuales también han de aportar grandes cantidades de mercurio al ambiente, por ejemplo en una investigación realizada por Fuentes et al. (2007) se realizó un diagnóstico de la contaminación por mercurio en el personal de una unidad odontológica de Caracas encontrándose que el 21% de la población evaluada presento en muestras de sangre niveles superiores al valor umbral de Hg (15 µg/l) ^[12]. Una de las fuentes de emisión de mercurio al ambiente más nueva en el país es la relacionada con los bombillos ahorradores o fluorescentes dañados, debido a la falta de programas de desechos seguros, dependiendo la marca, diseño, potencia y precio, los bombillos “ahorradores” contienen entre 3 y 10 mg de mercurio. Según los límites vigentes para agua potable (0,001 mg por litro) el mercurio contenido en un solo bombillo ahorrador podría contaminar entre 4000 y 8000 litros de agua ^[13] pudiendo ocasionar un alto impacto ambiental debido al uso masivo de estos bombillos en el país ^{[14][15]}.

Anteriormente se mencionó que la principal incorporación de mercurio al ambiente son las emisiones al aire las cuales terminaran en la atmosfera y dependiendo de su forma (mercurio divalente o elemental) tenderán a permanecer en menor o mayor tiempo en ella, sin embargo, cumplido ese tiempo la mayor parte de ese mercurio será depositado en la superficie terrestre convirtiendo a los suelos en uno de los mayores depósitos de este contaminante y al mismo tiempo en uno de los mejores elementos de estudio para la determinación de la concentración de contaminantes presentes en una determinada zona.

Si bien sabemos que la fuente de emisión más estudiada en este país es la actividad minera, esta solo está concentrada en un conjunto de zonas específicas (la mayoría ubicadas en un solo estado) por lo que se dejan de lado los demás estados en donde a pesar de no existir actividad minera se han encontrado cantidades apreciables de este contaminante, es por esto que merecen también

atención los otros tipos de fuentes antrópicas, las cuales también pueden aportar grandes cantidades de mercurio al ambiente. En otros países las mayores concentraciones de mercurio no debidas a las actividades mineras se han encontrado en zonas con altas densidades poblacionales e industrializadas (zonas con un gran número de industrias). Venezuela cuenta con una gran cantidad de industriales a lo largo de su territorio, sin embargo, la ciudad de Valencia de hecho es considerada como la ciudad industrial de Venezuela debido a la masiva cantidad de industrias allí establecidas, además está entre las más pobladas del país por lo que en materia de emisión e incorporación de dicho contaminante a nivel poblacional debe existir una relación muy alta, en épocas anteriores la ubicación de muchas de estas industrias en relación a las zonas pobladas estaba en el orden de varios kilómetros a veces cientos y en esta caso solo las partículas con un largo tiempo de residencia en la atmosfera podrían o no llegar (dependiendo de la dinámica de los vientos así como de otros factores) pero en la actualidad debido al incremento de la densidad demográfica el margen o la distancia cada vez es menor, esto se traduce en un aumento en la probabilidad de la incorporación de dicho contaminante en las zonas pobladas ya que a una menor distancia de la posible fuente emisora la cantidad de partículas a la cual está expuesta la población es mayor. Ahora bien no solo llega Hg a la atmosfera sino a todos los compartimientos medioambientales ya que el mercurio emitido a la atmosfera tendera a depositarse en la superficie terrestre (fuente de donde se realizara la toma de muestras) así como en los cuerpos de agua (como el lago de Valencia la cuenca endorreica más importante de Venezuela), aumentando por tal la posibilidad de la incorporación de dicho contaminante en las zonas pobladas y aún más importante en el organismo de las personas que allí habitan. Este hecho incentivo al estudio de los niveles de mercurio presentes en esta zona, y además permitió establecer una serie de objetivos los cuales se presentan a continuación.

1.1 Objetivo general.

Estudiar la concentración de mercurio (Hg) en el material particulado sedimentado y en los suelos adyacentes a la zona industrial de la ciudad de Valencia, Estado Carabobo-Venezuela.

1.2 Objetivos específicos.

- Determinar la concentración de mercurio (Hg) en el material particulado sedimentado y en los suelos adyacentes a la zona industrial de la ciudad de Valencia.
- Comprobar si los valores obtenidos se encuentran dentro de los límites establecidos por las normativas internacionales (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), Unión Europea (U.E.), Agencia de protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), entre otros).
- Inferir la(s) posible(s) fuente(s) de emisión de Hg, correlacionando los resultados obtenidos con la ubicación de las plantas industriales presentes en la zona.

2. MARCO TEÓRICO.

A continuación se presenta el contenido teórico sobre el cual se sustenta la presente investigación y que a su vez permitirá una mayor comprensión de la misma abarcando aspectos como: propiedades físico-químicas del elemento en estudio, principales compuestos, metabolismo del Hg en el organismo, presencia en los distintos compartimientos de la naturaleza, destinos de las emisiones al medio ambiente y tipos de emisiones hacia cada medio receptor, fuentes de emisión de Hg, ciclos del Hg y efectos sobre la salud.

2.1. Propiedades físico-químicas del Hg.

El mercurio se encuentra de manera natural en el medio ambiente y existe en una gran variedad de formas. Es un elemento que está presente de forma natural en la corteza terrestre, es un metal pesado, ligeramente volátil a temperatura ambiente, siendo el único elemento químico metálico que permanece líquido a esa temperatura. Es un elemento químico de número atómico 80, ubicándose en la familia de los metales de transición (familia del zinc) de la tabla periódica; funde a -38,87 °C y entra en ebullición a 356,72 °C. Otras propiedades químicas del mercurio están citadas en la Tabla 1 ^[5].

Tabla 1. Propiedades físico-químicas del Hg ^[5].

Punto de ebullición	356,72°C
Punto de fusión	-38,87°C
Peso molecular	200,59
Temperatura crítica	1.462°C
Presión crítica	1.587 atm
Densidad (25°C)	13,534
Calor de vaporización (25°C)	14,652 K cal / mol
Tensión superficial (25°C)	484 dinas / cm
Presión de vapor (25°C)	2 x 10 ⁻³ mm Hg
Viscosidad (20°C)	1,55 m Pa seg (15,5 mili poise)
Resistividad (20°C)	95,76 μ cm
Solubilidad (25°C)	0,28 μ moles / L H ₂ O

El mercurio tiene siete isótopos estables (196, 198, 199, 200, 201, 202, 204) y cuatro isótopos radiactivos inestables (194, 195, 197, 203). Puede existir en tres estados de oxidación: Hg^0 (metálico), Hg_2^{+2} (mercurioso) y Hg^{+2} (mercúrico), siendo sus propiedades muy diferentes en función del mismo ^[16]. La configuración electrónica del mercurio es $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$, por lo que puede perder con relativa facilidad los dos electrones de la capa s, de ahí que los estados de oxidación más comunes sean 0, +1 y +2. Es un metal poco electropositivo ($\epsilon = 2,0$ a comparar con la del hidrógeno (2,2), o la del boro (2,04)). De hecho tiene una gran tendencia a dar compuestos de naturaleza fundamentalmente covalente ^[17]. La formas mercúricas y mercuriosas pueden formar un gran número de compuestos orgánicos e inorgánicos, aunque la forma mercuriosa es raramente estable bajo condiciones ambientales convencionales ^[16].

La mayor parte del mercurio presente en el medio ambiente (exceptuando la atmósfera) se encuentra en forma de sales mercúricas inorgánicas y compuestos organomercúricos. Estos últimos vienen definidos por la presencia de un enlace C-Hg covalente ^[16]. Las sales inorgánicas de mercurio varían de color, los óxidos y yoduros son amarillos, mientras que los sulfuros pueden ser negros o cafés, generalmente son sólidas a temperatura ambiente ^[18].

2.2. Principales compuestos de mercurio.

Tanto el mercurio mercurioso como el mercurio mercúrico forman diversos compuestos orgánicos e inorgánicos a través de su unión con diferentes elementos químicos, denominados especies o compuestos de mercurio, siendo las más comúnmente encontradas las citadas en los siguientes apartados.

2.2.1. Compuestos Inorgánicos.

Las especies inorgánicas dentro de las cadenas tróficas están constituidas por el propio Hg metálico, el óxido de mercurio HgO y dos especies iónicas, el catión mercúrico Hg^{+2} y el mercurioso Hg_2^{+2} a partir de los cuales se pueden formar los siguientes compuestos ^[19]:

- Óxidos de mercurio HgO

- Cloruros de mercurio Hg_2Cl_2 , HgCl_2
- Yoduros de mercurio Hg_2I_2 , HgI_2
- Nitratos de mercurio. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- Cianuro de mercurio (II) $\text{Hg}(\text{CN})_2$
- Oxicianuro de mercurio (II) $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{O}$
- Tiocianato de mercurio (II) $\text{Hg}(\text{SCN})_2$
- Fulminato de mercurio (II) $\text{Hg}(\text{CNO})_2$

2.2.2. Compuestos Orgánicos.

Las especies orgánicas son habitualmente tres: el dimetil mercurio $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, el metil mercurio CH_3Hg^+ y el fenil mercurio $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$. Se absorben por vía cutánea, por lo que el empleo de jabones antisépticos organomercuriales, es por tanto una fuente de entrada de mercurio.

Algunas especies orgánicas, se han empleado como diuréticos o antisépticos. El Novasurol (Mercuriclorofenoxiacetato de sodioveronal) o el Neptal, se utilizan como diuréticos en inyección intramuscular. En ambos casos, el mercurio es fácilmente liberado, pero su acción tóxica está disminuida por su unión a la molécula orgánica.

Como antiséptico, el más utilizado es el Mercurocromo o Merbromina ($\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_2\text{HgNa}_2\text{O}_6$), el cual es un compuesto organomercurial de color verde en estado sólido, poco irritante, que puede causar reacciones de hipersensibilización. Contiene un 27% de mercurio y es soluble en agua dando una solución rojo carmín, se utiliza en concentraciones de 0,5-2% en agua. También se usa para estos fines, el borato de fenilmercurio ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg})_2\text{HBO}_3$), veinte veces más activo y menos tóxico que el anterior. El Mercurofeno, Tiomersol o Mertiolate ($\text{C}_9\text{H}_9\text{HgNaO}_2\text{S}$), Nitromersol ($\text{C}_7\text{H}_5\text{HgNO}_3$) o el Nitrato de fenilmercurio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{HgNO}_3$), también son de acción antiséptica, y aunque son poco irritantes, producen reacciones de sensibilización (figura 1) ^[19].

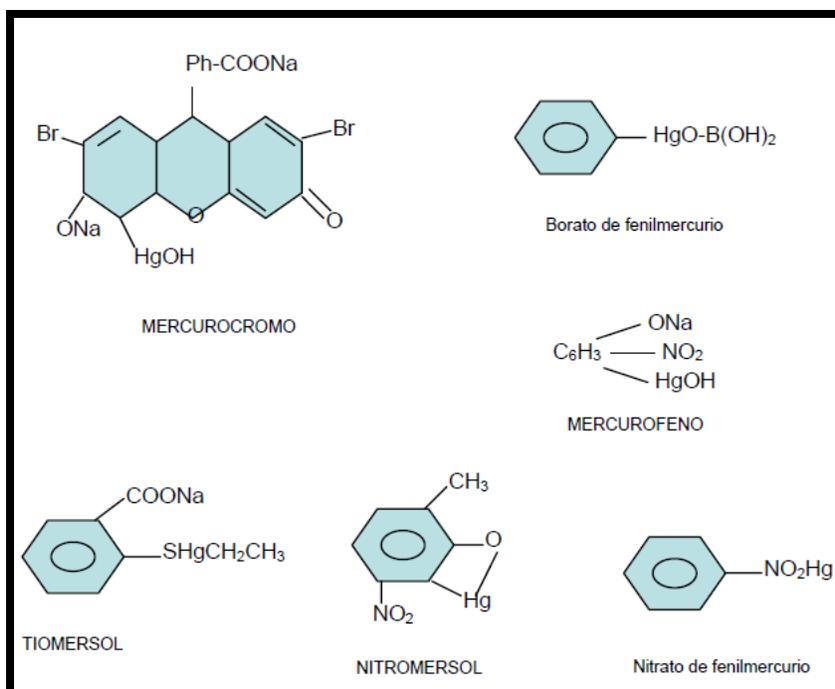


Figura 1. Estructura de algunos compuestos orgánicos de mercurio ^[19].

Como fungicidas, se emplean el cloruro de etilmercurio o Ceresán (C₂H₅HgCl), el fosfato de etiomercuro o Samesán, el cloruro de metoxietilmercurio, el silicato de metoxietilmercurio y el metilmercurediciandiamida o Panógeno ^[19].

De las especies orgánicas, la que más interés tiene es el metil mercurio (CH₃)Hg⁺, que es acumulado por la fauna marina, y por tanto incorporado a las cadenas tróficas con facilidad. El descubrimiento de esta especie en los peces, dio lugar al esclarecimiento del ciclo biológico del mercurio. También son interesantes las propias sales del metilmercurio (CH₃)HgX (Cl, Fosfatos) y el fenilmercurio y sus sales C₆H₅Hg X (Cl, acetato), usados en el tratamiento de semillas. Estas especies orgánicas, son liposolubles y fácilmente absorbibles, acumulándose en glóbulos rojos y producen alteraciones importantes en el sistema nervioso central ^[19].

2.3. Metabolismo del mercurio.

El mercurio, se absorbe por tres vías, la gastrointestinal, la respiratoria y la dérmica. Las especies químicas que entran por la vía gastrointestinal, son el Hg metálico, Hg⁺² y las especies orgánicas de mercurio (dimetil mercurio (CH₃)₂Hg, el metil mercurio CH₃Hg⁺ y el fenil mercurio C₆H₅Hg⁺). La absorción del primero, por

esta vía es por ingesta accidental, y no se absorbe más del 0,01%, por lo que sus efectos tóxicos son prácticamente inexistentes. El Hg^{2+} , sin embargo, se puede absorber hasta un 15%, y las especies orgánicas hasta el 80%, por lo que potencialmente son muy tóxicas. Por otro lado por vía respiratoria, por inhalación directa, se absorben dos especies presentes en la atmósfera, el Hg metálico en forma de vapor y el HgO , este último en forma de partículas. La absorción de éstas es del orden de un 80-90%, por lo que por esta vía si suponen un peligro toxicológico los vapores de Hg, por su alta absorción. Por último, es importante destacar la difícil absorción dérmica de las especies inorgánicas de mercurio [19] [20] [21] [22].

Después de su penetración en el organismo, el mercurio metálico persiste de manera transitoria en forma metálica y es transportado a los diferentes órganos, donde es rápidamente oxidado a ion mercurio Hg^{+2} , que puede unirse con las proteínas hemáticas (sangre) e hísticas (tejido). Hay que señalar que en las células una parte de ion mercurio Hg^{+2} puede sufrir una reducción a mercurio metálico Hg^0 , esta reacción esta catalizada por un sistema presente en el citoplasma celular. La oxidación de Hg^0 a Hg^{+2} es catalizada por la enzima catalasa localizada en los peroxisomas.

Una vez absorbido, el transporte se realiza por los distintos constituyentes de la sangre (glóbulos rojos y plasma específicamente). En el caso del vapor de mercurio (Hg^0) la relación glóbulos rojos/plasma está entre 1,5-2 aproximadamente, estimándose en 2 en los primeros días de la exposición, para las sales inorgánicas de mercurio, esta relación es mucho menor, de 0,4. El cociente de hematíes o glóbulos rojos/plasma para el metil mercurio es aproximadamente de 10, esto quiere decir que la mayoría de los compuestos orgánicos (90%) son transportados en la células rojas, mientras que el mercurio inorgánico (50%) es movilizado por el plasma unido a la albúmina [23] [24].

En la tabla 2, se observa la relación Hematíes/plasma de diferentes especies de mercurio, subrayando el alto valor del metilmercurio y el más bajo del Hg^{2+} [19].

Tabla 2. Relaciones de mercurio Hematíes/plasma ^[19].

Especie	Hematíes/Plasma
CH ₃ Hg ⁺	10
Hg ⁺²	0,4
Hg	2

El bajo valor del Hg⁺² indica que las especies inorgánicas deben ser más fáciles de eliminar, ya que se unen en el plasma a la cisteína (C₃H₇NO₂S), formando un complejo plasmático que se elimina por los riñones en forma de acetil cisteinato (C₅H₉NO₃S) el cual es soluble en agua. En cambio un alto valor como el del CH₃Hg⁺ indica que las especies orgánicas R-Hg, son de muy difícil eliminación, con periodos de semivida biológica o vida media biológica (tiempo requerido para que la cantidad de una sustancia en particular en un sistema biológico sea reducida a la mitad de su valor, a través de procesos biológicos) muy largos, que rondan los 69 días ^{[19] [25]} o los 120 días ^{[24] [26]}. El CH₃Hg⁺ penetra la membrana del eritrocito (glóbulo rojo) y se une a la hemoglobina ^{[23] [24]} (es una proteína globular, que está presente en altas concentraciones en los glóbulos rojos y se encarga del transporte de O₂ del aparato respiratorio hacia los tejidos periféricos; y del transporte de CO₂ de los tejidos periféricos hasta los pulmones para ser excretados) ^[26] esto permite que atraviesen la barrera hematoencefálica, y produzcan encefalopatías graves ^{[19] [25]}.

En las especies inorgánicas de mercurio la vía de excreción más importante es la digestiva y, en menor porcentaje, la urinaria, respiratoria y sudorípara. En orina, la semivida es de 40-90 días. Este dato es importante pues se considera un marcador biológico de las exposiciones crónicas ^{[9] [27] [28]}. En el caso de las especies orgánicas de mercurio (como el CH₃Hg⁺) la mayor parte (hasta un 90%) se excreta por las heces desde el hígado vía bilis, presentando el llamado ciclo enterohepático. Durante su eliminación, el CH₃Hg⁺ experimenta la recirculación enterohepática pasando al tracto gastrointestinal de donde parte, es eliminado por las heces y una parte es reabsorbido hacia el plasma, cerrándose este ciclo. Este proceso es el que determina su lenta eliminación dando lugar a un riesgo elevado de acumulación ^{[23] [24]}. La excreción urinaria y por la leche materna es menor, los

lactantes tienen capacidad de eliminación limitada pues carecen de las bacterias que producen la desmetilación ^{[9] [27]}.

En la figura 2 se muestra la vida media biológica ($t_{1/2}$) del metilmercurio, en sangre y en un capilar sanguíneo. La cantidad acumulada crece rápidamente al principio de la exposición y se sostiene a los 69 días (vida media biológica). En el mercurio metálico la vida media es más baja, de 23-40 días ^[19]. En tanto en la tabla 3 se observa la vida media biológica reportada para los distintos tipos de mercurio.

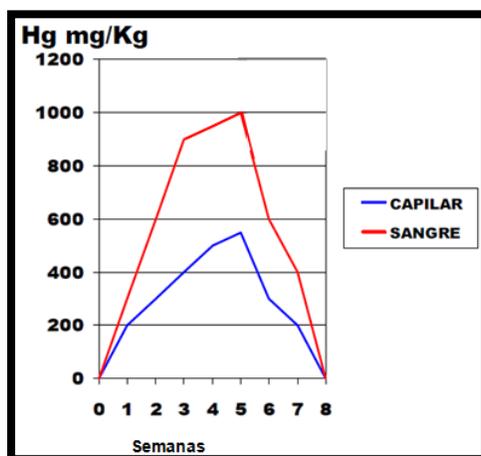


Figura 2. Vida media biológica ($t_{1/2}$) del metilmercurio en sangre y en un capilar sanguíneo ^[19].

Tabla 3. Vida media biológica para los distintos tipos de mercurio ^{[23] [24]}.

COMPUESTO MERCURIO	VIDA MEDIA BIOLÓGICA ORGANISMO EN CONJUNTO	VIDA MEDIA BIOLÓGICA EN ÓRGANOS Y TEJIDOS
Mercurio inorgánico	Mujeres: 29 a 41 días Media : 37 días ----- Hombres: 32 a 60 días Media: 48 días	Sangre: 20 a 28 días
Mercurio elemental	35 a 90 días Media: 60 días	Pulmón: 1,7 días Riñón: 64 días Cerebro > 1 año
Metilmercurio	110 a 190 días Media: 120 días	Sangre: 70 días Cerebro: 240 días

En la figura 3, se muestra un esquema completo del proceso LADME (Liberación, Absorción, Distribución, Metabolismo, Excreción) del mercurio, en donde se aprecia que los sitios de almacenaje preferidos del mercurio son los huesos [donde la especie inorgánica Hg^{2+} puede sustituir isomórficamente al Ca^{2+} en la hidroxiapatita ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$)], en el cabello, en el hígado (donde se une a una metalotioneína de almacenaje), en el cerebro y en la placenta, donde penetran las especies mercuriales orgánicas y producen efectos muy tóxicos, como se mencionó anteriormente. La presencia del mercurio en la placenta es indicativo de los efectos teratógenos que presenta ^[19].

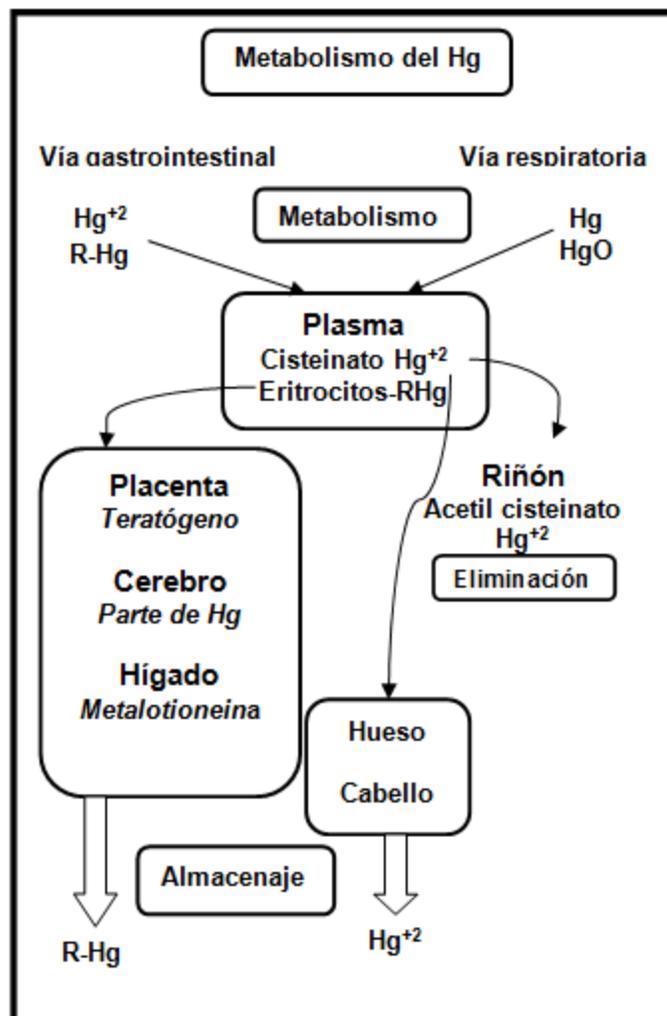


Figura 3. Proceso LADME para el mercurio ^[19].

2.4. Presencia del Hg en la naturaleza.

La principal incorporación de mercurio a las cadenas tróficas, es a partir del propio Hg metálico, ya que es volátil y a temperatura ambiente se está evaporando, con lo que se incorpora a la atmósfera en forma de vapor, experimentando procesos posteriores de transformación, en la especie soluble de Hg^{2+} .

Además, hay que destacar que dentro de las cadenas tróficas el mercurio experimenta procesos de acumulación, principalmente en la fauna marina y en los cereales, en estos últimos el Hg es incorporado por absorción a través de las raíces, ya sea por la absorción del Hg depositado directamente en los suelos (por deposición húmeda o seca), por el uso de fertilizantes que contengan mercurio o por el riego de las mismas con agua contaminada con Hg, por lo que hay que tener en cuenta como fuente de contaminación ^[19].

2.4.1. Atmósfera.

En la atmósfera, el mercurio se encuentra mayoritariamente (>95%) como Hg metálico en forma de vapor ^{[29] [30] [31] [32]}. El resto, aparece en la forma Hg^{+2} tanto unido a partículas en suspensión como, en menor medida, en forma gaseosa. Debido a la lenta oxidación del mercurio elemental su tiempo de residencia en la atmósfera es de aproximadamente un año, y aunque las principales emisiones de mercurio proceden de fuentes puntuales localizadas en zonas industriales este tiempo es suficiente para que se distribuya sobre todo el planeta antes de su deposición en la superficie terrestre, afectando inclusive a zonas remotas del planeta ^[32] (figura 4). La forma oxidada del mercurio (Hg^{+2}) se deposita en un tiempo más corto que va desde horas a cerca de meses a través de deposiciones húmedas (precipitaciones) o secas. Se ha encontrado que el poco Hg^{+2} que se encuentra en forma gaseosa es depositado por vía húmeda de manera mucho más rápida que el Hg^{+2} unido a partículas ^[33]. Además, se estima que el Hg^{+2} unido a partículas más pequeñas tiene tiempos de residencia en la atmósfera muy parecidos al mercurio metálico en forma de vapor (Hg^0) ^{[32] [34]}.

Estudios recientes del mercurio atmosférico indican que las actividades antropogénicas han multiplicado los niveles generales del mercurio en la atmósfera por un factor de 3 desde el comienzo de la era industrial ^[32].

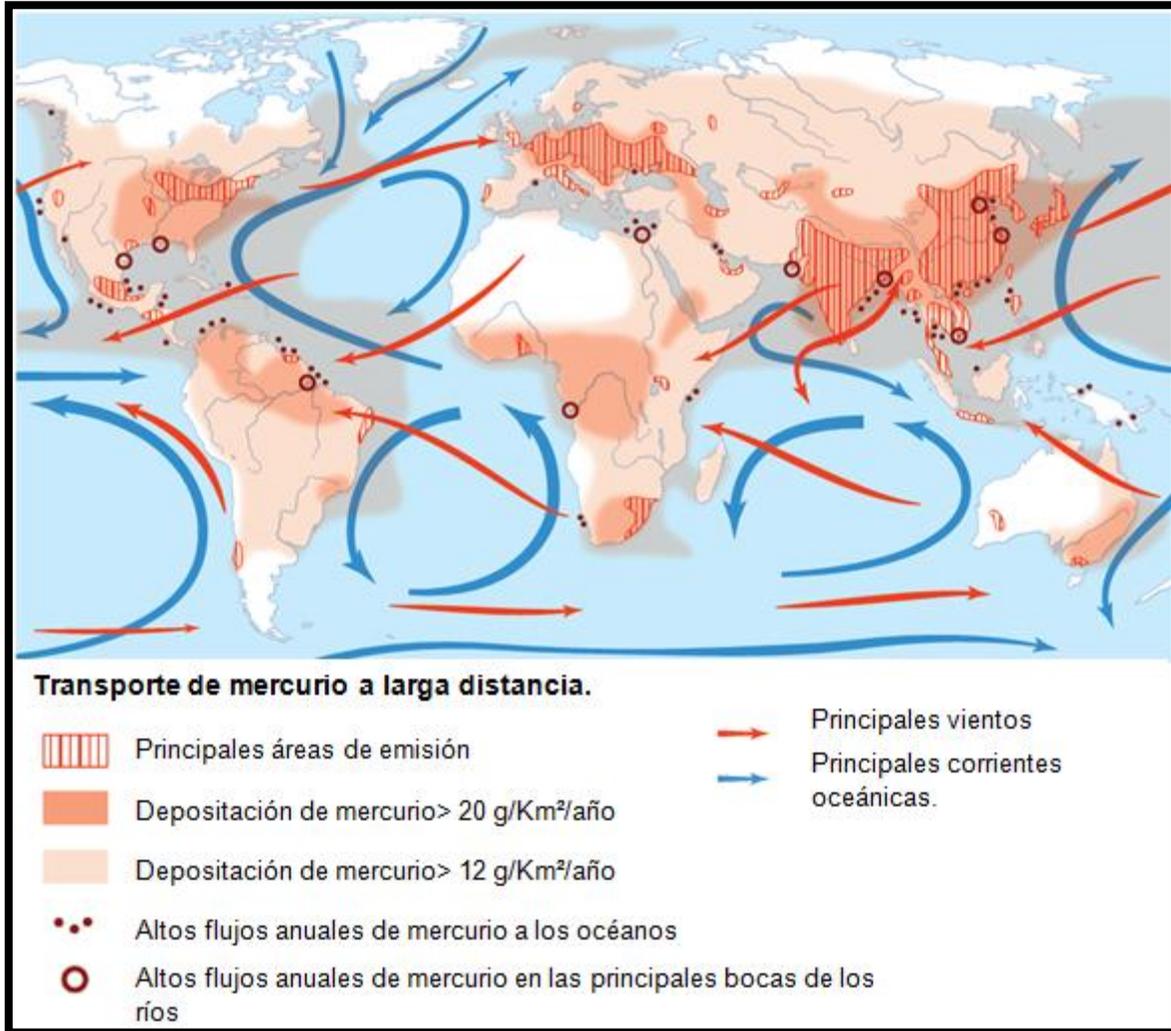


Figura 4. Transporte del Hg a nivel mundial ^[35].

2.4.2. Suelos y sedimentos.

En los últimos 125 años se han emitido a la atmósfera casi 200.000 toneladas de mercurio, de los cuales cerca del 95% ha sido depositado en la superficie terrestre, convirtiendo los suelos en el principal depósito de este elemento. Esta reserva se convierte en una continua fuente de mercurio, que continuará emitiendo mercurio hacia la atmósfera durante muchos años ^[36]. Como se ha indicado, los procesos de re-emisión del mercurio a la atmósfera son importantes y vienen

controlados principalmente por la reducción de Hg^{+2} a Hg^0 que tiene lugar en la superficie del suelo por acción de la luz sobre las sustancias húmicas^{[32] [37]}.

Una vez depositadas, las especies de mercurio están sujetas a un amplio espectro de reacciones químicas y biológicas. Las condiciones de pH, temperatura y contenidos de sales y componentes orgánicos del suelo favorecen la formación de compuestos del ión inorgánico (Hg^{+2}) (como HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$) o de compuestos orgánicos^[38]. Aunque los compuestos inorgánicos son bastante solubles en agua y, por tanto, de gran movilidad, muchos de ellos forman nuevos compuestos con la materia orgánica (principalmente con los ácidos fúlvicos y húmicos) y coloides minerales del suelo o sedimento. Son este tipo de compuestos los que principalmente definen el comportamiento del mercurio^[32].

Otra de las especies que condicionan la química del mercurio en el suelo y sedimentos es el sulfuro de mercurio, muy insoluble (HgS $K_{ps} = 1,6 \times 10^{-52}$). Este compuesto de limitada movilidad, es la principal especie presente en los sedimentos contaminados por mercurio^[39], debido a la reducción del Hg^{+2} por parte de bacterias sulfato reductoras bajo condiciones anaeróbicas^{[32] [40] [41]}. Es decir, en los lechos lacustres y marinos se produce la descomposición anaeróbica de la materia orgánica (por acción de las bacterias), provocando la formación entre otros compuestos del HgS , el cual debido a su baja solubilidad tiende a precipitar^[17].

Por otro lado, el Hg^{+2} presente en los suelos y sedimentos en determinadas condiciones se transforma a metilmercurio por diversos mecanismos, siendo los procesos microbianos el principal de ellos. Aproximadamente, y según las características de los diferentes suelos y sedimentos, entre el 1 y 3% del mercurio se encuentra como metilmercurio. Las especies inorgánicas restantes se hallan mayoritariamente unidas a compuestos orgánicos^[32].

2.4.3. Aguas.

El mercurio que llega a un medio natural acuoso lo hace fundamentalmente como Hg^{+2} ; solo una pequeña fracción (0,15 ng/l) se introduce directamente como

metilmercurio a través de las precipitaciones ^[42]. Estos compuestos pueden ser asimilados por las especies biológicas presentes en el medio, precipitar bajo formas químicas diversas en los sedimentos o reducirse a Hg^0 y vaporizarse para volver nuevamente a la atmósfera, estableciéndose un flujo de Hg^0 . Este proceso es uno de los principales reguladores de la concentración de mercurio en las grandes masas de agua y puede tener lugar mediante dos mecanismos en función de la concentración de Hg^{+2} en el medio circundante. Cuando esta concentración es la natural, del orden de unos picogramos, la reducción es debida a un proceso fotoquímico ^[43]; sin embargo, en aguas contaminadas, con concentraciones de Hg^{+2} superiores a 50 pM (picomolar), el mecanismo predominante es de naturaleza microbiana ^[44]. El mecanismo exacto de la fotoreducción se desconoce aunque se sabe que están implicados la materia orgánica disuelta (ácidos húmicos) y posiblemente el hierro y el manganeso presentes. Como en los suelos, la química del mercurio viene determinada por las diferentes variables biológicas, físicas y químicas de las aguas, por tal motivo estas transformaciones dependen de diversos factores medioambientales como la actividad microbiana, la temperatura, disponibilidad de carbono orgánico, la presencia de partículas en suspensión, el oxígeno disuelto y el pH. Debido a esto es importante tener en cuenta las condiciones existentes en las aguas superficiales, ya que estas hacen diferentes las especies de mercurio presentes en aguas continentales (ríos, lagos, arroyos), en aguas oceánicas y también en los estuarios y costas de los océanos que son fases intermedias entre las otras dos ^[32].

En las aguas dulces superficiales de áreas no contaminadas, el mercurio se encuentra en concentraciones de 1-20 ng/l y se distribuye en varias formas químicas: mercurio elemental que es volátil pero poco reactivo, especies mercúricas y mercurio orgánico, principalmente metilmercurio (MeHg^+), dimetilmercurio (Me_2Hg), y etilmercurio (EtHg^+) en pequeñas concentraciones. La distribución de este metal entre la fase acuosa, las fases coloidales y las partículas en suspensión varía espacial y temporalmente. En general, la concentración de Hg^0 es mayor cerca de la interface aire-agua mientras que los niveles de Hg^{+2} y MeHg^+ son más altos cerca de los sedimentos ^[32].

En las aguas dulces continentales no contaminadas, el Hg^{+2} no se encuentra como ion libre sino formando complejos con OH^- , ($\text{Hg}(\text{OH})^+$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$), mientras que en estuarios y océanos los clorocomplejos (HgCl^+ , HgClOH , HgCl_2 , HgCl_3^- , HgCl_4^{-2}) son las especies predominantes. En ambientes anóxicos (carente de oxígeno) que contengan sulfuro, el mercurio se combina para formar el precipitado de sulfuro (HgS)^[45]. También en disolución en presencia de sulfuro, se encuentran los complejos de sulfuro (HgS_2H_2 , HgS_2H^- y HgS_2^{-2}) como mayoritarios^[46]. Además, una fracción de Hg^{+2} es probable que se encuentre unida a los ácidos húmicos. Las reacciones del ion mercúrico son relativamente rápidas y se cree que en ellas existen varias especies en equilibrio incluidas aquellas unidas a material particulado^[32].

El metilmercurio se comporta en términos químicos igual que el mercurio inorgánico, encontrándose principalmente unido a partículas y a la materia orgánica disuelta^[47]. El complejo con cloruro (CH_3HgCl) en el medio marino y el hidroxocomplejo neutro (CH_3HgOH) en aguas continentales son mayoritarios. En presencia de sulfuro se forma el sulfuro de metilmercurio (CH_3HgS^-), pero éste tiene menos importancia que los complejos sulfúricos del mercurio inorgánico. En el océano las especies organomercuriales se generan por debajo de la termoclina, a profundidades comprendidas entre los 300-500 m en las que los niveles de oxígeno son inferiores a 100 μM (micromolar). En cambio, la transformación y eliminación de estas especies tiene lugar en las aguas superficiales^[32].

En la Tabla 4 se muestra las concentraciones de Hg total en distintas matrices medioambientales.

Tabla 4. Concentraciones medias de mercurio total en diferentes muestras medioambientales ^[32].

Medios		Mercurio total
Aire	Medio rural	1-10 ng m ⁻³
	Medio urbano	50-170 ng m ⁻³
Agua de lluvia	Medio rural	4-90 ng l ⁻¹
	Medio urbano	100-1000 ng l ⁻¹
Agua	Océano no contaminado	0.5-5 ng l ⁻¹
	Río no contaminado	< 5 ng l ⁻¹
	Río contaminado	10-200 ng l ⁻¹
	Lagos ricos en ác. húmicos	1-20 ng l ⁻¹
Suelos	No contaminado	< 200 ng g ⁻¹
	Contaminado	0.2- 100 µg g ⁻¹
Sedimentos	Océano no contaminado	50-500 ng g ⁻¹
	Océano contaminado	1-100 µg g ⁻¹
	Bahía de Minamata	908 µg g ⁻¹
	Río contaminado	50-200 µg g ⁻¹
Peces	Sin contaminar (río)	0.2-1 µg g ⁻¹
	Sin contaminar (océano)	0.01-1 µg g ⁻¹
	Contaminados	1-10 µg g ⁻¹

2.5. Fuentes de emisión de mercurio.

El mercurio entra en el medio ambiente en varias formas. Parte del mercurio entra al medio ambiente a través de procesos naturales, como las erupciones volcánicas, la actividad geotérmica y la erosión de las rocas que contienen mercurio. Sin embargo, la mayor parte del mercurio que existe en la actualidad en el medio ambiente entró en él como resultado de la actividad humana. En el presente apartado se expone las distintas fuentes de emisión de mercurio clasificadas como naturales y antropogénicas.

2.5.1. Fuentes naturales.

Las fuentes naturales comprenden los volcanes, la evaporación de superficies terrestres y acuáticas, la degradación de minerales y los incendios forestales (figura 5). Se puede encontrar mercurio en concentraciones pequeñas pero variables en prácticamente todos los medios geológicos. Constantemente está llegando a la atmósfera mercurio elemental y algunas formas de mercurio oxidado, debido a su volatilidad. A causa de las altas temperaturas del manto terrestre, el

mercurio tiene una gran movilidad y se difunde continuamente hacia la superficie. En las zonas de fracturas geológicas profundas se encuentran los llamados cinturones geoquímicos de mercurio, en cuya capa superior las concentraciones de ese metal exceden apreciablemente los valores medios. En algunas partes de esos cinturones, la gran acumulación de mercurio condujo a la formación de depósitos explotables; las regiones que presentan concentraciones elevadas de mercurio en las rocas superficiales se caracterizan por emitir grandes cantidades de mercurio a la atmósfera ^[1].

2.5.2. Fuentes antropogénicas.

Las emisiones antropogénicas de mercurio (figura 5) incluyen tanto fuentes puntuales como fuentes difusas. Las primeras, representando casi el 98% de las emisiones antropogénicas, corresponden a aquellas emisiones asociadas a puntos geográficos bien definidos. Las segundas, mucho más extensas y en ocasiones difíciles de localizar corresponderían a aquellas fuentes normalmente pequeñas y muy numerosas que no pueden ser fácilmente asociadas con un punto geográfico concreto ^[16].

2.5.2.1. Fuentes puntuales.

Las fuentes puntuales de emisión antropogénicas de mercurio pueden ser a su vez clasificadas en tres grupos: fuentes de combustión, fuentes de producción y fuentes diversas ^[16].

Fuentes de combustión: el mercurio existe de manera natural como elemento traza en combustibles fósiles y puede ser igualmente encontrado en materiales de desecho de origen muy diverso. Dada su gran volatilidad y las temperaturas alcanzadas durante la combustión, puede ser fácilmente desechado junto a los gases de combustión como contaminante traza. La siguiente lista destaca las fuentes de combustión más importantes:

- **Calderas:** las calderas son utilizadas en un sinnúmero de ámbitos, tanto para obtener electricidad como para obtener calor. Así, se encuentran en instalaciones públicas y privadas, en industrias y también a escala mucho

más pequeña (pero con un uso más extendido) en los hogares de muchas familias. Pueden ser alimentadas con carbón, petróleo, gas natural o combinación de ellos.

- Incineradoras de residuos municipales: estas queman los residuos municipales para reducir el volumen de los desechos produciendo a la vez energía. Muchos de estos residuos son fuentes potenciales de un mercurio que en último término será liberado al medio ambiente: pilas, bombillos fluorescentes, residuos de pintura, termómetros, termostatos, pigmentos, entre otros.
- Incineradoras de residuos médicos: la función principal de este tipo de incineradoras es la de convertir los residuos médicos en residuos inactivos, así como reducir el volumen y masa de sólidos que debe ser dispuesto en vertederos.
- Incineradoras de residuos peligrosos: son utilizadas básicamente para el tratamiento de residuos orgánicos y/o acuosos, aunque algunas incineradoras tratan también cantidades importante de agentes químicos. Debido al elevado riesgo que comportan, las incineradoras de residuos peligrosos están equipadas con una gran variedad de instrumentos y facilidades para el control y la prevención de la contaminación.
- Crematorios: la volatilización de mercurio procedente de empastes dentales durante la cremación de cuerpos humanos es una fuente potencial de emisión de mercurio al aire ^[16].

Fuentes de producción: las fuentes de producción incluyen tanto a aquellas que utilizan el mercurio directamente, como aquellas otras que producen mercurio como subproducto. La siguiente lista detalla las fuentes de producción más importantes:

- Industrias cloro-álcali por proceso de cátodo de mercurio: aunque la mayoría de las plantas de cloro-álcali funcionan en la actualidad con celdas separadas por un diafragma, el proceso de cátodo de mercurio es aun utilizado en algunas instalaciones. Cada celda de mercurio contiene

alrededor de tres toneladas de mercurio, contabilizándose hasta un total de 100 celdas en cada planta. Por ello, a pesar de los estrictos controles realizados, las plantas cloro-álcali por proceso de cátodo de mercurio son habitualmente catalogadas como fuentes de contaminación de mercurio.

- Producción de cemento: las principales fuentes de emisión de mercurio se dan en este caso en las etapas de precalentamiento del horno y precalcificación por la utilización de combustibles fósiles.
- Producción de pasta de papel y de papel: en la industria del papel, la pasta de madera es producida a partir de la madera original por medios químicos, mecánicos o combinación de ambos. Cuando se utilizan medios químicos, los reactivos utilizados en el proceso se recuperan para su utilización dentro del mismo proceso. Las fuentes de combustión localizadas en el área de recuperación de estos reactivos representan fuentes potenciales de emisión de mercurio.
- Producción de instrumentos (termómetros): el mercurio es utilizado en un gran número de instrumentos médicos e industriales para la medida y el control de diversos parámetros. Estos incluyen termómetros, sensores de presión e instrumentos de navegación. Durante la producción de termómetros, la emisión de mercurio puede darse en las etapas de purificación y traslado del mercurio, en la etapa de rellenado, o en accidentes como vertidos o roturas.
- Producción secundaria de mercurio: existen dos categorías básicas en la producción secundaria de mercurio: recuperación de mercurio líquido procedente del desmantelado de equipamiento e industrias obsoletas, y recuperación a partir de productos de desecho por técnicas extractivas ^[16].

Fuentes diversas: dentro de estas fuentes se encuentran aquellas fuentes no clasificadas como de combustión o de producción, o aquellas otras que emiten en circunstancias puntuales y no regularmente. Su incidencia, en comparación con las dos anteriores fuentes puntuales descritas, es muy pequeña. Incluyen plantas de energía geotérmica, pigmentos, catalizadores de mercurio, explosivos, entre otros ^[16].

2.5.2.2. Fuentes difusas.

Las fuentes difusas más importantes son: rotura de lámparas, uso general en laboratorios, preparaciones dentales, disposición en vertederos, fuentes móviles, uso de pinturas, entre otros [16].

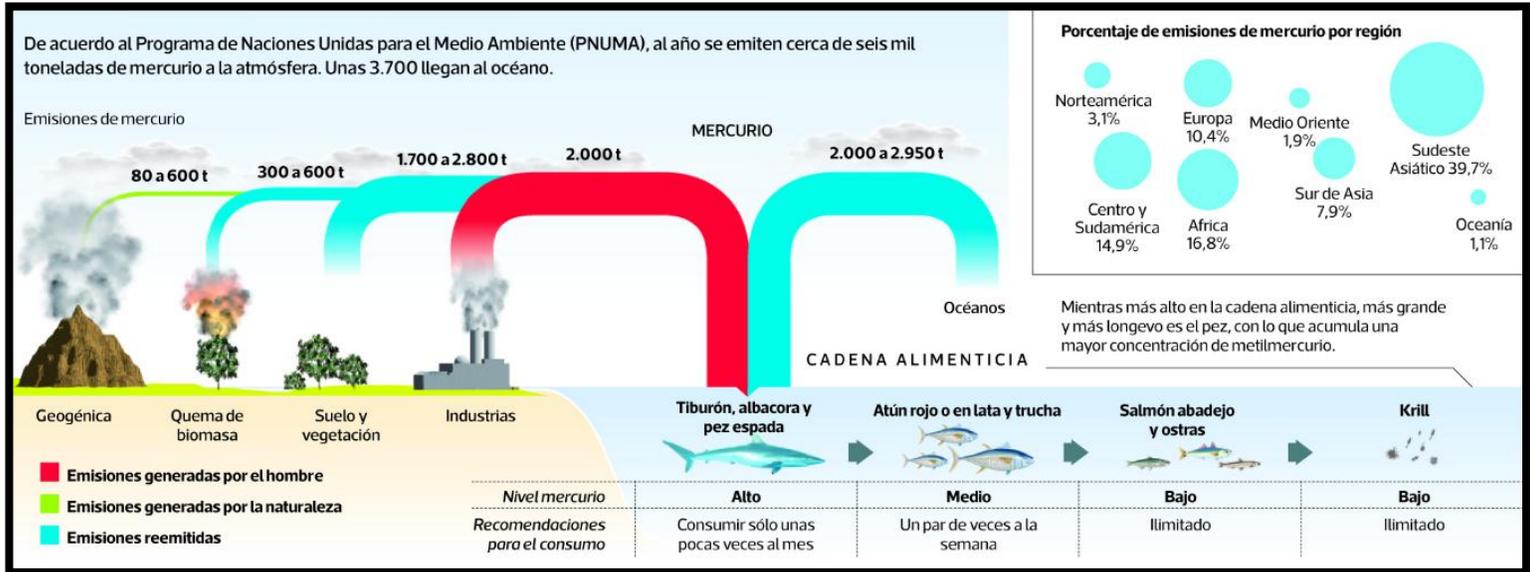


Figura 5. Fuentes naturales y antropogénicas de emisión de mercurio al ambiente [48].

2.6. Destinos de las emisiones de Hg al medio ambiente y tipos de emisiones hacia cada medio receptor.

A continuación se muestran las distintas actividades por las cuales puede producirse la emisión de mercurio hacia cada uno de los compartimientos ambientales.

2.6.1. Atmósfera: transporte local, regional y hemisférico/mundial con masas de aire y deposición, sumamente dependiente de la especiación del mercurio emitido.

- Emisiones procedentes de fuentes puntuales y difusas importantes, tales como viviendas (quema de combustibles fósiles).
- Emisiones procedentes de crematorios, debidas principalmente a las amalgamas dentales que contienen mercurio.
- Liberaciones difusas de productos de desecho no recolectados (lámparas fluorescentes, pilas y baterías, termómetros, interruptores de mercurio, dientes caídos que tenían amalgamas, entre otros).

- Evaporación de descargas anteriores al suelo y al agua.
- Evaporación de mercurio eliminado en vertederos.
- Re-emisión de mercurio depositado de la atmósfera.

2.6.2. Agua (medio acuático): marino (océanos), dulceacuícola (ríos, lagos, entre otros).

- Descargas directas de la industria y los hogares a medios acuáticos receptores.
- Descargas indirectas vía los sistemas de tratamiento de aguas residuales.
- Depositación de mercurio emitido anteriormente a la atmósfera.
- Escorrentía superficial y lixiviación de suelos y vertederos contaminados con mercurio, sin membrana para recoger lixiviados ni sistema de purificación de aguas de lixiviación.
- Lavado de mercurio depositado anteriormente en el suelo.

2.6.3. Suelo (medio terrestre): superficies generales de suelo y aguas subterráneas, así como desechos concentrados almacenados en vertederos (controlados o informales).

- Eliminación en vertederos, con o sin protección de las aguas subterráneas y suelos circundantes (membranas y sistema de purificación de aguas de lixiviación).
- Liberaciones difusas procedentes de productos de desecho no recolectados (pilas y baterías, termómetros, interruptores de mercurio, dientes caídos que tenían empastes de amalgama, entre otros).
- Liberaciones locales procedentes de la industria: Materiales in-situ y almacenamiento de desechos, caños rotos/sin usar, equipos y materiales de construcción.
- Esparcimiento de lodos de depuración en tierras agrícolas (utilizados como fertilizante) que contienen contaminantes traza.
- Uso de residuos sólidos procedentes de la incineración de desechos y la combustión de carbón en obras de construcción (escorias/cenizas residuales y cenizas volantes).

- Entierro de personas que tienen empastes dentales de amalgama.
- Deposición de mercurio emitido anteriormente a la atmósfera ^[1].

2.7. Ciclo del mercurio.

El ciclo del Hg está definido como el flujo continuo del mismo entre atmósfera, tierra y agua, este ciclo está basado en el comportamiento del Hg en los diferentes medios, en las reacciones químicas implicadas, así como en parámetros de transporte y su destino final. En cualquier parte de la Tierra, la cantidad de mercurio presente será función de: el ciclo global natural y del ciclo global perturbado por la actividad humana.

2.7.1. Ciclo natural del mercurio.

Un esquema de este ciclo lo podemos ver en la figura 6. En él se puede apreciar, que es un ciclo atmosférico, y que la principal incorporación del mercurio a la atmósfera es debida al vulcanismo y al proceso de desgasificación del mercurio metálico, por sublimación. A partir de la atmósfera, o bien se inhala directamente, o se incorpora a las cadenas tróficas, mediante el ciclo del agua ^[19].

2.7.2 Ciclo antropogénico del mercurio.

En las figuras 6 y 7, se muestra un esquema de este ciclo, donde se puede ver que la incorporación del mercurio a las cadenas tróficas, por esta vía, es más variada que la anterior. El mercurio, puede entrar en un ciclo atmosférico, por los vertidos industriales atmosféricos o por la combustión de carbones, desde donde se introduce en las cadenas tróficas por el ciclo del agua, o bien se inhala directamente. También entra directamente en el ciclo del agua, mediante el vertido de residuos a las aguas de los ríos y mares, y a través de vertidos industriales o domésticos (alcantarillado). Por último, debido al uso agrícola del mercurio, está presente como contaminante del suelo, desde donde se incorpora a las cadenas tróficas ^[19].

2.7.3 Ciclo de biotransformación.

El mercurio es biotransformado, en especial en el agua por microorganismos, e incorporado a las cadenas tróficas como metilmercurio, muy tóxico. En el esquema

de la figura 8, se puede apreciar que la especie predominante es la de Hg^{2+} , muy soluble y que puede ser bioacumulado directamente por los peces, o seguir un proceso de biotransformación, realizado por microorganismos acuáticos, dando lugar a dos especies orgánicas, el dimetilmercurio volátil, que se recicla a la atmósfera y el metilmercurio, que se bioacumula en los peces, y por tanto es incorporado a las cadenas tróficas. A su vez, el metilmercurio formado, puede transformarse en Hg_2^{2+} , el cual se oxida a Hg^{2+} , siguiendo su ciclo de biotransformación, o en Hg metálico o elemental (Hg^0), que se deposita en forma de sedimentos ^[19].

Como se ha comentado, los compuestos de mercurio están muy distribuidos en los distintos compartimentos que completan su ciclo global. La concentración, transformación, movilidad y acumulación de mercurio en un compartimiento dado dependerá de numerosos factores tales como el pH, la temperatura, presencia de componentes orgánicos, así como de las actividades microbianas y antropogénicas. El conjunto de estos procesos se esquematiza en la figura 9 donde se puede observar la distribución del Hg en los diferentes compartimentos medioambientales ^[32].

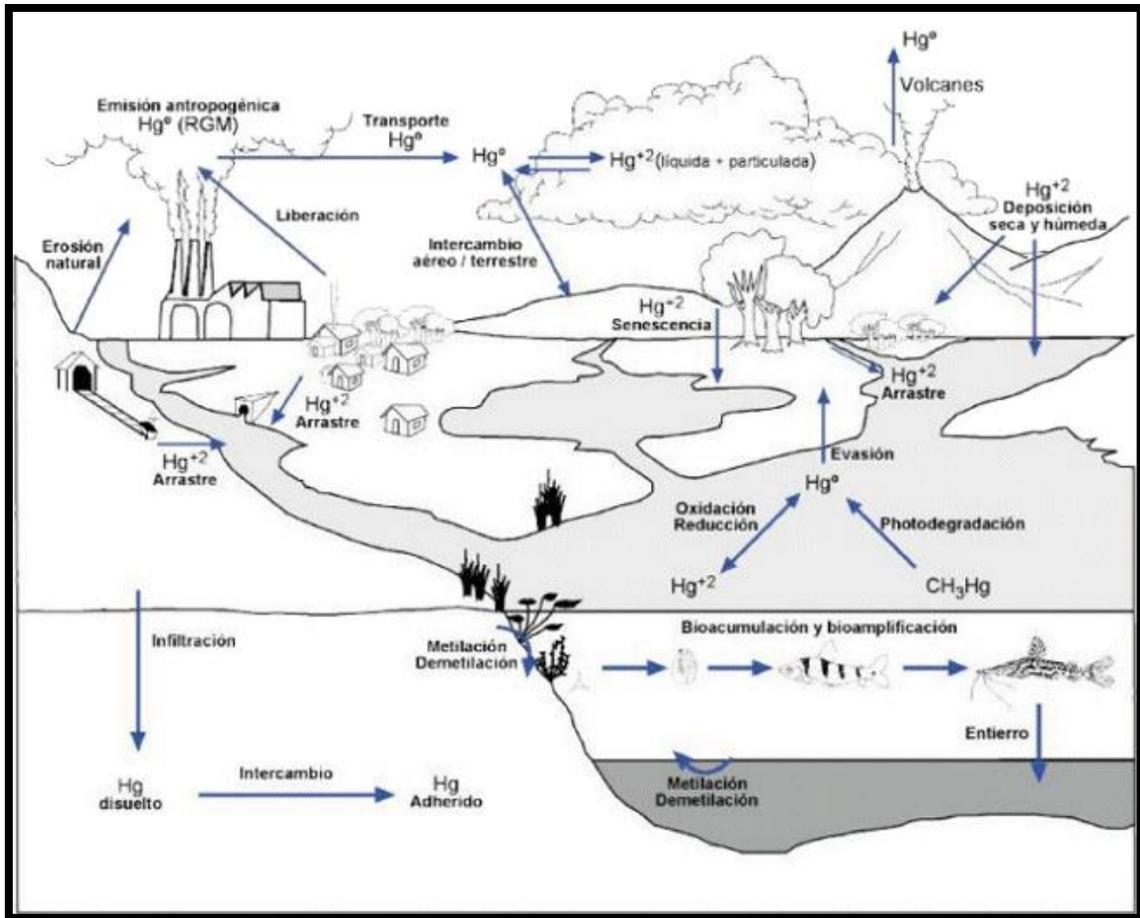


Figura 6. Ciclo natural y antropogénico del Hg [49].

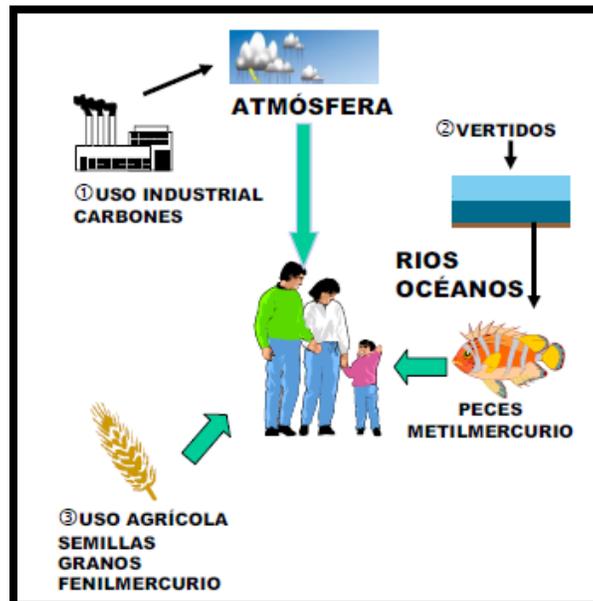


Figura 7. Ciclo antropogénico del Hg [19].

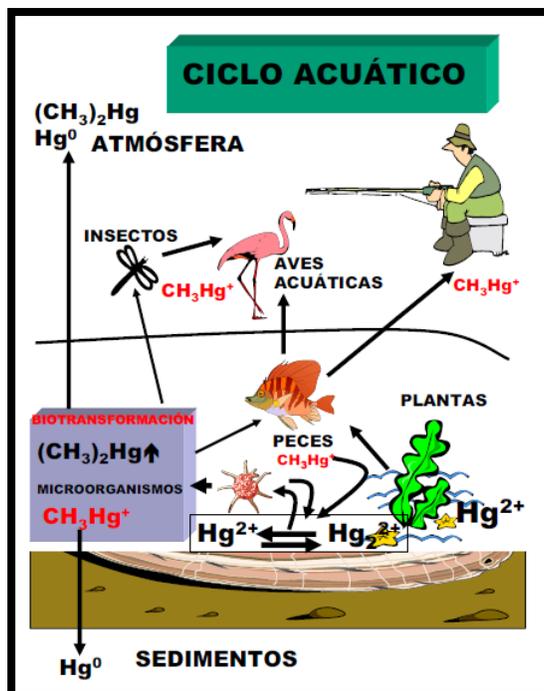


Figura 8. Biotransformación del Hg en las aguas [19].

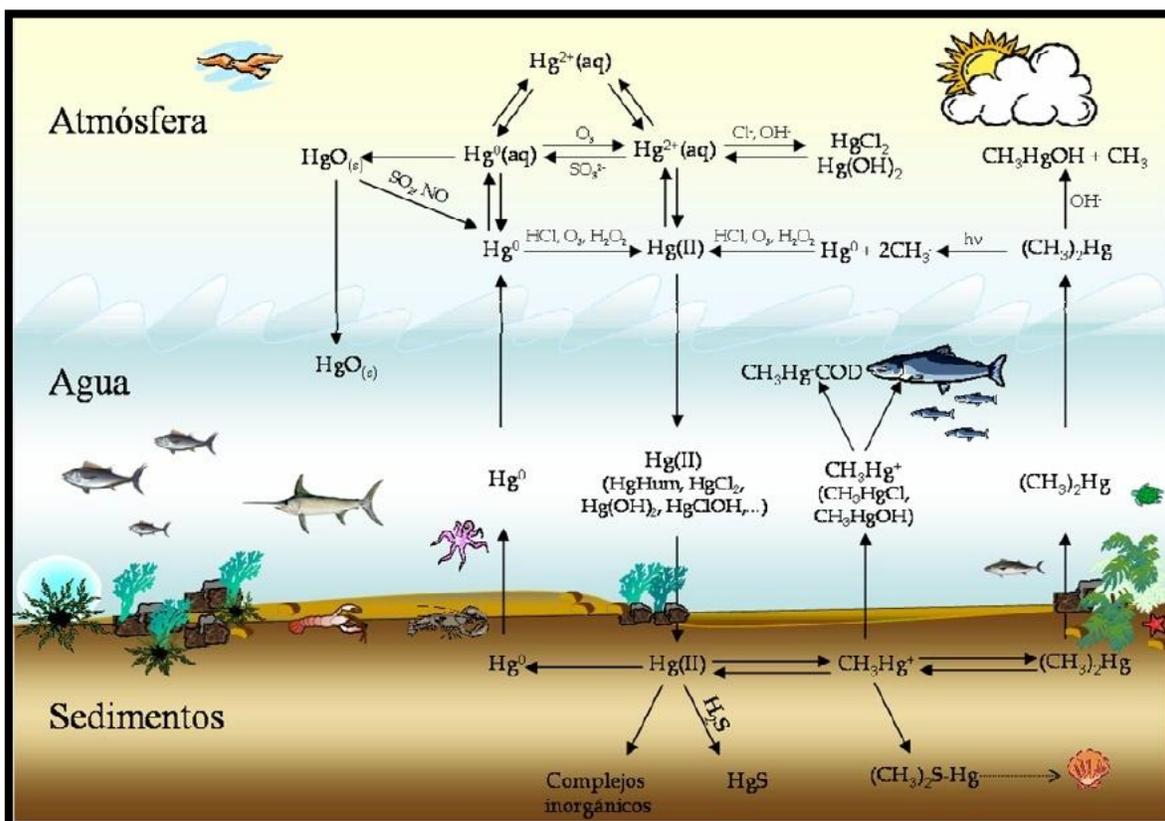


Figura 9. Distribución del Hg en los diferentes compartimentos medioambientales

[32].

2.8. Efectos del Hg sobre la salud.

El mercurio puede perjudicar seriamente la salud humana, y es una amenaza particular para el desarrollo de los fetos y los niños pequeños. Afecta a los seres humanos de varias maneras ^[35]. En la figura 10 se observan los órganos más afectados a la exposición.

Todas las personas están expuestas a cierto nivel de mercurio. En la mayoría de los casos se trata de niveles bajos, debido casi siempre a una exposición crónica (por contacto prolongado, ya sea intermitente o continuo). Pero a veces la gente se ve expuesta a niveles elevados de mercurio, como ocurre en caso de exposición aguda (concentrada en un breve lapso de tiempo, a menudo menos de un día) debida por ejemplo a un accidente industrial ^[50].

Entre los factores que determinan eventuales efectos sobre la salud, así como su gravedad, están los siguientes: forma de mercurio, dosis, edad o el estadio de desarrollo de la persona expuesta (la etapa fetal es la más vulnerable), duración de la exposición, vía de exposición (inhalación, ingestión o contacto cutáneo) ^[50].

En términos generales hay dos grupos especialmente vulnerables a los efectos del mercurio. Los fetos son sensibles sobre todo a sus efectos sobre el desarrollo, la exposición intrauterina a metilmercurio por consumo materno de pescado o marisco puede dañar el cerebro y el sistema nervioso en pleno crecimiento del bebé. La principal consecuencia sanitaria del metilmercurio es la alteración del desarrollo neurológico, por ello la exposición a esta sustancia durante la etapa fetal puede afectar ulteriormente al pensamiento cognitivo, la memoria, la capacidad de concentración, el lenguaje y las aptitudes motoras y espacio-visuales finas del niño ^[50].

El segundo grupo es el de las personas expuestas de forma sistemática (exposición crónica) a niveles elevados de mercurio (como poblaciones que practiquen la pesca de subsistencia o personas expuestas en razón de su trabajo). En determinadas poblaciones que practican la pesca de subsistencia (Brasil, Canadá, China, Columbia y Groenlandia) se ha observado que entre 1,5 y 17 de cada mil niños presentaban trastornos cognitivos (leve retraso mental) causados

por el consumo de pescado contaminado. Un elocuente ejemplo de exposición al mercurio con consecuencias para la salud pública se produjo en Minamata (Japón) entre 1932 y 1936, durante aquellos años una fábrica de ácido acético estuvo vertiendo en la bahía de Minamata líquidos residuales que contenían elevadas concentraciones de metilmercurio ^[50]. Los síntomas principales de esta enfermedad incluyen trastornos sensoriales, ataxia, contracción concéntrica del campo visual, y desordenes auditivos. Si una madre es expuesta a altos niveles de metilmercurio durante el embarazo, el bebé puede sufrir de la enfermedad de Minamata fetal, y podrá mostrar síntomas diferentes a la versión adulta de la condición ^[51].

El mercurio elemental y el metilmercurio son tóxicos para el sistema nervioso central y el periférico. La inhalación de vapor de mercurio puede ser perjudicial para los sistemas nervioso e inmunitario, el aparato digestivo, los pulmones y riñones, con consecuencias a veces fatales. Las sales de mercurio inorgánicas son corrosivas para la piel, los ojos y el tracto intestinal y, al ser ingeridas, pueden resultar tóxicas para los riñones ^{[9] [27] [50] [52] [53] [54] [55] [56] [57] [58]}.

Tras la inhalación o ingestión de distintos compuestos de mercurio o tras la exposición cutánea a ellos se pueden observar trastornos neurológicos y del comportamiento, con síntomas como temblores, insomnio, pérdida de memoria, efectos neuromusculares, cefalea o disfunciones cognitivas y motoras. En trabajadores expuestos durante varios años a niveles atmosféricos de al menos 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de mercurio elemental se pueden observar signos subclínicos leves de toxicidad para el sistema nervioso central. Se han descrito efectos en los riñones que van de la proteinuria (presencia de proteína en la orina en cantidad superior a 150 mg en la orina de 24 horas) a la insuficiencia renal ^{[9] [27] [50] [52] [53] [54] [55] [56] [57] [58]}.

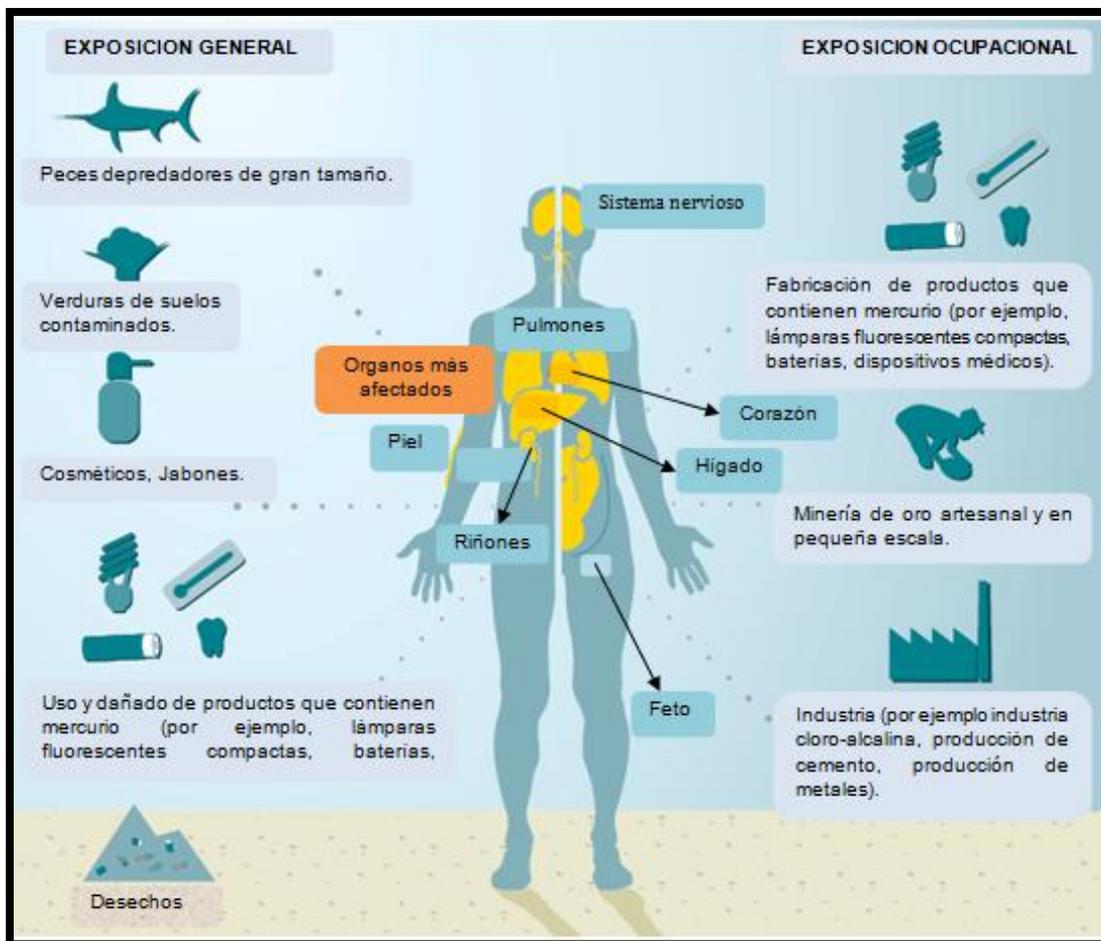


Figura 10. Órganos más afectados por la exposición por Hg ^[35].

Hasta este punto todo el contenido teórico ha abarcado aspectos referentes a las propiedades del elemento, su distribución en el ambiente, procedencia, metabolismo, efectos tanto en el ambiente como en los seres humanos entre otros, sin embargo, para los fines del presente estudio se hablará brevemente sobre el material particulado atmosférico, ya que dichas partículas (una vez depositadas en el suelo) representaran la fuente de las muestras que serán recolectadas, y a las que posteriormente les será determinada la concentración de mercurio.

2.9. Material particulado atmosférico.

El material particulado atmosférico se define como un conjunto de partículas sólidas y/o líquidas (a excepción del agua pura) presentes en suspensión en la atmósfera ^{[59] [60]}. Generalmente, el término aerosol atmosférico se utiliza como

sinónimo de partículas atmosféricas, aunque esta definición no es estricta. Es necesario considerar que el término material particulado atmosférico es un concepto amplio que engloba tanto las partículas en suspensión como las partículas sedimentables (diámetro > 20 μm), caracterizadas por un corto tiempo de residencia en la atmósfera (varias horas) ^[59].

Las partículas atmosféricas pueden ser emitidas por una gran variedad de fuentes de origen natural o antropogénico. Respecto a los mecanismos de formación, las partículas pueden ser emitidas como tales a la atmósfera (primarias) o bien ser generadas por reacciones químicas (partículas secundarias). Dichas reacciones químicas pueden consistir en la interacción entre gases precursores en la atmósfera para formar una nueva partícula por condensación, o entre un gas y una partícula atmosférica para dar lugar a un nuevo aerosol por adsorción o coagulación ^[61].

Como resultado de esta variabilidad de fuentes y transformaciones, el material particulado atmosférico consiste en una mezcla compleja de compuestos de naturaleza orgánica e inorgánica con diferentes distribuciones granulométricas y composición química, ambas condicionadas por la composición de los gases que las rodean. Los niveles de material particulado atmosférico se suelen expresar en forma de concentración de masa o número de partículas por unidad de volumen de aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ o n/cm^3) ^[59].

2.9.1. Tamaño de partícula.

El diámetro de las partículas atmosféricas en suspensión varía desde nanómetros (nm) hasta decenas de micras (μm). Generalmente se identifican diferentes intervalos de tamaños de partícula denominados “modas”, que están relacionados en su mayoría con el mecanismo de formación de las partículas: moda de nucleación (<0,02 μm), moda Aitken (0,02-0,1 μm), moda de acumulación (0,1-1 μm) y moda gruesa (>1 μm en términos de aerosoles atmosféricos) ^[61] ^[62]. En general, la granulometría y la composición química del material particulado suelen ser características del foco emisor. La denominación de las partículas incluidas en determinados intervalos granulométricos varía en función del ámbito de estudio, ya

sea en ciencias atmosféricas o en epidemiología y calidad del aire. En la figura 11 se observa la distribución del número de partículas en función del diámetro ^[59].

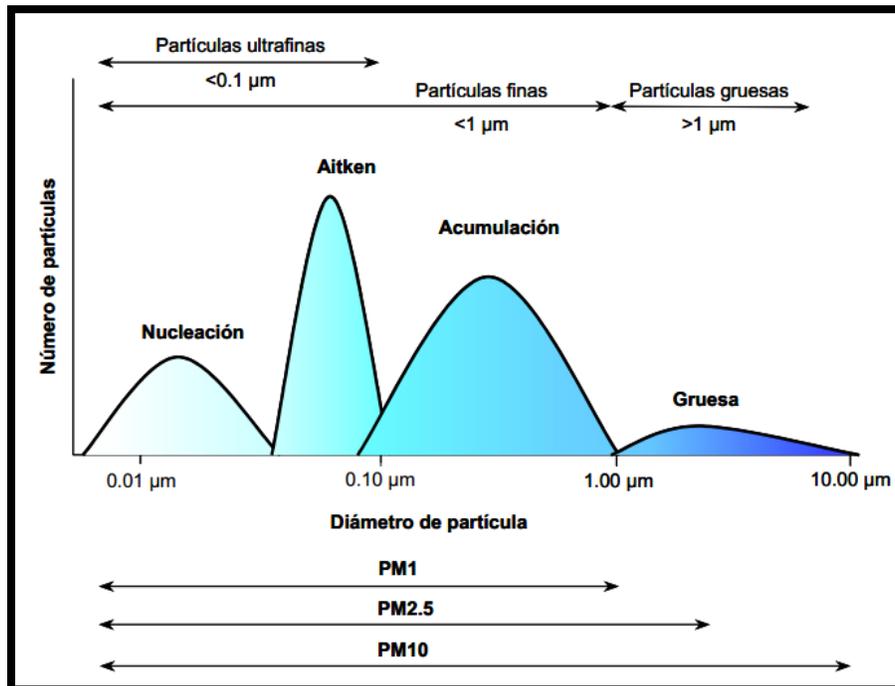


Figura 11. Distribución del número de partículas en función del diámetro ^[59].

2.9.2 Vida media de las partículas en la atmósfera.

Tras su emisión o formación en la atmósfera, la extracción de la atmósfera del material particulado en suspensión se produce por diversos mecanismos, bien por depositación seca o por depositación húmeda, cuya eficacia depende esencialmente del diámetro, composición química y propiedades termodinámicas de las partículas.

En primer lugar, el tiempo de residencia atmosférica posee una relación inversa con el tamaño de partícula (para partículas de diámetro aproximadamente >50 nm). La vida media de las partículas de la moda de nucleación ($<0,02 \mu\text{m}$) es muy reducida (horas), debido a su rápida transformación a la moda Aitken. El tiempo de residencia en suspensión de las partículas de la moda gruesa incrementa al disminuir el diámetro: varias horas para las partículas de diámetro $>20 \mu\text{m}$, y de 2-4 días para partículas de 2-3 μm . Finalmente, las partículas en las modas de

acumulación y en el límite superior de la moda Aitken (0,1-1 μm) presentan el mayor tiempo de residencia en la atmósfera ^[59]^[60].

En cuanto a su composición química, la vida media de las partículas tiene mucho que ver con el carácter higroscópico de las mismas. Las partículas de diámetro $>0,1 \mu\text{m}$ (modas de acumulación y gruesa) actúan como eficientes núcleos de condensación debido a que suelen contener una importante fracción soluble en agua, y es por ello que uno de sus principales mecanismos de retirada de la atmósfera es la depositación húmeda. De esta manera, la vida media de las partículas entre 0,1-1 μm se considera similar a la del agua (alrededor de 10 días) ^[63]. Por el contrario, las partículas carbonosas son de naturaleza más hidrofóbica, y por tanto es necesario el transcurso de cierto tiempo hasta que la oxidación de la superficie de estas partículas permita su retirada por depositación húmeda. Como resultado, la vida media de las partículas carbonosas es superior a la de la fracción soluble ^[59]^[64].

Por último, la vida media puede depender también de las propiedades termodinámicas de las partículas. La distribución entre las fases sólida y gaseosa de numerosas especies químicas depende de las condiciones ambientales, tales como la temperatura y la humedad relativa ^[59].

Como se mencionó en la sección 2.4.1, en la atmósfera, el mercurio se encuentra mayoritariamente ($>95\%$) como Hg metálico en forma de vapor ^[29] ^[30] ^[31] ^[32]. El resto, aparece en la forma Hg^{+2} tanto unido a partículas en suspensión como, en menor medida, en forma gaseosa. La forma oxidada del mercurio (Hg^{+2}) se deposita en un tiempo más corto que va desde horas a cerca de meses a través de depositaciones húmedas (precipitaciones) o secas. Se ha encontrado que el poco Hg^{+2} que se encuentra en forma gaseosa es depositado por vía húmeda de manera mucho más rápida que el Hg^{+2} unido a partículas ^[33]. Además, se estima que el Hg^{+2} unido a partículas más pequeñas tiene tiempos de residencia en la atmósfera muy parecidos al mercurio metálico en forma de vapor (Hg^0) ^[32] ^[34]. La depositación del Hg particulado ocurre cuando las partículas son arrastradas al

paso del agua de lluvia por debajo de la nube, este procedimiento es conocido como barrido de la precipitación ^[59].

3. ANTECEDENTES.

En la determinación de la concentración de Hg diversos estudios se han llevado a cabo, en los cuales las fracciones superficiales del suelo (0-40 cm) y el polvo asociado a las partículas sedimentables han sido utilizadas como fuentes de estudio para la determinación de Hg. Estos estudios arrojaron conclusiones y datos relevantes para el presente trabajo, por lo cual se muestra a continuación una recopilación de las ideas más importantes.

Carrasquero y Adams (2002) realizaron la comparación de métodos para el análisis de mercurio en suelos procedentes de El Callao, Estado Bolívar. Se tomaron 32 muestras superficiales (0-25cm) de la carretera que une la ciudad de El Callao con la localidad de La Ramona, las muestras fueron secadas al aire, tamizadas (<2mm), trituradas en mortero para homogeneizar y, finalmente, almacenadas en frascos de vidrio. Encontraron que los niveles de Hg en las muestras analizadas estuvieron en los intervalos de 0,05 a 17,31mg/kg empleando CVAAS (espectrometría de absorción atómica por vapor frío) y de 0,050 a 20,066mg/kg para AMA (analizador automático de mercurio) y que las mayores concentraciones de Hg se detectaron en las áreas de molinos, donde es empleado para amalgamar el oro ^[65].

Carrasquero et al. (2003) realizaron el fraccionamiento de mercurio en suelos de áreas contaminadas de El Callao, Estado Bolívar. Se tomaron 16 muestras superficiales de suelos (0-10 cm) a lo largo de la carretera que une el sector La Ramona con la ciudad de El Callao. Las muestras se secaron al aire y pasaron por un tamiz de 2 mm para análisis de rutina de suelos; se tamizó nuevamente a 75 mm para el fraccionamiento del Hg y luego se almacenaron en frascos de vidrio. Encontraron que el contenido total del metal pesado se ubicó en el intervalo de 0,20 mg Hg/g suelo hasta 20,1 mg Hg/g suelo. Los valores más altos correspondieron a depósitos de colas de molino contaminadas. Alrededor del 80% del Hg total está fuertemente retenido por la materia orgánica y los sulfuros del suelo, lo que sugiere una baja movilidad del metal pesado. La fracción de Hg

débilmente retenida representa cerca del 10% en las muestras más contaminadas, mientras que en las de menores concentraciones de Hg asciende hasta el 20%. Las propiedades de los suelos tienen pocos efectos en la acumulación de Hg ^[66].

Rodríguez et al. (2006) cuantificaron y evaluaron por primera vez la variabilidad de mercurio total en los suelos urbanos a nivel europeo, mediante una estrategia de muestreo sistemático y una metodología común. Presentaron los resultados de una comparación entre muestras de suelo de Aveiro (Portugal), Glasgow (Escocia), Ljubljana (Eslovenia), Sevilla (España), Turín (Italia) y Uppsala (Suecia). Las muestras fueron tomadas de por lo menos 25 puntos de muestreo (en cerca de 4-5 hectáreas) de un parque en cada ciudad a dos profundidades (0-10 y 10-20 cm). Las muestras se recogieron usando un nucleador de suelo o una espátula de plástico, luego se colocaron en bolsas de plástico para el transporte a los laboratorios para el pre-tratamiento. Una vez en el laboratorio, las muestras de suelo se secaron al aire a temperatura ambiente hasta peso constante, se les retiraron las piedras y los agregados del suelo se trituraron y homogeneizaron, durante la etapa de secado. Encontraron que el contenido de mercurio total medido vario desde 0,015 hasta 6,3 mg/Kg. Los valores medios más bajos estuvieron en Aveiro, tanto para las muestras de la superficie (0-10 cm) como los de la sub-superficie (10-20 cm) (0,055 y 0,054 mg/Kg, respectivamente). Los contenidos medios más altos de mercurio se encontraron en las muestras de suelo de Glasgow (1,2 y 1,3 mg/Kg, para muestras superficiales y sub-superficiales, respectivamente). Observaron una gran variabilidad en las concentraciones de mercurio, tanto dentro de cada parque como entre ciudades. Esta variabilidad refleja las contribuciones de fondo natural, las actividades antropogénicas anteriores y las diferencias en las edades de las ciudades y el uso del suelo, las condiciones ambientales locales, así como la influencia de su ubicación dentro de la zona urbana. La variabilidad a corto rango de concentraciones de mercurio se encontró hasta un orden de magnitud sobre la distancia de sólo unos pocos 10 m ^[67].

Martínez (2008) determinó la concentración de metales en suelos cercanos a un antiguo incinerador de desperdicios biomédicos regulados (DBR) en el municipio autónomo de Caguas, Puerto Rico. Las muestras estudiadas fueron mayormente suelos sustraídos de entre 5 a 8 cm de profundidad de los predios de terreno cercanos a la planta de Bio-Celsius en las direcciones Norte junto a la quebrada, y unos 45 grados al Noreste de las instalaciones, también se tomaron dos muestras de suelo a la misma profundidad en las instalaciones de Bio-Celsius, justo en el lugar donde estuvieron depositados los DBR y una muestra de suelo junto a una pequeña acumulación de agua (algo más abundante que un charco pero no suficiente como para conformar un lago) señalada como lixiviados. Los resultados obtenidos mostraron una concentración de Hg de 3,25 mg/Kg de suelo seco en los predios de la compañía en tanto que en la dirección Norte fue de 4,36 mg/Kg de suelo seco y para la dirección Noreste fue de 4,47 mg/Kg lo cual de acuerdo a los Índices Guía Kelly para suelos contaminados (3-10) corresponde a la categoría de suelos ligeramente contaminados por mercurio. Se demostró también la disminución en las concentraciones de mercurio con la distancia al antiguo incinerador para estas direcciones, lo cual es característico en la identificación de una fuente puntual de contaminación ^[68].

Rojas et al. (2008) realizaron la determinación de mercurio en suelos del sector minero Las Claritas, Estado Bolívar. Las muestras de suelos fueron recolectadas en diez localidades alrededor de río Cuyuní, San Isidro y sus afluentes cercanos al sector Las Claritas, se recolectaron 150 muestras de suelo, extraídas con una azada y recogidas con pequeñas palas plásticas, previamente descontaminadas con agua desionizada, desde la superficie hasta una profundidad máxima de 20 cm (ASTM–D6282-98). Una vez recolectadas las muestras de suelos, éstas se secaron a temperatura ambiente; luego fueron tamizadas a $\leq 63 \mu\text{m}$ y, finalmente, fueron almacenadas en frascos de vidrio. Las concentraciones de Hg estuvieron entre 0,05 y 1,90 $\mu\text{g/g}$, siendo la más elevada encontrada alrededor del río San Isidro. Las mayores concentraciones del metal en seis localidades estuvieron a nivel superficial (de 0 a 5 cm) y en las partículas de suelos más finas ($\leq 63 \mu\text{m}$). Mayoritariamente, el mercurio estuvo asociado a las sustancias húmicas y al

azufre. Los valores de Hg estuvieron por encima de los límites internacionales establecidos para suelos, por lo que es necesario tomar medidas para minimizar la presencia de Hg en la zona ^[69].

García et al. (2009) estudiaron el mercurio presente en suelos y plantas en un área minera de cinabrio abandonada situada en el suroeste de España. Para ello, los suelos y las plantas fueron muestreadas cerca de un horno de fundición inactivo y alrededor de dos yacimientos mineros presentes en esta área. El muestreo de suelos y plantas se llevó a cabo en cinco sitios diferentes en la zona minera abandonada. Tres de estos sitios se localizaron cerca del horno de fundición inactivo a una distancia aproximada de 75, 50 y 25 m, respectivamente. Estos lugares están parcialmente cubiertos con residuos y desechos de fundición HgS. Los otros dos sitios de muestreo se situaron en los alrededores cercanos de dos sitios mineros abandonados. El muestreo del suelo incluyó suelos superficiales (0-20 cm). Cuatro puntos de muestreo fueron seleccionados al azar en los cinco sitios, y se generaron las muestras compuestas de suelo individuales correspondientes a cada uno de los sitios de muestreo. Estas muestras se secaron a temperatura ambiente, y posteriormente se tamizaron a través de un tamiz de 2 mm para ser utilizado en un análisis posterior de caracterización. Para las muestras de suelo se encontraron concentraciones críticas de Hg total en los alrededores de las fuentes contaminantes (planta de fundición y sitios mineros). También se encontraron altos niveles de Hg⁰ en los mismos lugares en especial en los alrededores de la planta de fundición (hasta 8 mg/Kg). Por el contrario, los suelos mostraron contenidos de Hg intercambiable bastante bajos (0,008-0,038mg/Kg) ^[70].

Rodríguez et al. (2009) estudiaron el contenido de mercurio en los suelos superficiales utilizando 624 muestras de suelo que fueron tomadas en el noreste de España. Las muestras de suelo fueron recogidas entre 2003 y 2004 (de los 25 cm superiores del suelo) de 624 ubicaciones georreferenciadas. Los intervalos de concentración de Hg estuvieron entre 1-717 µg/Kg. Esta fue una amplia gama de concentraciones, aunque el 90% de los valores para los contenidos de Hg se

estima entre 2,5 y 70 $\mu\text{g}/\text{Kg}$. Otros parámetros del suelo (pH, materia orgánica, carbonatos y tamaño de las partículas) mostraron poca correlación con el contenido de Hg. La influencia antropogénica estaba vinculada a prácticas específicas, en particular la aplicación de lodos. Los mapas de la distribución espacial indicaron diversas áreas con altos niveles de concentración que se atribuyen a las influencias antropogénicas. La evidencia de la actividad humana se puede ver en el delta del Ebro, lo que refleja la acumulación de metales en la cuenca durante muchos años, y en la cabecera del Ebro, que se caracteriza por las actividades de minería y fundición intensas en el pasado. Una parte importante del aumento del contenido de Hg en el valle del Ebro, probablemente proviene de la depositación atmosférica de Hg antropogénico por emisiones de las actividades industriales ^[71].

Chen et al. (2010) Estudiaron la concentración de mercurio Hg de 127 muestras de suelos urbanos recolectados de áreas de negocio (BA), jardín clásico (CG), área cultural y de educación (CEA), espacio verde público (PGS), zona residencial (RA) y la zona de borde de la carretera (RSA) en Beijing. Las muestras fueron recogidas de la capa superficial del suelo (0-20 cm) durante los meses de Abril-Mayo de 2008 con una pala de acero inoxidable, para evitar la contaminación, se recogió sólo la tierra que no tuvo contacto con la pala durante el muestreo. Las coordenadas de la ubicación de la muestra se registraron con un GPS. Todas las muestras recogidas se mantuvieron en paquetes sellados, para evitar la contaminación y ser transportados al laboratorio inmediatamente. Los resultados obtenidos mostraron que la concentración de Hg en los suelos urbanos de Beijing estuvo entre 0,022 y 9,4 mg/Kg, además la concentración de Hg con diferentes tipos de uso de la tierra siguió la secuencia: CG> CEA> BA> RA> PGS> RSA. El uso histórico de Hg para pigmentos y chapado en oro fue el principal motivo por el alto valor en CG. La concentración relativamente alta en CEA puede resultar del uso de mercurio en aparatos científicos y de investigación científica. El mapa de distribución de Hg en los suelos urbanos de Beijing demostró que la alta concentración existía principalmente dentro de la segunda carretera de circunvalación, una zona con más historia en Beijing. La concentración de Hg

mostró una tendencia decreciente desde el centro hacia el exterior de la ciudad. Además, más del 87% de los valores de Hg en Beijing estaban bajo los valores de referencia de China, Reino Unido, Canadá, y la USEPA ^[72].

Lima (2010) evaluó los niveles de mercurio total y mercurio orgánico en muestras de suelos procedentes de Instituciones educativas del pueblo “El Callao”, Estado Bolívar. Se recolectaron un total de 43 muestras a una profundidad de 15 cm aproximadamente entre los meses de Febrero y Marzo del 2010. La concentración de Hg total obtenida estuvo en un rango de (77 – 740) µg Hg/Kg suelo seco, las cuales superaron los valores máximos permitidos por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), (70 – 300) µg Hg/Kg suelo. Concluyó que las altas concentraciones de mercurio en los suelos de las escuelas fueron quizás debido a la presencia de molinos y minas en sus alrededores y a la existencia de mayores especies de azufre, materia orgánica y arcillas, que conforman la capa superficial de los suelos y que retienen las especies de mercurio ^[73].

Santos et al. (2011) estudiaron la distribución y movilidad del mercurio en los suelos de una región minera de oro en la cuenca del río Cuyuní (Venezuela). Para determinar la distribución regional de Hg en suelos nativos (vírgenes, no agrícolas) de la región, todos los horizontes (de un total de 108 muestras) de 29 perfiles de suelos fueron muestreados en diferentes materiales geológicos y localizados en áreas consideradas de no estar sujeta a la influencia antropogénica. Adicionalmente, se recogieron 294 muestras de suelo superficial (0-10 cm de profundidad), y 83 muestras de sedimentos del estanque en los sitios mineros (potencialmente contaminados) en 20 áreas mineras diferentes. Por otra parte, se realizaron algunos transectos de muestreo de la capa superficial del suelo; la distancia entre el punto de muestreo fue de entre 10 y 100 m del sitio de amalgamación. Todas las muestras se secaron a temperatura ambiente y se tamizaron a través de una pantalla <2 mm. Encontraron que la concentración de Hg total en suelos distribuidos regionalmente osciló entre 0,02 mg/kg y 0,40 mg/kg, con un valor medio de 0,11 mg/kg valores ligeramente más altos que los

reportados para Hg en suelo en todo el mundo, lo que sugiere la entrada atmosférica a largo plazo o la entrada atmosférica local más reciente. La materia orgánica podría desempeñar un papel importante en la absorción de Hg en el suelo. El contenido medio de mercurio en los suelos en los sitios mineros estudiados es dos órdenes de magnitud mayor (0,16 mg/kg a 542 mg/kg con un promedio de 26.89 mg/kg) que el fondo regional, lo que podría explicarse en términos del proceso de recuperación de oro durante la amalgamación de Hg, la quema de la amalgama, y la posterior depositación seca y húmeda de este elemento desde el aire, y es indicativo del grado de contaminación de los yacimientos mineros de oro artesanales. Una estimación de la fracción Hg^0 está en el rango de 86-92%, lo que representa un importante riesgo medioambiental, ya que su alta presión de vapor proporciona un alto flujo de Hg (suelo-aire) que contribuye significativamente a la contaminación atmosférica local y al ciclo global Hg. Por el contrario los contenidos de Hg solubles + intercambiables son muy bajos (0,02 a 4,90 mg/kg) lo que sugiere una baja movilidad y biodisponibilidad del Hg en suelo ^[74].

Hernández et al. (2012) estudiaron la presencia de Hg total en una relación suelo-planta-atmosfera al sur de la Sierra Gorda de Querétaro, México. Los suelos fueron muestreados a una profundidad de 25 cm, las muestras fueron perfectamente mezcladas, homogeneizadas y tamizadas. La mitad de cada muestra fue mantenida a 4^o C de temperatura. Se colectó un total de 93 muestras georreferenciadas. Encontraron que los mayores niveles de Hg total en suelos, sedimentos y terreros (>300 mg/Kg) se agrupan en áreas con una mayor concentración de minas de origen hidrotermal: Azogues y al Este de Ranas y San Joaquín, regiones que constituyen un riesgo para la salud humana. En segundo lugar se encuentran la regiones de Calabacillas-Santa Rita y La Lana (de 30,1 a 300 mg/Kg) que abarcan una serie de minas y terreros en su mayoría de explotación reciente. La geología, dominada por rocas carbonatadas y una presencia importante de CO_3 y HCO_3 en los suelos son causa, en buena medida, de la inmovilización del Hg ^[75].

Guédron et al. (2013) estudiaron la incorporación de mercurio atmosférico en los suelos de un área afectada por una planta de cloro-álcali (Grenoble, Francia), el estudio se centró en los flujos de mercurio (Hg) y los mecanismos de incorporación en los suelos que rodean a la planta de cloro-álcali. Las muestras de suelo se recogieron cada 10 cm con un barreno hasta 1 m de profundidad cuando fue posible (el barreno se limpió entre cada muestreo). Las raíces restantes fueron retiradas y las muestras de suelo se homogeneizaron y se almacenaron en bolsas de polietileno. Este estudio demostró que el Hg se concentró en los primeros 40 cm de suelo, y que además está asociado con la materia, independientemente de su origen (natural o antropogénico) y del uso del suelo (el bosque o el suelo agrícola). La comparación con otros elementos demostró que este comportamiento era específico para Hg ya que otros metales traza tenían una distribución vertical diferente, lo que sugiere que estaban asociadas principalmente a las fases minerales incluyendo filosilicatos, óxidos de hierro y / o minerales primarios.

En segundo lugar, el estudio proporcionó pruebas de campo de la absorción atmosférica de Hg (muy probablemente como mercurio elemental gaseoso (MEG) y mercurio gaseoso reactivo (MGR)) por las hojas de los árboles. Una comparación entre dos lugares cerca de una planta de cloro-álcali, uno con bosque caducifolio y el otro sembrado con maíz, mostró unas dos veces mayor acumulación de Hg en los suelos forestales (1255 mg Hg/m^3) que en el suelo agrícola (636 mg Hg/m^3) a una distancia similar a la planta de cloro-álcali. La diferencia entre los dos se atribuyó a la interceptación de Hg atmosférico por la incorporación del dosel y la hojarasca caída. Este proceso duplicó los flujos de Hg procedentes de la deposición seca y húmeda directa en el suelo. Además, la baja concentración de Hg total medida en granos y las hojas de los cultivos agrícolas anuales sugirió una transferencia limitada tanto de la atmósfera y del suelo. Por último, concluyeron que se necesita más investigación para examinar si las partículas ricas en Hg presentes en los suelos superficiales forestales potencialmente pueden ser transferidas y afectar los ecosistemas acuáticos aguas abajo durante las lluvias y el deshielo ^[76].

4. ZONA DE ESTUDIO.

El estado Carabobo está ubicado al centro-norte de Venezuela y sus límites son: al norte con el Mar Caribe y el estado Falcón, al este con los estados Aragua y Guárico, al oeste con los estados Yaracuy y Cojedes y al sur con los estados Cojedes y Guárico. Sus coordenadas geográficas están entre los 09°48' y 10°35' de latitud Norte y 67°31' y 68°26' de longitud Oeste. Político-administrativamente se divide en catorce (14) municipios: Bejuma, Carlos Arvelo, Diego Ibarra, Guacara, Juan José Mora, Miranda, Montalbán, Puerto Cabello, San Joaquín, Los Guayos, San Diego, Libertador, Naguanagua y Valencia, estando los últimos cinco dentro de la ciudad de Valencia ^[77], zona donde se realizara la presente investigación, por lo cual a continuación se presenta una breve descripción de esta ciudad.

4.1. Localización.

Valencia se ubica dentro del valle del río Cabriales el cual la atraviesa parcialmente de norte a sur, la ciudad está situada a 479 msnm (metros sobre el nivel del mar), rodeada de colinas al oeste, estribaciones al este, parte de la Cordillera de la Costa al Norte y sabanas al Sur. Geopolíticamente, se encuentra ubicada en la región Centro-Norte del país, formando un importante nudo de comunicaciones.

La ciudad está situada a 150 km al Oeste de Caracas, la capital del país, se conecta con la misma y con Maracay a través de la Autopista Regional del Centro (la principal y más transitada autopista de Venezuela), se conecta también con la ciudad de Puerto Cabello (principal puerto del país) a través de la Autopista Valencia - Puerto Cabello, con el Occidente, a través de la Autopista Centro Occidental y con Los Llanos a través de la Autopista José Antonio Páez.

El norte de la ciudad está dominado por las cumbres de la vertiente sur del Parque Nacional San Esteban, mientras que el Sur se abre a las fértiles tierras que rodean al Lago de Valencia, la mayor cuenca endorreica de América del Sur. Posee una población de 1.396.322 habitantes ^[78] ^[79].

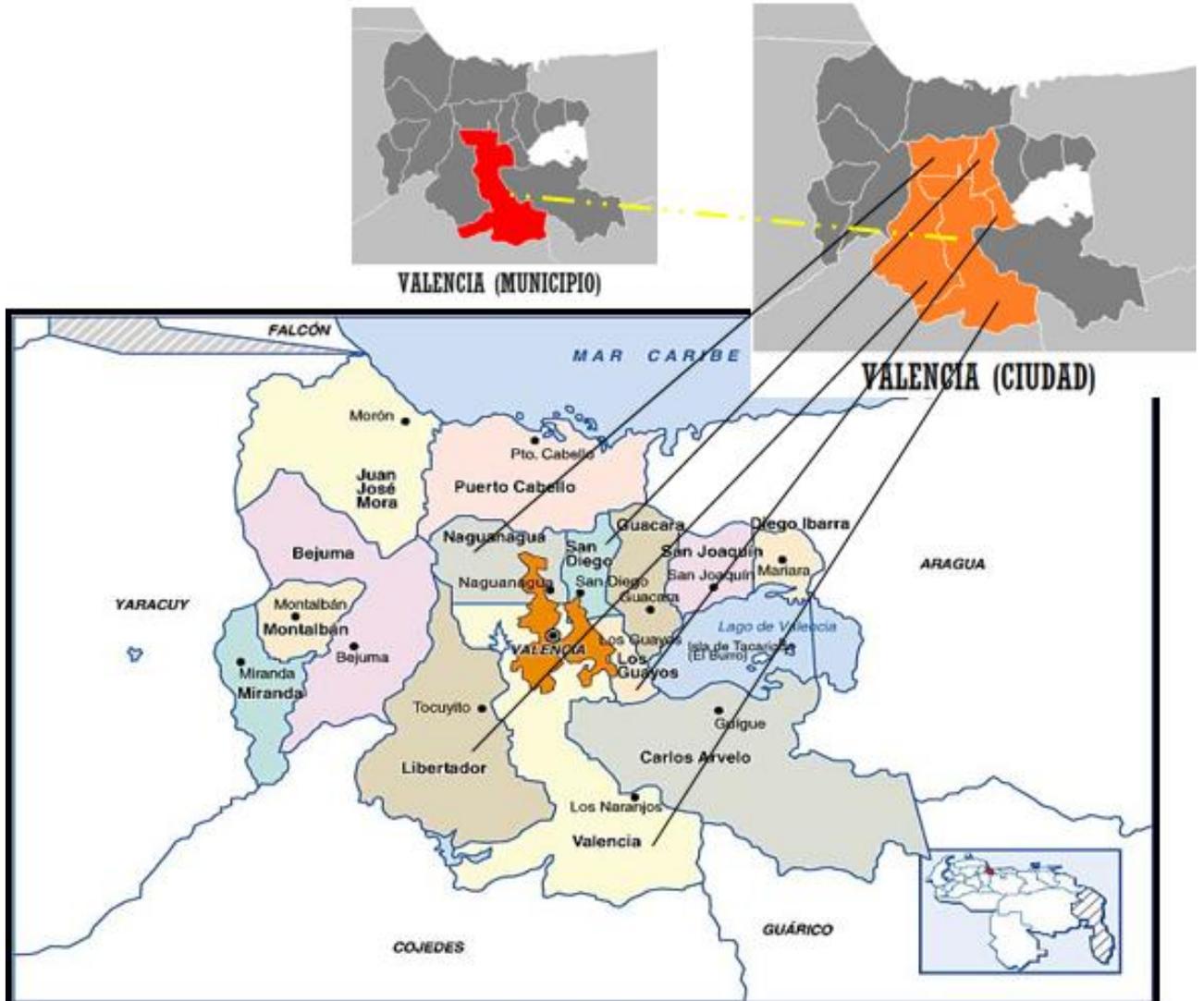


Figura 12. Mapa del estado Carabobo con sus 14 municipios ^[80] y mapas de la ciudad de Valencia y del municipio Valencia ^[78].

4.2. Orografía.

El norte se encuentra limitado por pendientes de la vertiente sur del Parque Nacional San Esteban, dividido por las montañas del Área Protectora de Valencia que separa al Municipio San Diego a través de la Fila El Orégano del municipio Naguanagua y la Parroquia San José. La fila tiene una altura máxima de 800 msnm y abruptos desniveles, terminando hacia el sur en el Cerro Copey, formando el Morro de San Blas.

Al Oeste de la ciudad, se encuentran otras estribaciones de menor tamaño pero de significativa importancia. Destacan las elevaciones del Parque Municipal Cerro El Casupo, las cuales alcanzan los 980 m de altura en su punto más elevado. Al Norte de esta formación, se encuentra la Fila El Café, con el cerro El Café como su principal altura (1300 msnm), en el Municipio Naguanagua ^[78] ^[81]

Al Sur continua el Casupo rodeado por barriadas en la fila La Guacamaya, donde se encuentran abruptos desniveles y formaciones importantes como la cueva de Los Indios y el cerro El Calvario. Su altura máxima se encuentra a 700 msnm. En el municipio Libertador se encuentra el cerro El Tigre, con 900 msnm. El resto de la ciudad está asentada en las planicies del Lago de Valencia sin presentar otros accidentes geográficos de importancia ^[78].



Figura 13. Orografía de la ciudad de Valencia (resaltados en amarillo están los 5 municipios de la ciudad) ^[82].

4.3. Hidrografía.

El río Cabriales es el más importante curso de agua de la ciudad, se trata del río sobre el cual se hizo la fundación original. Nace a 1650 m de altitud en el cerro Hilaria (Naguanagua), desembocando, originalmente, en el río Pao. Sin embargo, en 1979, el Ministerio del Ambiente desvía el curso del río hacia el Lago de Valencia para mitigar el descenso del nivel de las aguas.

El río recorre la ciudad de Norte a Sur por su parte oriental. Atraviesa las parroquias Naguanagua, San José, Catedral, San Blas, Santa Rosa y Rafael Urdaneta. En sus márgenes se encuentran lugares destacados como la Universidad de Carabobo, el parque Fernando Peñalver, la avenida Paseo Cabriales y el barrio Los Samanes.

Otros ríos de importancia en la Gran Valencia son:

- Río Güigüe, desemboca en el Sur del Lago de Valencia.
- Río Guacara, desemboca en la orilla Norte del Lago de Valencia
- Río Los Guayos, desemboca en la orilla Norte del Lago de Valencia (está en peligro de desaparecer).

Todos estos ríos desembocaban en el lago de Valencia, aunque las aguas del río Cabriales han sido desviadas hacia el Paíto ^[78].

4.4. Clima.

Estando ubicada la ciudad de Valencia cerca de las costas marítimas de Venezuela, sus temperaturas son cálidas, teniendo una media anual de 24 °C. Su máximo promedio es de 33,4 °C, su mínima es de 17,9 °C y tiene una temperatura de 23,3 °C a la sombra. Los períodos de lluvia y sequía cumplen las funciones de las estaciones de invierno y verano a nivel local, ocurriendo la primera entre los meses desde mayo a noviembre y teniendo pocas precipitaciones el resto del año ^[78].

Última actualización: 12:29 hora local

Fecha local	domingo, feb 01								lunes, feb 02							
Hora local	01h	04h	07h	10h	13h	16h	19h	22h	01h	04h	07h	10h	13h	16h	19h	22h
Dirección del viento	↘	↙	↘	↗	↙	↙	↙	↘	↗	↗	↗	↗	↗	↙	↙	↘
Velocidad del viento (kts)	2	2	2	2	3	3	3	3	2	2	2	3	3	3	3	2
Ráfaga de viento (kts)	4	4	3	5	5	5	5	5	5	4	4	6	5	5	4	5
Dirección de las olas	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗
Altura de las olas (m)	1.4	1.5	1.5	1.5	1.6	1.6	1.7	1.8	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.1
Período de las olas (s)	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	7	7	7
Nubosidad	☁	☁	☁	☁	☁	☁	☁	☁	☁	☁	☁	☁	☁	☁	☁	☁
Precipitación (mm/3h)	1	1	2	1	3	3	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Presión atmosférica (hPa)	968	968	969	970	968	967	968	970	969	968	970	971	968	966	968	970
Temperatura del aire (°C)	21	20	22	29	30	27	22	21	19	19	21	29	32	29	22	21

Figura 14. Condiciones climáticas para la ciudad de Valencia ^[83].

4.5. Economía.

Valencia ha sido considerada en el 2009 como la tercera ciudad con los índices de atracción de inversiones más altos del país, después de Caracas y Porlamar, ^[84] mientras que en materia de recursos humanos ocupa el segundo lugar por la gran cantidad de personas preparadas que posee. En la medición de infraestructura adecuada para los negocios, la ciudad está en cuarto lugar, teniendo que en el ámbito macro (tomando en cuenta el tamaño de la población, situación socioeconómica de los habitantes, crecimiento financiero y facilidades crediticias, entre otros factores) la capital de Carabobo baja al séptimo lugar del ranking. En un estudio similar (ranking de atracción de inversiones) pero al nivel del continente latinoamericano en 2010, Valencia ocupa el lugar 48 en la lista ^[78] ^[85].

También se le ha catalogado como una de las ciudades más modernas y de rápido crecimiento entrando entre las primeras 50 del mundo y el puesto número 3 en toda América Latina. Por otro lado, Valencia también entra en rankings no tan favorables como lo es ser la cuarta ciudad más cara del país ^[78] ^[86].

Su excelente ubicación con cruces de comunicación hacia la costa, los Llanos, la Región Capital y la Región Centro-Occidental del país, la hacen un sitio

excelente para la inversión, debido a que domina un amplio mercado. Cuenta a unos 50 km en la costa del Mar Caribe ^[78].

4.5.1. Industria.

Valencia es considerada como la ciudad industrial de Venezuela por excelencia, e inclusive denominada por muchos como la Pequeña Detroit de Venezuela por el predominio de sus grandes compañías ensambladoras (General Motors, Ford y Chrysler). Igualmente es sede de las mayores compañías manufactureras transnacionales y las más grandes zonas industriales de la nación, además de importantes industrias alimenticias, metalmecánicas, trefilerías de alambres y cables eléctricos, plantas galvanizadoras, cerámicas industriales, hilanderías, textiles, farmacéuticas, plásticos, pinturas, neumáticos, asfaltos, papel, electrodomésticos. A ello hay que sumarle su cercanía con Puerto Cabello, el principal puerto del país y el lugar donde se encuentra la principal industria de petroquímica de la nación, ha dado un notable impulso a su economía sobre las demás regiones y ha permitido crear fuentes de empleo e inversión tanto en el sector público como en el privado ^[78].

Valencia es reconocida a nivel nacional como la capital industrial de Venezuela, por ser la ciudad con las mayores cantidades de empresas e industrias. Entra las Zonas Industriales y empresas localizadas en la ciudad se encuentran:

- Zona Industrial Norte
- Zona Industrial Sur I
- Zona Industrial Sur II
- Zona Industrial San Diego
- Parque Comercial Industrial Castillito
- Zona Industrial Oeste
- Zona Industrial y Comercial La Isabelica
- Zona Industrial La Quizanda
- Zona Industrial Castillete
- Zona Industrial Terrazas del Castillito

- Zona Industrial Michelena
- Zona Industrial Los Guayos
- Zona Industrial La Guacamaya (I y II)
- Zona Industrial Ciudad Alianza
- Zona Industrial Guacara Oeste
- Zona Industrial Caribe
- Zona Industrial El Tigre
- Zona Industrial La Floresta
- Zona Industrial Araguaita

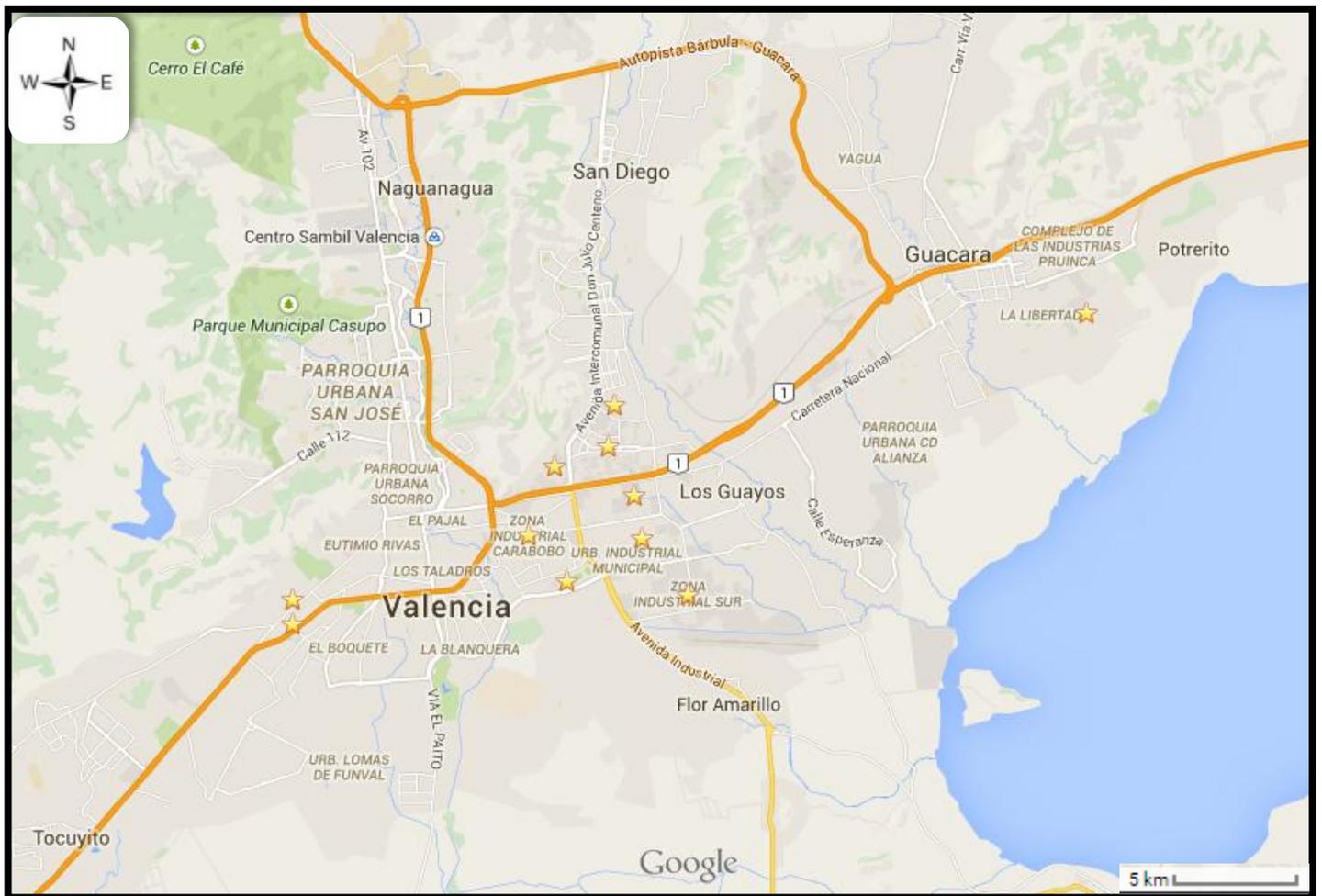


Figura 15. Zonas industriales de la ciudad de Valencia (resaltados en amarillo algunas zonas industriales de la ciudad) ^[82].

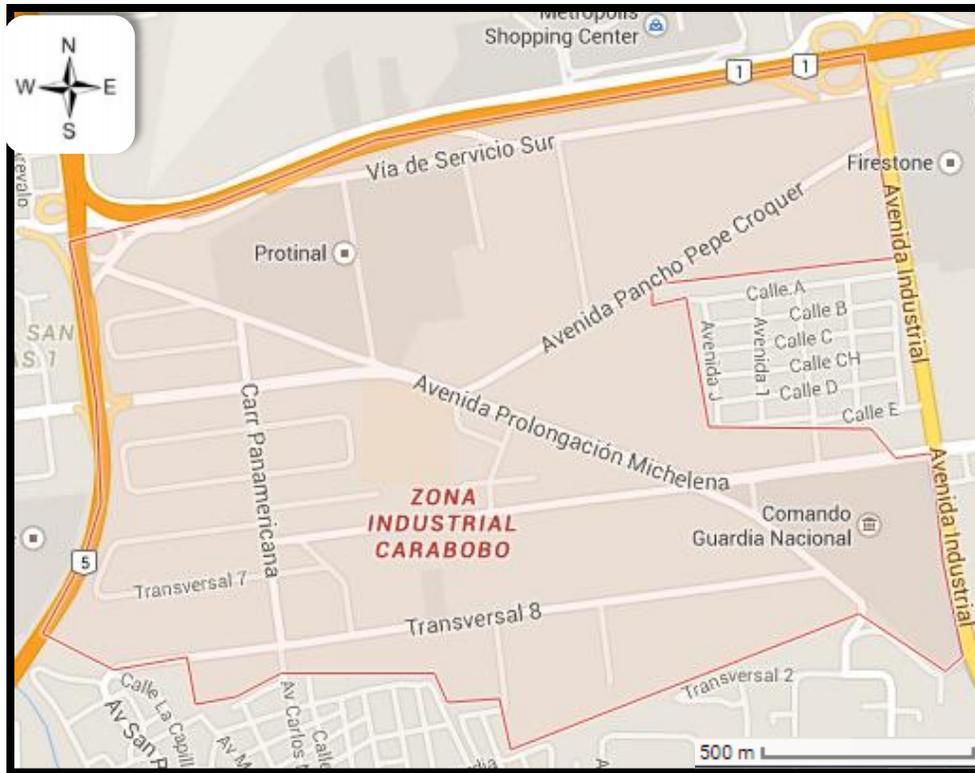


Figura 16. Zona industrial Carabobo [82].

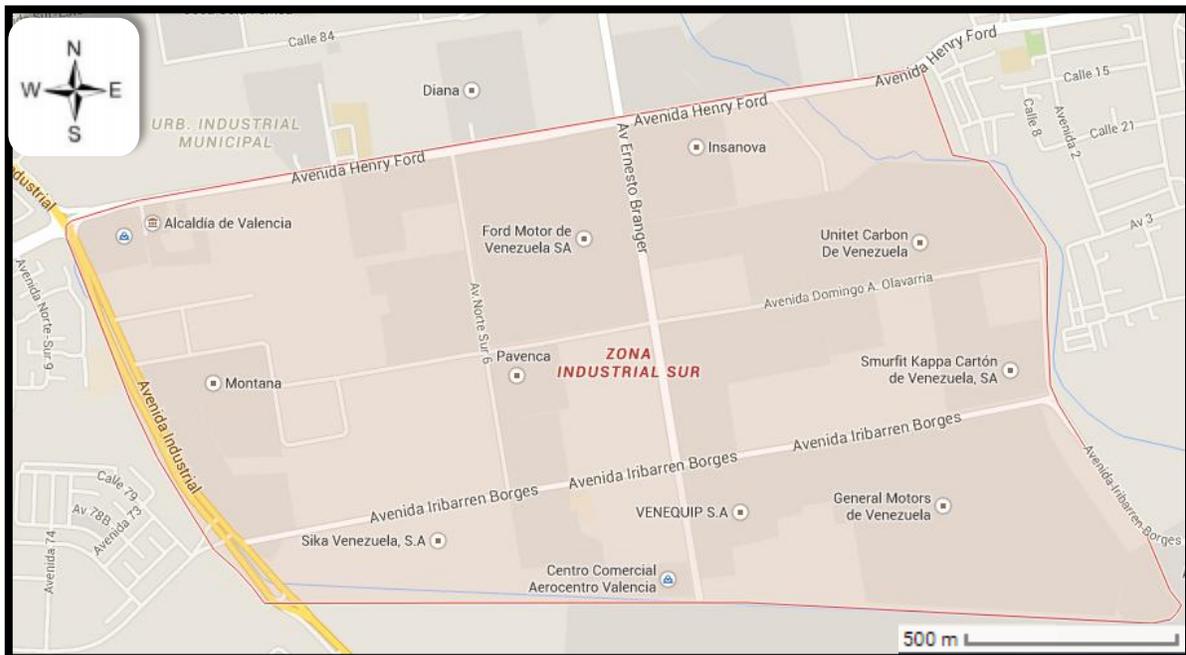


Figura 17. Zona industrial sur [82].

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

A continuación se presenta la descripción de la metodología experimental utilizada en la determinación de la concentración de mercurio, la cual abarca la etapa de campo (recolección de las muestras) y la etapa de laboratorio (tratamiento y medición de las muestras).

5.1. Etapa de campo (Muestreo).

La toma de muestra se realizó en distintos puntos de la zona industrial de la ciudad de Valencia (figura 18), específicamente entre los municipios Valencia, San Diego, Los Guayos y Guacara (tabla 5). Se tomaron un total de 47 muestras (durante la segunda semana del mes de Junio del 2015) divididas en muestras de material particulado sedimentado (11 muestras de polvo) y muestras de suelo (19 muestras para (0-5) cm y 17 muestras para (5-10) cm). Los sitios de muestreo fueron escogidos tomando en cuenta la cercanía con respecto a algunas industrias, la dirección de los vientos así como la accesibilidad del lugar, por lo que entre dichos puntos de recolección estuvieron el polvo de bordes de carreteras (cunetas de desagüe), polvo acumulado en ramas y hojas de árboles, así como los suelos (cercanos a industrias) ubicados en terrenos, bordes de carreteras o de aceras, entre otros (figura 19). Cada punto de recolección fue georreferenciado y posteriormente ubicado en un mapa (figura 18 y tabla 5).

Las muestras de suelo fueron recogidas a dos profundidades (0-5) cm y (5-10) cm, inicialmente se tenía estimado la recolección en un rango de 10 a 20 cm ya que en este rango de profundidad es donde se encuentra la mayor concentración de mercurio, debido a la presencia de ciertos materiales como materia orgánica (humus), óxidos de hierro y manganeso, entre otros, ubicados en la capa superficial y que son los responsables de adsorber la mayoría de las especies de mercurio ^[73]. Sin embargo, debido a la dureza del suelo y a la fragilidad del dispositivo de recolección (el mismo empezó a romperse) se decidió tomar como profundidad máxima hasta los 10 cm. La recolección de las muestras de suelo se realizó utilizando varios tubos de PVC (figura 20), en cambio para las muestras de polvo se utilizó una brocha fina con la cual se hizo un barrido que fue recogido

mediante una pala. Una vez recolectadas, tanto las muestras de polvo como las de suelo se almacenaron en bolsas de plástico (a temperatura ambiente) bien identificadas hasta el momento de realizar las mediciones (figura 20).

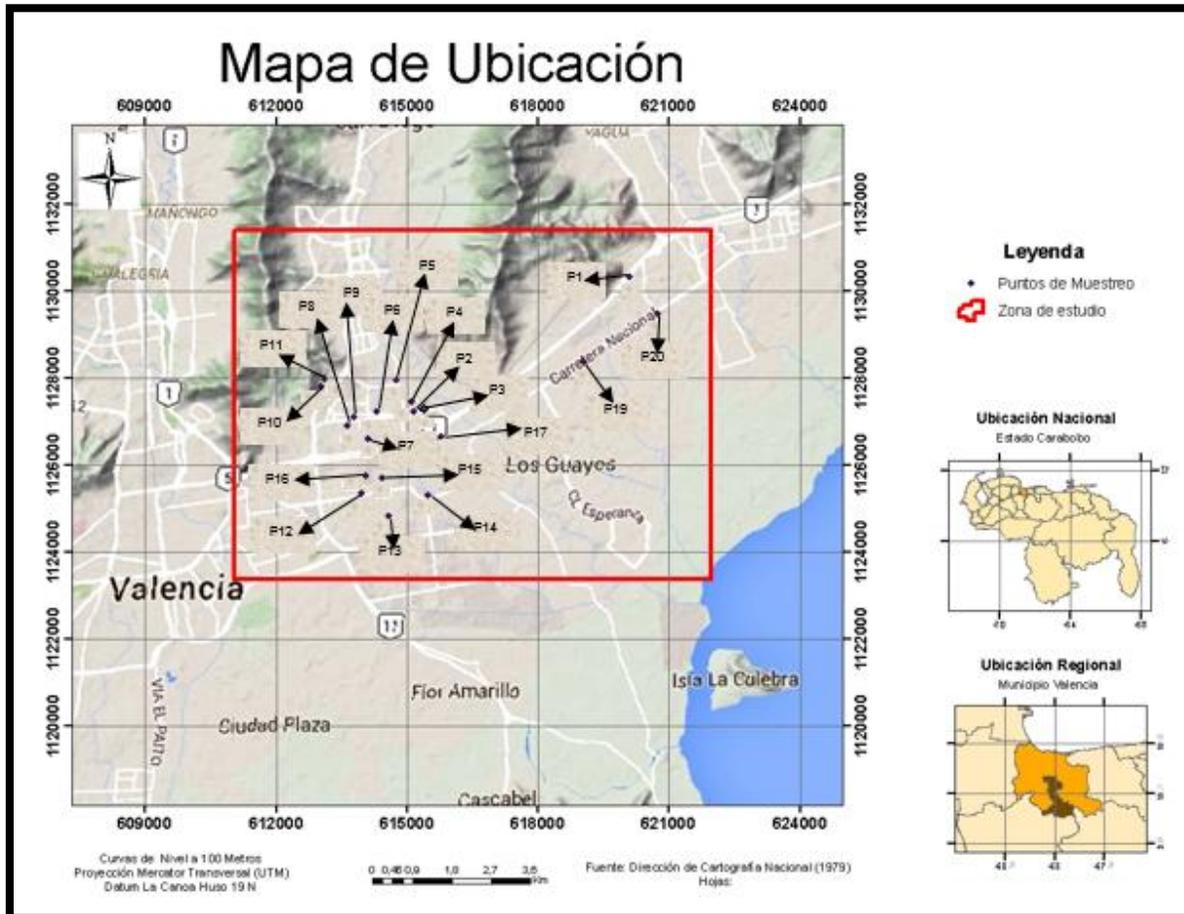


Figura 18. Zona de muestreo.



Figura 19. Algunos puntos de muestreo.



Figura 20. Muestreo de polvo y suelo; tubos de PVC.

Tabla 5. Detalles de la campaña de muestreo.

N°M	Suelos		Material particulado(M.P.)		Zona donde se tomaron las muestras	Coordenadas
	Profundidad	Leyenda	¿Hubo recolección?	Leyenda		
1	5cm	P1 0-5	No	N/A	Muestras tomadas al lado de Asfaltos Carabobo, a 3m de la cerca perimetral de la planta (calle 93).	190620091 Este 1130316 Norte
	10cm	P1 5-10				
2	5cm	P2 0-5	Si	P2Ps	Muestras tomadas al lado de galvanizados ALF (cruzando la calle). Nota: El M.P. fue tomado de una cuneta.	190615162 Este 1127220 Norte
	10cm	P2 5-10				
3	5cm	P3 0-5	No	N/A	Muestra tomada frente a médica consolidada. Nota: Debido a la dureza del suelo solo se tomaron los primeros 5 cm.	190615318 Este 1127295 Norte
4	5cm	P4 0-5	Si	P4Ps	Muestras tomadas frente a Esminia al lado de la galvanizadora. Nota: El M.P. fue tomado de las ramas (parte central) de un árbol mediano (2 m aprox.).	190615095 Este 1127458 Norte
	10cm	P4 5-10				
5	5cm	P5 0-5	No	N/A	Muestras tomadas al lado de la planta de alimentos Nutritec (fábrica de alimentos para animales).	190614763 Este 1127956 Norte
	10cm	P5 5-10				
6	5cm	P6 0-5	Si	P6Ps	Muestras tomadas frente a Virginia Burley II (Centro comercial empresarial nuevo, no se observaron ocupantes, algunas zonas estaban aún en obra gris). Nota: Se recolecto M.P. por la zona.	190614299 Este 1127227 Norte
	10cm	P6 5-10				
7	5cm	P7 0-5	No	N/A	Muestras tomadas al lado del centro empresarial Palmi II.	190614094 Este 1126601 Norte
	10cm	P7 5-10				
8	5cm	P8 0-5	Si	P8Ps (A)	Muestras tomadas cerca de Distribuidora Agrollano. Nota: Se tomaron dos muestras de material particulado (A y B) en la zona. B se tomó aproximadamente a 100m después de A.	190613640 Este 1126909 Norte
	10cm	P8 5-10		P8Ps (B)		

9	5cm	P9 0-5	No	N/A	Muestras tomadas frente al centro industrial Celta (ubicado a media cuadra antes del centro comercial Mina)	190613781 Este 1127102 Norte
	10cm	P9-5-10				
10	5cm	P10 0-5	No	N/A	Muestras tomadas en un terreno cercano al parque industrial terrazas del Castillito. Nota: En el terreno se está construyendo un galpón.	190613039 Este 1127786 Norte
	10cm	P10 5-10				
11	5cm	P11 0-5	Si	P11Ps	El suelo fue tomado en lo alto (como a 20-30m de altura) de un cerro dentro del Condómino Parque industrial Castillito. Nota: Se tomó M.P. de la parte interior de una lancha destartalada, dentro de la misma zona.	190613100 Este 1127981 Norte
	10cm	P11 5-10				
12	5cm	P12 0-5	No	N/A	Muestras tomadas en un terreno al lado del CDI Urbanización Quizandra. Nota: También se encuentra un centro de nutrición.	190613946 Este 1125346 Norte
	10cm	P12 5-10				
13	5cm	P13 0-5	Si	P13Ps	El suelo fue tomado frente a coca-cola (cruzando la calle). Nota: Se tomó M.P. de las ramas de un árbol (parte central) mediano en la acera frente a coca-cola (a menos de un metro de la cerca perimetral).	190614576 Este 1124826 Norte
	10cm	P13 5-10				
14	5cm	P14 0-5	Si	P14Ps	El suelo fue tomado al lado de la planta de alimentos polar (en la acera a menos de un metro de la cerca perimetral justo donde se encuentra un tanque de agua grande) Nota: Se tomó M.P. de las ramas (parte central) de un árbol mediano en la acera cerca del tanque de agua.	190615463 Este 1125303 Norte
	10cm	P14 5-10				
15	5cm	P15 0-5	Si	P15Ps	El suelo fue tomado en la acera frente (cruzando la calla) a una cerca de hojalata oxidada (detrás de la corporación socialista de cementos). Nota: Se recolectaron hojas de un árbol mediano que contenían M.P. en la acera donde está la cerca, aproximadamente a 3m de comenzar la misma casi al inicio de la cuadra.	190614420 Este 1125693 Norte
	10cm	P15 5-10				
16	5cm	P16 0-5	Si	P16Ps	El suelo fue recolectado en un terreno frente a Hidroca. Nota: Se recolecto M.P. en las ramas bajas de un árbol grande frente a una avenida con abundante circulación de vehículos, frente a Hidroca (El M.P. puede estar influenciado por el tránsito de vehículos en la avenida).	190614051 Este 1125759 Norte

					Nota: Debido a la dureza del suelo solo se tomaron los primeros 5cm.	
17	5cm	P17 0-5	No	N/A	Muestras tomadas frente a Domínguez y Cia S.A. a menos de cuatro metros de la cerca perimetral.	190615782 Este 1126657 Norte
	10cm	P17 5-10				
18	No	N/A	Si	P18Ps	Se recolecto M.P. de las ramas (parte central) de un árbol mediano frente a una alfarería ubicada a 4 cuadras antes de llegar a la estación PDV ARFAGET.	190618042 Este 1127825 Norte
19	5cm	P19 0-5	No	N/A	Muestras tomadas en un terreno (pasamos a través de una cerca hueca) frente a Venvidrio. Nota: la empresa Venvidrio se encuentra frente a la planta de cerámicas Carabobo.	190619055 Este 1128371 Norte
	10cm	P19 5-10				
20	5cm	P20 0-5	No	N/A	Muestras tomadas frente a unas oficinas llamadas: Ventanas II Petrocasas, Aproximadamente a menos de cuatro metros de la cerca perimetral.	190620747 Este 1129459 Norte
	10cm	P20 5-10				

5.2. Etapa de laboratorio.

Una vez en el laboratorio las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente durante una semana, tanto a las muestras de polvo como a las de suelo se les retiraron las hojas raíces y demás objetos que no fueran de interés para la investigación, así mismo se les realizó un disgregado (especialmente a las muestras de suelo) con el fin de homogeneizar toda la muestra. A continuación las muestras de suelo fueron pasadas por un tamiz de 2 mm, mientras que las de polvo fueron pasadas por uno de 63 micrómetros (230 mallas), se guardaron ambas fracciones (superior e inferior del tamiz) en bolsas de plástico (ziploc), las fracciones superiores (de polvo y suelo) se almacenaron en una caja mientras que las fracciones inferiores (aun en sus bolsas) se colocaron en bandejas de plástico lejos de la luz del sol y se guardaron en un lugar fresco para su posterior análisis.

Para la determinación del mercurio se empleó un espectrofotómetro de fluorescencia atómica con generación de vapor, modelo Mercur de Analytik Jena, equipado con un auto-muestreador AS51S y el programa WinAAS versión Mercur 3.22.0. En la figura 21 se muestra una foto del equipo y las condiciones experimentales se presentan en la tabla 6.



Figura 21. Espectrofotómetro de fluorescencia atómica con generación de vapor.

Tabla 6. Condiciones instrumentales para la determinación de la concentración de mercurio.

Longitud de onda	253,7 nm
Concentración del agente reductor SnCl ₂	2% m/v SnCl ₂ ; 1,8% m/v HCl
Concentración de HCl	1,8% m/v HCl
Solución limpiadora	2% m/v HNO ₃ ; 2% m/v HCl
Flujo de muestra	1 ml/min
Flujo del agente reductor	3 ml/min
Flujo de HCl	3 ml/min
Flujo del gas de arrastre Ar	10 l/h
Tipo de lámpara	Hg-LP

El método de digestión utilizado fue el propuesto por Zagal y Sadzawka (2007) modificado ^{[73] [87]}.

Método de suelos y lodos por Zagal y Sadzawka (2007) modificado ^{[73] [87]}.

- Se pesaron aproximadamente 0,5 g de muestra en tubos de ensayo (de plástico con tapa) y se les añadió 5 ml de agua regia (HCl:HNO₃ 3:1) lentamente por las paredes del tubo.
- Se agitó en el equipo de ultrasonido por una hora a una temperatura inferior a los 30 °C.
- Se agregó 1mL de permanganato de potasio (KMnO₄) 1% m/v a cada tubo y se agitó nuevamente en el ultrasonido por una hora.
- Se añadieron unas gotas de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) concentrado hasta decolorar el exceso de permanganato, se dejó reposar por una noche para completar la reacción, se filtró el líquido y se llevó a un volumen final de 25 mL con agua desionizada.
- Se utilizó una solución estándar de cloruro de mercurio (II) (HgCl₂) de 1.000.000 ppb para la preparación de los patrones, los cuales estuvieron en un intervalo entre (0,2 – 15,0) µg/l o ppb (partes por billón).

- Finalmente se midieron las muestras en el espectrómetro de fluorescencia atómica con vapor frío, marca Analytik Jena modelo Mercur Issue (figura 21).

Se empleó material volumétrico clase A constituido por: pipetas graduadas, balones aforados, micro pipetas, así como material plástico para la digestión de las muestras (tubos de ensayo) y envases para el almacenaje de las muestras filtradas y enrasadas.

Todos los reactivos usados en el estudio fueron de grado analítico.

Tabla 7. Reactivos utilizados en el análisis.

Reactivo	Marca
Ácido clorhídrico al 37% m/m	Riedel- de Haën
Ácido nítrico al 65% m/m	Merck
Peróxido de hidrogeno al 35%	Riedel- de Haën
Permanganato de potasio 99%	Riedel- de Haën
Cloruro de estaño (II) dihidratado 99%	Fisher scientific
Dicromato de potasio 99%	Riedel- de Haën

6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en este trabajo de investigación así como su posterior discusión, se abarcan aspectos como curva de calibración, validación del método, concentración de Hg en las muestras de material particulado sedimentado, tratamiento estadístico de los datos correspondiente a las muestras de material particulado sedimentado, concentración de Hg en las muestras de suelos, tratamiento estadístico de los datos correspondiente a las muestras de suelos y comparación de las concentraciones de Hg en las muestras de suelos con los intervalos o valores límites permisibles de Hg en suelo para distintos países.

6.1. Curva de calibración.

Para determinar la concentración de mercurio en cada una de las muestras, se utilizó el método de regresión lineal (gráfico 1) y se prepararon patrones a partir de una solución estándar de cloruro de mercurio (II) (HgCl_2) de 1.000.000 ppb (patrón madre), de esta solución estándar se tomó una alícuota y se diluyó 100 veces (alícuota de 1 ml y se enrazó en un balón de 100 ml) de esta sub-madre 1 se tomó una alícuota y se diluyó 100 veces (alícuota de 1 ml y se enrazó en un balón de 100 ml), finalmente a partir de esta sub-madre 2 se efectuó la preparación de los patrones para la elaboración de la curva de calibración. La concentración de los patrones, las señales obtenidas así como los volúmenes de las soluciones utilizadas para su posterior preparación se pueden observar en la tabla 8.

Tabla 8. Concentración y señal de los patrones.

Disolución	$\mu\text{g/L}$ (X_i)	($V_{\text{agua regia}} \pm 0,02$)ml	($V_{\text{sub-madre } 2} \text{)}\mu\text{l}$	($V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$) μl	($V_{\text{final enrase}} \pm 0,05$)ml	Señal	Señal corregida (Y_i)
Blanco	0,0	10,00	0	300	50,00	0,007332	-
Patrón 1	0,2	10,00	100	300	50,00	0,02521	0,017878
Patrón 2	0,5	10,00	250	300	50,00	0,03489	0,027558
Patrón 3	1	10,00	500	300	50,00	0,05259	0,045258
Patrón 4	3	10,00	1500	300	50,00	0,1744	0,167068
Patrón 5	5	10,00	2500	300	50,00	0,2477	0,240368
Patrón 6	8	10,00	4000	300	50,00	0,379	0,371668
Patrón 7	10	10,00	5000	300	50,00	0,4689	0,461568
Patrón 8	15	10,00	7500	300	50,00	0,7394	0,732068

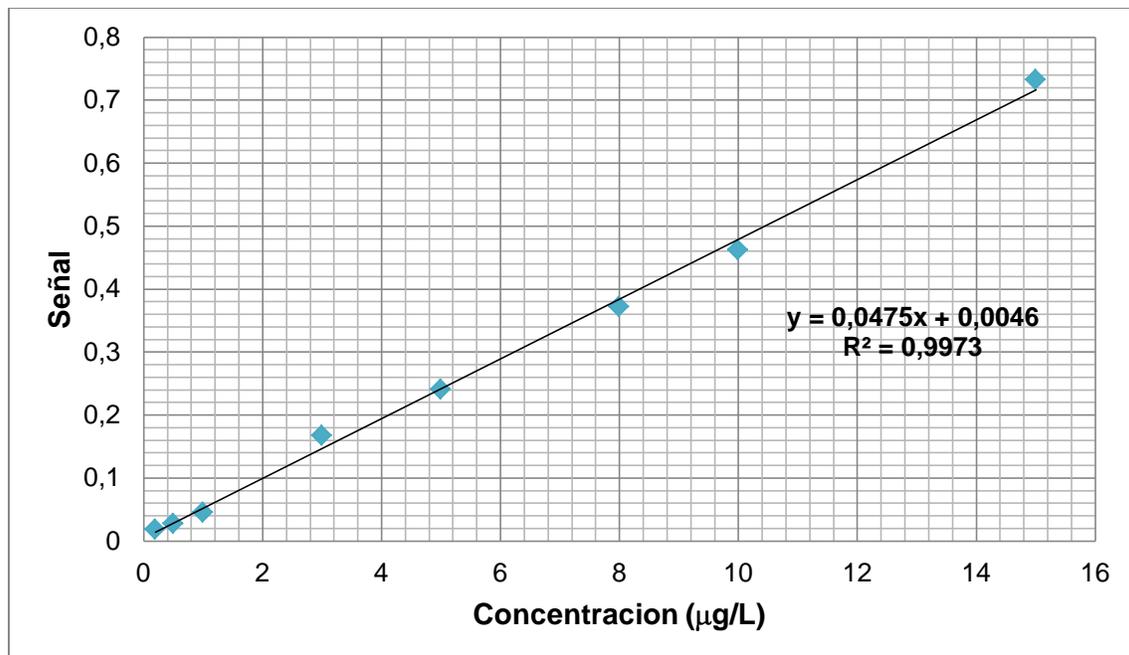


Gráfico 1. Curva de calibración.

La curva de calibración obtenida (gráfico 1) presenta una tendencia lineal prueba de ello es el valor de coeficiente de correlación (R^2) bastante cercano a 1, esto me indica que la mayoría de los puntos experimentales están sobre la recta de pendiente positiva.

6.2. Validación del método.

Con el fin de evaluar la exactitud y la reproducibilidad del método empleado se determinó la concentración de Hg por triplicado a un estándar de referencia (NCS DC 73307) de concentración $(83 \pm 9) \mu\text{g Hg /Kg}$ de suelo, los resultados obtenidos se pueden observar en la tabla 9. En primer lugar se observa que los valores de concentración obtenidos se encuentran dentro del intervalo de la concentración reportada para el estándar, el bajo valor de S indica que existe poca variabilidad de los valores de concentración con respecto a la media obtenida así mismo el C.V muestra que hay una gran homogeneidad entre los valores de concentración, el L.C señala que existe un 95% de probabilidades de que el valor verdadero se encuentre en el intervalo comprendido por esos valores extremos ^[88](el cual aún sigue estando dentro del error del valor reportado del estándar). Por último se conoce que el porcentaje de recuperación para muestras de suelo está entre el 80 al 120 % ^[87], rango dentro del cual se encuentra el valor de recuperación obtenido. Todo esto demuestra la exactitud y reproducibilidad tanto del método como del equipo utilizado en la medición.

Tabla 9. Concentración de Hg y parámetros estadísticos calculados para el estándar.

Leyenda	$\mu\text{g/Kg}$ de muestra pesada	Promedio	Desviación estándar (S)	C.V*	L.C ^{*2}	% de recuperación
Estándar I	82,89	82,82	0,68	0,82	$\pm 1,69$	99,8
Estándar II	83,48					
Estándar III	82,12					
Promedio \pm Desviación						
82,8 \pm 0,6						

*C.V: Coeficiente de variación. ^{*2}L.C: Limite de confianza al 95%.

6.3. Concentración de Hg en la muestras de material particulado sedimentado.

A partir de la curva de calibración se obtuvieron las concentraciones de Hg en las muestras de material particulado sedimentado, dichas concentraciones permitieron la elaboración de un mapa que expresa mediante una simbología de círculos y

colores los puntos con mayor y menor concentración de Hg en la zona de estudio (figura 22). En la tabla 10 se encuentran reportados las concentraciones de cada uno de los puntos de material particulado sedimentado, se puede observar que la menor concentración es de 15,0 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ y la mayor es de 488 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, al observar el mapa de la figura 22 se evidencia que las mayores concentraciones de Hg están ubicadas al Norte en relación a la zona de estudio, tres valores son significativamente más altos que los demás, estos son los puntos P18Ps, P6Ps y P4Ps los cuales corresponden a material recolectado frente a una alfarería, a material recolectado frente a un centro comercial empresarial nuevo (no se observaron ocupantes, algunas zonas estaban aún en obra gris) y al material recolectado al lado de una planta galvanizadora respectivamente, en primer lugar es importante acotar que para estas tres aéreas es factible la emisión de Hg al ambiente por parte de las industrias o lugares antes mencionados. Para el punto 18 (figura 23) se tiene que la presencia de Hg podría deberse a la emisión propia de la alfarería durante las etapas de la elaboración de los bloques o ladrillos, dichas etapas son:

- Maduración.
- Tratamiento mecánico previo.
- Depósito de materia prima procesada.
- Humidificación.
- Moldeado.
- Secado.
- Cocción.
- Almacenaje.

Ahora bien la emisión de Hg puede ser diferente dependiendo de la etapa de la elaboración, en los pasos como maduración, tratamiento mecánico previo, depósito de materia prima procesada y humidificación la materia prima se encuentra como polvo en la mayoría de los casos sujeto a las condiciones de los vientos, por lo que hasta una ligera brisa puede transportar material hacia otras zonas (es importante mencionar que al realizar el muestreo en este punto las

ramas de los árboles del área estaban cubiertas por una capa de material grisáceo bastante compactado y a las hojas se les observaba claramente la capa de polvo). Otra forma de aporte de Hg al ambiente sería la relacionada con las otras etapas como el moldeado, secado o la cocción donde las altas temperaturas son frecuentes ocasionando la evaporación de cualquier traza de mercurio existente en la materia prima.

En el caso del punto P6 (figura 24) la emisión de Hg podría tener su origen en la escoria o polvos residuales de la obra en construcción (ver sección 2.6.3), como se mencionó anteriormente la muestra en este punto fue tomada frente a la obra en construcción la cual al no tener puertas ni ventanas instaladas permite que la brisa circule con facilidad causando el transporte del polvo, el cual podría contener trazas de mercurio.

Para el punto P4 (figura 25) la emisión de Hg por parte de la industria galvanizadora podría deberse a la emanación de metales en forma de material particulado y gaseoso durante el proceso de inmersión en el zinc fundido ^[89], etapa en la que se emitiría Hg en cantidades traza, sin embargo, durante este proceso de galvanizado (galvanizado por inmersión) no se utilizan sustancias químicas que contengan Hg en su composición, lo cual hace pensar que la presencia de este contaminante en esta área es debido al transporte y depositación del mismo desde otra zona cercana, que inclusive podría llegar hasta dentro de la planta galvanizadora en donde las temperaturas en ciertas aéreas son lo suficientemente elevadas como para producir la evaporación de cualquier cantidad de Hg presente.

Ahora bien en la figura 26 se observan las condiciones climatológicas de la zona para el día de la recolección de las muestras, conociendo el tiempo total de la campaña de muestreo (tiempo desde que se recolectó la primera muestra hasta la recolección de la última) desde las 10:00 am hasta aproximadamente las 4:00 pm y correlacionándolo con los datos de la tabla 10 (hora de muestreo) se puede saber con cierto grado de aproximación la velocidad y dirección del viento al momento de la toma de cada una de las muestras. Podemos hacer una

comparación entre los puntos P2 y P4 ya que ambos fueron tomados cerca de la planta galvanizadora y, además al momento de la recolección en ambos puntos el viento tenía dirección Oeste, sin embargo, los valores de concentraciones son muy diferentes, en la figura 25 se puede observar las industrias ubicadas en la dirección Este de los dos puntos de muestreo, una posible razón de la baja concentración de Hg encontrada en el punto P2 puede deberse a que esta muestra fue recogida de una cuneta por lo que cualquier ligera llovizna pudo producir pérdida de material, en cambio la muestra del punto P4 fue recolectada de las ramas centrales de un árbol mediano quedando esta sección protegida por la capa superior de hojas. Para el caso del punto P6 se puede observar en la figura 24 que el punto de muestreo está ubicado al Oeste del nuevo centro empresarial, y además para el momento de la recolección de la muestra el viento sopló en dirección Oeste aportando por tal material desde esta obra en construcción al punto de muestreo. Para el caso del punto 18 se puede observar en la figura 23 que la alfarería está ubicada al Norte del punto y que para este momento el viento tenía dirección Norte, sin embargo, es importante destacar que a las 13.00 horas el viento sopló en dirección Sureste aportando material hacia esta área, otra cosa que hay que tomar en cuenta es el aporte de los alrededores influenciado por los cambios continuos en la dirección del viento, no solo durante el día del muestreo sino también en los días anteriores al mismo.

En este estudio sólo se analizaron las fracciones inferiores de los tamices, que en este caso es la fracción menor a 63 micrómetros la cual corresponde a la categoría de partículas sedimentables (diámetro >20 micrómetros) caracterizada por poseer un corto tiempo de residencia en la atmosfera (varias horas) ^[59], esta información proporciona mayor veracidad a lo discutido en los párrafos anteriores en donde se demuestra que las mayores concentraciones de Hg en el material particulado sedimentado están cerca a lugares o industrias con potencial para emitir dicho contaminante, y dado que en la zona de estudio la litología no presenta minerales de tipo cinabrio solo queda afirmar que la liberación de este contaminante es debida a las actividades antropogénicas desarrolladas en la zona, resultado concordante con los reportado por Sánchez (2016) quien concluyó

que las mayores concentraciones de Hg encontradas en el material particulado sedimentado en su investigación son las reportadas más cercanas a los focos de emisión principales, y además que no existía influencia entre la litología de la zona (ausencia de minerales de cinabrio) y el Hg encontrado, por lo que la presencia del contaminante podría tener su origen en las actividades antropogénicas desarrolladas en su zona de estudio.

Tabla 10. Concentraciones de Hg en las muestras de material particulado sedimentado.

Leyenda	$\mu\text{g/Kg}$ de muestra pesada	Hora de muestreo
P2Ps	48 ± 2	10:49 am
P4Ps	334 ± 16	11:20 am
P6Ps	400 ± 19	11:50 am
P8Ps _(A)	21 ± 1	12:20 pm
P8Ps _(B)	128 ± 6	12:30 pm
P11Ps	43 ± 2	1.20 pm
P13Ps	$15,0 \pm 0,7$	1.40 pm
P14Ps	27 ± 1	2.00 pm
P15Ps	77 ± 4	2.30 pm
P16Ps	60 ± 2	2.40 pm
P18Ps	488 ± 2	3.20 pm

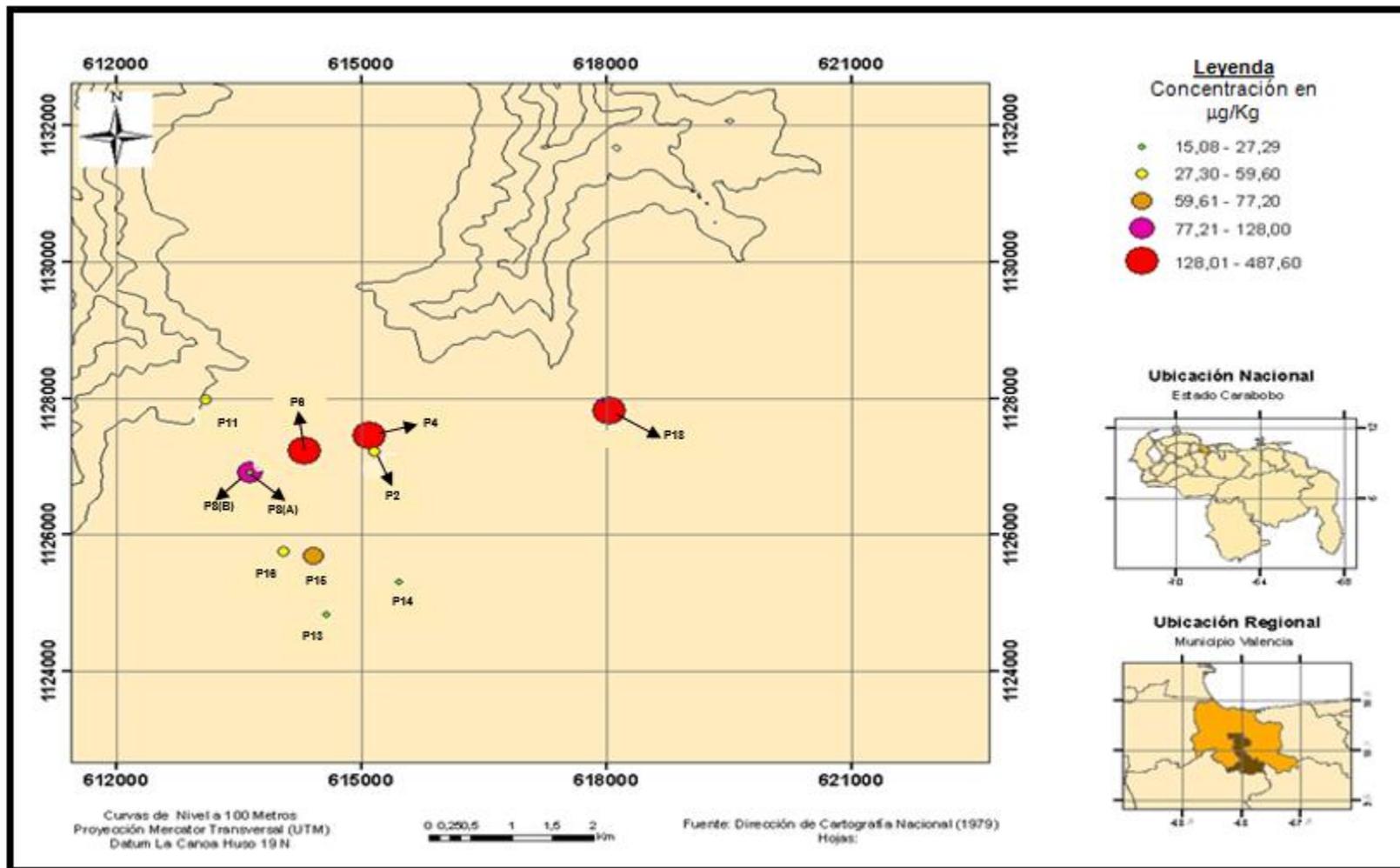


Figura 22. Concentraciones de Hg y ubicación de las muestras de material particulado sedimentado.



Figura 23. Zona de recolección del punto P18 [82].

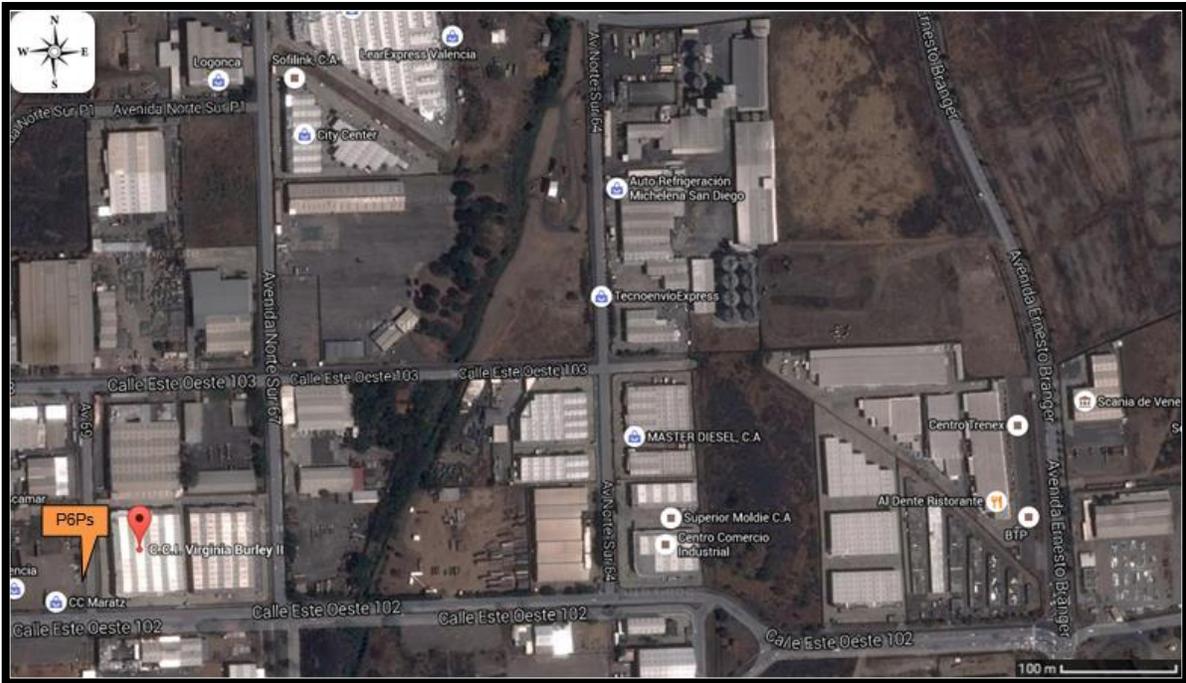


Figura 24. Zona de recolección del punto P6 [82].



Figura 25. Zona de recolección de los puntos P2 y P4 [82].

Miércoles 10 de Junio de 2015						
Hora		Estado	Temp	Viento	Humedad	Presión
02:00		Nubes dispersas	26°C	13 km/h	61%	1014 hPa
05:00		Nubes dispersas	24°C	2 km/h	74%	1014 hPa
06:00		Nubes dispersas	24°C	4 km/h	74%	1015 hPa
07:00		Nubes dispersas	24°C	6 km/h	78%	1015 hPa
08:00		Nubes dispersas	26°C	6 km/h	65%	1016 hPa
09:00		Nubes dispersas	27°C	9 km/h	62%	1016 hPa
10:00		Parcialmente cubierto	29°C	6 km/h	58%	1016 hPa
11:00		Nubes dispersas	31°C	6 km/h	49%	1016 hPa
12:00		Parcialmente cubierto	31°C	7 km/h	52%	1016 hPa
13:00		Parcialmente cubierto	33°C	6 km/h	46%	1015 hPa
14:00		Parcialmente cubierto	33°C	7 km/h	44%	1014 hPa
15:00		Parcialmente cubierto	33°C	9 km/h	41%	1013 hPa
16:00		Mayormente cubierto	32°C	6 km/h	46%	1012 hPa
17:00		Mayormente cubierto	32°C	4 km/h	46%	1012 hPa
18:00		Mayormente cubierto	32°C	13 km/h	49%	1011 hPa

Figura 26. Datos climatológicos de la zona para el día del muestreo ^[90].

6.3.1. Tratamiento estadístico de los datos correspondiente a las muestras de material particulado sedimentado.

En la tabla 11 se observan los parámetros estadísticos para las concentraciones de Hg en las muestras de material particulado sedimentado, el alto valor de S indica que existe una gran variabilidad de los datos (concentraciones) con respecto a la media obtenida así mismo el C.V muestra que hay una gran heterogeneidad entre el conjunto de concentraciones, por otro lado el L.C señala que existe un 95% de probabilidades de que el valor verdadero se encuentre en el intervalo comprendido por esos valores extremos ^[88]. Debido a la gran variabilidad entre los valores de concentraciones se decidió elaborar un histograma para establecer si estos obedecen o no a una distribución normal, al observar el gráfico 2 se evidencia que no existe una distribución normal de los datos, para corroborar dicha observación se realizó la prueba estadística de Shapiro-Wilk (Anexo C), en la cual se establece como hipótesis nula que los valores de concentraciones

obedecen a una distribución normal; ahora para que esta hipótesis pueda ser aceptada el valor de $\text{Sig.}_{\text{calculado}}$ o $\alpha_{\text{calculado}}$ (nivel de significación calculado) debe ser mayor al valor de α (nivel de significación) establecido de 0,05 o 5% de lo contrario se rechaza la hipótesis nula. En este caso como el valor de $\text{Sig.}_{\text{calculado}}=0,003$ es menor que el nivel de significación α (0,05) se rechaza la hipótesis nula de que los valores de concentración poseen una distribución normal. Comprobada la no normalidad de los datos se elaboró un diagrama de cajas y bigotes (gráfico 3) a fin de establecer si existen o no valores anómalos, al observar el gráfico se evidencia que no existen valores anómalos entre el conjunto de concentraciones. En el gráfico 3 también se puede observar que la parte superior de la caja es mayor a la parte inferior, ello quiere decir que los valores comprendidos entre Q2 y Q3 están más dispersos que los ubicados entre Q1 Y Q2. El bigote inferior (valor mínimo) es más corto que el superior (valor máximo), por ello el 25% de los valores más bajos (entre el bigote inferior y Q1) están más próximos entre sí que el 25% de los valores más altos (entre Q3 y el bigote superior). El rango intercuartílico indica que el 50% (entre Q1 y Q3) de la población está comprendido entre 196 ppb.

Tabla 11. Tratamiento estadístico de los datos correspondiente a las muestras de material particulado sedimentado.

Promedio	Desviación estándar (S)	C.V [*]	L.C ^{**2}	mín	máx	Q1	Q2	Q3	RIC
149,18	172,14	115,39	±115,65	15,0	488	35	60	231	196
Promedio ± desviación									
149 ± 172									

*C.V: Coeficiente de variación. **L.C: Limite de confianza al 95%. mín: Valor mínimo. máx: Valor máximo. Q1: Primer cuartil. Q2: Mediana. Q3: Tercer cuartil. RIC: Rango intercuartílico.

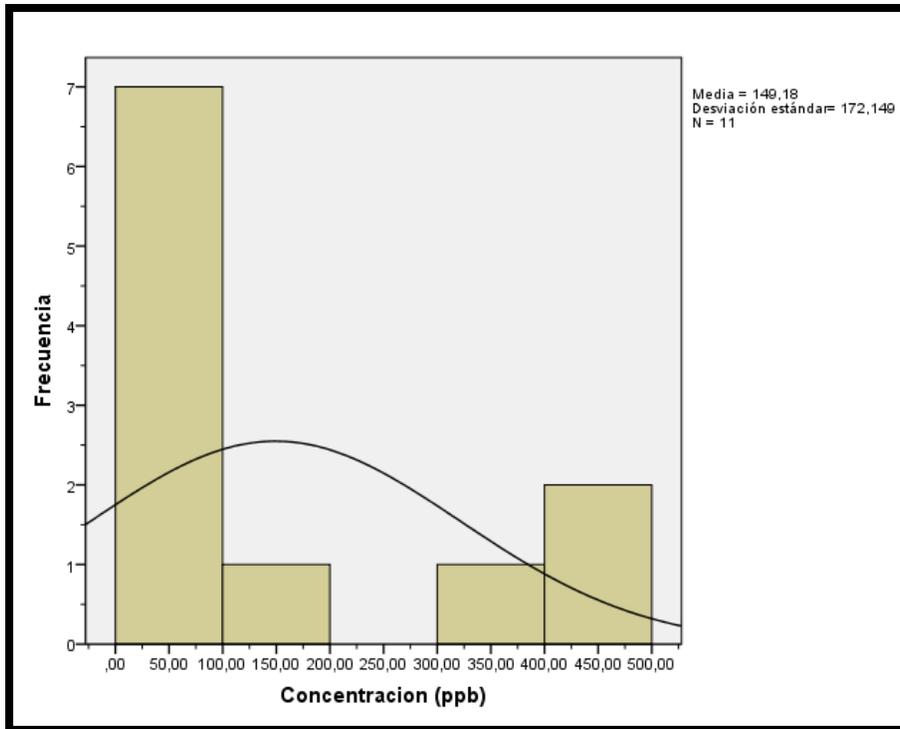


Gráfico 2. Histograma de las concentraciones de Hg en las muestras de material particulado sedimentado.

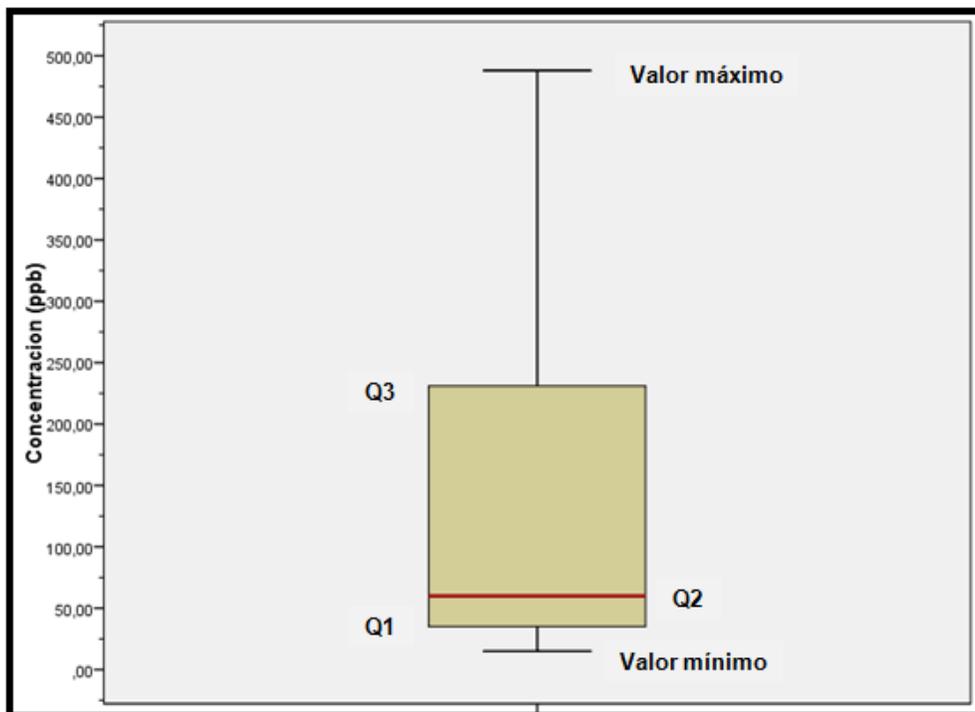


Gráfico 3. Diagrama de cajas y bigotes de las concentraciones de Hg en las muestras de material particulado sedimentado.

6.4. Concentración de Hg en las muestras de suelos.

Al igual que en el apartado 6.3 a partir de la curva de calibración se obtuvieron las concentraciones de Hg en las muestras de suelo, dichas concentraciones permitieron la elaboración de mapas los cuales expresan mediante una simbología de círculos y colores los puntos con mayor y menor concentración de Hg en la zona de estudio para cada una de las dos profundidades (figuras 27 y 28).

Tabla 12. Concentraciones de Hg en las muestras de suelos.

Leyenda	(0-5)cm		(5-10)cm		Textura del suelo
	µg/Kg de muestra pesada	Hora de muestreo	µg/Kg de muestra pesada	Hora de muestreo	
P1	18,2 ± 0,2	10:05 am	14,4 ± 0,6	10.05 am	Franco-arenoso
P2	18,4 ± 0,8	10:49 am	26 ± 1	10:49 am	Franco-arenoso
P3	212 ± 10	11:02 am	-	-	Franco-arenoso
P4	310 ± 14	11:20 am	307 ± 14	11:20 am	Franco-arenoso
P5	376 ± 18	11:34 am	258 ± 12	11:34 am	Franco-arenoso
P6	294 ± 14	11:50 am	262 ± 12	11:50 am	Franco-arenoso
P7	352 ± 16	12:05 pm	93 ± 4	12:05 pm	Franco-arenoso
P8	64 ± 3	12:20 pm	62 ± 3	12:20 pm	Franco-arenoso
P9	283 ± 14	12:35 pm	588 ± 28	12:35 pm	Franco-arenoso
P10	318 ± 15	12:50 pm	258 ± 12	12:50 pm	Franco-arenoso
P11	289 ± 14	1:10 pm	142 ± 6	1:10 pm	Franco-arenoso
P12	28 ± 1	1:25 pm	20,6 ± 0,9	1:25 pm	Franco-arcilloso
P13	109 ± 5	1:40 pm	126 ± 6	1:40 pm	Franco-arcilloso
P14	20,4 ± 0,9	2:00 pm	39 ± 2	2:00 pm	Franco-arcilloso
P15	44 ± 2	2:30 pm	26 ± 1	2:30 pm	Franco-arcilloso
P16	15,9 ± 0,8	2:40 pm	-	-	Franco-arcilloso
P17	35 ± 2	3:00 pm	16,0 ± 0,8	3:00 pm	Franco-arcilloso
P19	374 ± 18	3:30 pm	456 ± 4	3:30 pm	Franco-arenoso
P20	208 ± 10	3:35 pm	226 ± 10	3:35 pm	Franco-arenoso

En la tabla 12 se pueden observar las concentraciones de Hg para los primeros (0-5) cm en donde el valor más bajo corresponde a 15,9 µg/Kg y el más alto corresponde a 376 µg/Kg, en la figura 27 se puede observar que al igual que para el material particulado sedimentado las mayores concentraciones se encuentran ubicadas al Norte en relación a la zona de muestreo. Cinco valores resaltan significativamente en relación con los demás estos son: P5, P19, P7, P10 y P4 los cuales corresponden a muestras tomadas al lado de una fábrica de alimento para animales, muestras tomadas en un terreno frente a una planta productora de vidrio, muestras tomadas de un terreno al lado de un centro empresarial, muestras

tomadas en un terreno cercano a un parque industrial y muestras tomadas al lado de una planta galvanizadora respectivamente. Al igual que con el apartado 6.3 el aporte de Hg a los suelos de estas áreas podría deberse a la emisión por parte de estos lugares o industrias antes mencionados, para el caso del punto P5 (figura 29) la emisión por parte de esta industria estaría relacionada más con los equipos utilizados para sus labores que con la propia materia prima empleada en la elaboración de sus productos, es decir, en este tipo de industrias se utilizan equipos que tienden a deshacerse del agua (deshidratación) para obtener los productos en forma de polvos o sólidos, este tipo de maquinaria tiende a emitir grandes cantidades de calor por lo que cualquier depositación de material particulado que contenga Hg procedente de los alrededores (ver sección 2.6.3) dentro de sus instalaciones podría conllevar a la evaporación y posterior re-emisión de Hg a la atmosfera (ver sección 2.6.1) el cual después de ciertas horas tendería a depositarse de nuevo en los suelos. Sumado a esto se debe mencionar que para la hora de recolección de dicha muestra el viento tenía dirección Oeste y que este punto se encuentra muy cercano al área de recolección del punto P4 en donde se obtuvieron altas concentraciones de Hg tanto para el material particulado sedimentado como para las muestras de suelo (a ambas profundidades), haciendo inferir por tal que en esta zona o las ubicadas en la dirección Este a ambos puntos (recordar que en el punto P4 el viento tenía dirección Oeste) existe algún tipo de fuente emisora de dicho contaminante. Además se debe recordar de nuevo el aporte de los alrededores influenciado por los cambios continuos en la dirección del viento, aproximadamente media hora después (12:00) del muestreo en dicho punto el viento sopló en dirección Noreste demostrando que hubo un aporte desde el área donde se encuentra la planta de alimentos para animales hacia el punto de muestreo.

En el caso del punto P19 (figura 30) pueden producirse emisiones en varias de las etapas del proceso productivo de la planta, siendo las más resaltantes:

- Preparación de materias primas: En esta etapa se producen emisiones de material particulado, ocasionadas por manipulación de materias primas de origen mineral finamente molidas. Se generan residuos sólidos durante las

operaciones de recepción de materias primas, como en el traslado de las mismas dentro de la fábrica, estos se producen en general debido al derrame durante operaciones de manipulación y trasvasije ^[92], por lo que una ligera brisa dentro de las instalaciones podría provocar el transporte de este material a otras zonas.

- Fusión: Durante la operación de fusión de las materias primas es cuando se produce la mayor cantidad de emisiones atmosféricas, estas consisten tanto en material particulado, como de gases, las cuales están asociadas al funcionamiento de los hornos de fundido, el material particulado puede contener metales pesados (arsénico, plomo, cadmio, etc.), dependiendo de las materias primas utilizadas. Otro residuo sólido lo constituyen la escoria de los hornos que consiste en trozos no usados de vidrio fundido, la cual está compuesta fundamentalmente de óxido de magnesio y sulfato de sodio, pudiendo contener también metales pesados. Además el proceso de sustitución de los ladrillos refractarios de los hornos (aproximadamente cada 9 años), también produce residuos sólidos ^[91].

Sumado a esto se debe mencionar que la dirección del viento para el momento de la recolección en este punto era hacia el Norte por lo que es posible el aporte de material desde esta industria hacia el punto de muestreo. Si bien en el proceso de fabricación no se utiliza ningún material que contenga Hg en su composición (al menos no en cantidades considerables) la posible emisión por parte de esta industria podría deberse al igual que en la planta galvanizadora a la deposición de Hg proveniente de otras zonas en aéreas de la planta con altas temperaturas (como la sala de hornos) lo que provocaría la evaporación y consecuente re-emisión del Hg a la atmosfera. Además, es importante señalar que en la figura 30 se pueden observar industrias cuya materia prima principal son las arcillas (industrias de materiales de construcción y de productos cerámicos) en donde al igual que en la alfarería se puede producir la emisión por el transporte del polvo (materia prima) por acción de los vientos o por la evaporación por el uso de hornos o equipos que generen calor.

Para el punto P10 (figura 31) la emisión de Hg podría tener su origen en la escoria o polvos residuales de la obra en construcción (ver sección 2.6.3), la muestra en este punto fue tomada frente a la obra en construcción la cual se trataba de un galpón con paredes inconclusas y sin puertas o portones instalados, permitiendo así que la brisa circule con facilidad causando el transporte del polvo. De acuerdo a la hora de muestreo y observando la figura 26 se sabe que el viento para ese momento tenía dirección Noreste por lo que es posible el aporte de material desde esta estructura hacia el punto de muestreo.

En la figura 32 se observa la ubicación del punto P7, para este caso no se tiene conocimiento de ninguna obra en construcción ni de alguna industria con posibilidad de emisión en las cercanías, salvo por la información que en dicha figura se observa, por tal motivo solo se puede inferir que la alta concentración obtenida en este punto puede deberse al aporte debido a la depositación de material proveniente de los alrededores. Es importante señalar la cercanía del punto de muestreo a la autopista regional del centro en donde la masiva circulación de vehículos puede ser un factor clave para la alta concentración obtenida. En relación a la dirección del viento se tiene que para la hora de muestreo la misma tenía dirección Noreste lo que apoya la hipótesis de la incorporación de material proveniente de la autopista hacia este punto.

En la tabla 12 también se pueden observar las concentraciones de Hg a (5-10) cm de profundidad en donde el valor más bajo es de 14,4 $\mu\text{g/Kg}$ y el valor más alto es de 588 $\mu\text{g/Kg}$. Al igual que con los primeros 5 cm las mayores concentraciones se encuentran ubicadas al Norte en relación a la zona de muestreo (figura 28). En este caso tres valores son significativamente más altos que los demás estos son: P9, P19 y P4, las razones de las altas concentraciones de Hg halladas en los puntos 19 y 4 en las muestras de suelo (independientemente de su profundidad) fueron explicadas en los párrafos anteriores. En relación al punto P9, en la figura 33 se observa que este punto está muy cerca del área de muestreo del punto P6 en donde se obtuvieron altas concentraciones de Hg no solo en el material particulado sedimentado sino en los suelos a ambas profundidades (tabla 12),

comparando la hora del muestreo con la figura 26 se obtiene que para ese momento los vientos tenían dirección Noreste, sin embargo, no se debe olvidar el aporte de los alrededores influenciado por los cambios continuos en la dirección del viento, por ejemplo una hora después de la toma de dicha muestra (1:00 pm) el viento sopló en dirección Sureste pudiéndose aportar material desde la obra en construcción hacia este punto. Además se puede observar que el punto P9 está en la misma línea del área del punto P4 en donde se encontraron altas concentraciones de Hg tanto para suelos como para el material particulado sedimentado, observando la figura 26 se tiene que una hora antes (11:00 am) de la recolección de esta muestra los vientos soplaron en dirección Oeste aportando material hacia esta área, reforzando aún más la hipótesis de que en la dirección Este en relación a estos puntos debe de existir algún tipo de fuente emisora de dicho contaminante.

En la tabla 12 y en la gráfico 4 se puede observar que en general las concentraciones de Hg más altas se encuentran a los (0-5) cm (de 17 puntos comparados en 11 la concentración es mayor en 5 cm y en 6 puntos es mayor en 10 cm). Inicialmente se mencionó que la zona de muestreo estuvo distribuida entre 4 municipios, ahora bien en el estado Carabobo predominan en general los suelos de tipo entisoles, sin embargo, tienden a existir ciertas diferencias entre un municipio y otro, para el caso de los municipios San diego y Guacara los suelos son de textura franco-arenosa, pedregosos, bien drenados y con presencia de estratos carbonáticos en el perfil, en tanto que en los municipios los Guayos y Valencia el suelo presenta textura franco-arcillosa, disposición bandeada de depósitos lacustres y rico en carbonato de calcio ^[77]. La diferencia resaltante está en que las muestras correspondientes a los suelos de textura franco-arcilloso al contener una mayor cantidad de arcilla deberían tener una mayor capacidad de retención del contaminante, esperándose por tal valores de concentraciones altos para estas muestras, sin embargo, no se observó correlación alguna con lo anteriormente dicho, en la tabla 12 se puede ver que existen mayores valores para las muestras de los suelos de textura franco-arenosa, esto puede deberse a que para estos puntos existen en los alrededores mayores fuentes de emisión o bien

alguna fuente que emite en gran cantidad, demostrándose en este caso que no existe relación entre el tipo de suelo y la concentración de Hg sino más bien una relación entre un determinado punto de muestreo y su cercanía a una potencial fuente emisora, la cual por todo lo anteriormente dicho y además dado que la litología de la zona no presenta minerales de tipo cinabrio deben corresponder a fuentes antropogénicas, estos resultados también fueron encontrados por Carrasquero y Adams (2002), Rodríguez et al.(2009), Chen et al.(2010), Lima (2010), Santos et al. (2011) y Sánchez (2016) quienes demostraron que las mayores concentraciones de Hg se encontraban en áreas influenciadas por la actividad industrial; importante también es mencionar el efecto de los vientos en cada uno de los puntos de muestreo en relación a la posible fuente emisora. Ahora bien en lo que si hay correlación es entre el tipo de textura y el número de muestras en donde existe una mayor concentración a los (5-10) cm, para el caso de los suelos franco-arenosos son 4 muestras (P2, P9, P19 y P20) y para los suelos franco-arcillosos son 2 (P13 y P14), esto se debe en general a la porosidad del suelo. Los suelos franco-arenosos tiene una mayor proporción de arena (tabla 13) y contienen una gran cantidad de macroporos, estos al poseer un mayor diámetro no solo no retienen el agua contra la fuerza de la gravedad y por lo tanto son los responsables del drenaje y la aireación del suelo ^[92] sino que cualquier partícula de menor tamaño depositada en la parte superior es arrastrada hasta llegar a una sección del suelo donde el diámetro de los poros sea menor al de dichas partículas (fracción de arcillas que se encuentra debajo de la capa de arena), en cambio los suelos franco-arcillosos contienen una mayor proporción de arcillas y además cuentan con una gran cantidad de microporos, estos al poseer un diámetro menor no solo retiene el agua sino cualquier partícula de diámetro mayor por lo que el descenso de las mismas es menor en relación al otro tipo de textura. Esto demuestra que ciertamente la cantidad de materia orgánica y arcillas presentes en el suelo influye directamente en la concentración de Hg, conclusión a la cual también llegaron Rojas et al. (2008), Lima (2010), Santos et al. (2011), Hernández et al. (2012), Guédron et al. (2013) y Sánchez (2016) los cuales

asociaron las altas concentraciones obtenidas en sus investigaciones a la materia orgánica y arcillas que conforman la capa superficial de los suelos.

En la tabla 12 también se puede observar que existe una diferencia entre el número de muestras de suelos de textura franco arenosa que presentan mayores valores de concentración para (0-5) cm en comparación con las 4 muestras con concentraciones más altas a (5-10) cm. En primer lugar se debe conocer que en el espacio existente entre las partículas de arena es donde se suelen desarrollar las raíces de las plantas ^[92], ahora bien una posible explicación a esta diferencia es que en aquellos puntos donde las concentraciones fueron mayores en los (0-5) cm exista un mayor volumen de raíces de manera que las partículas durante su descenso queden adheridas en la superficie de las mismas, en cambio en los puntos donde la concentración fue mayor a (5-10) cm el suelo probablemente tenía una menor cantidad de raíces permitiendo en este caso que las partículas desciendan hasta llegar a la fracción arcillosa.

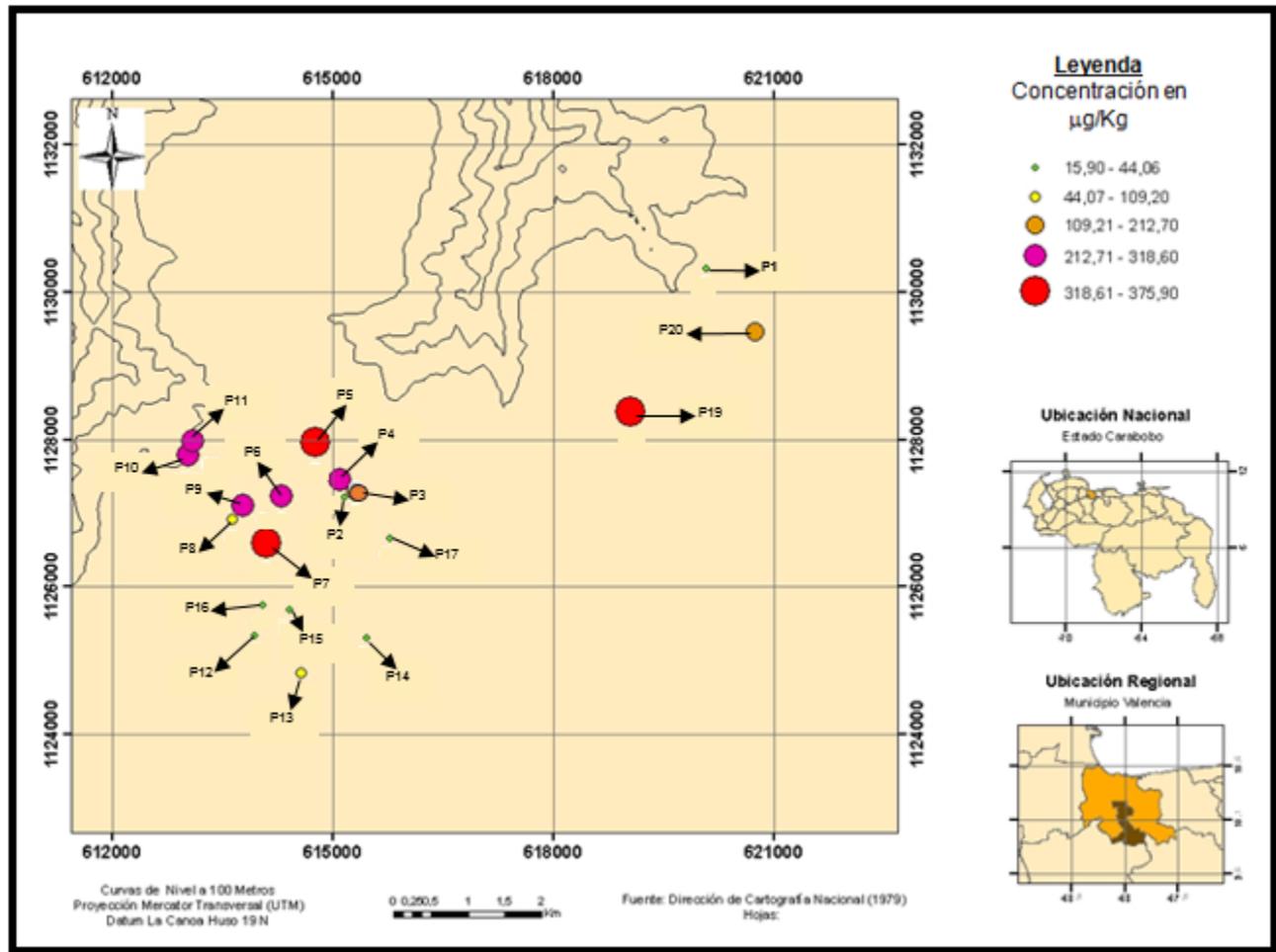


Figura 27. Concentraciones de Hg en las muestras de suelos (0-5) cm.

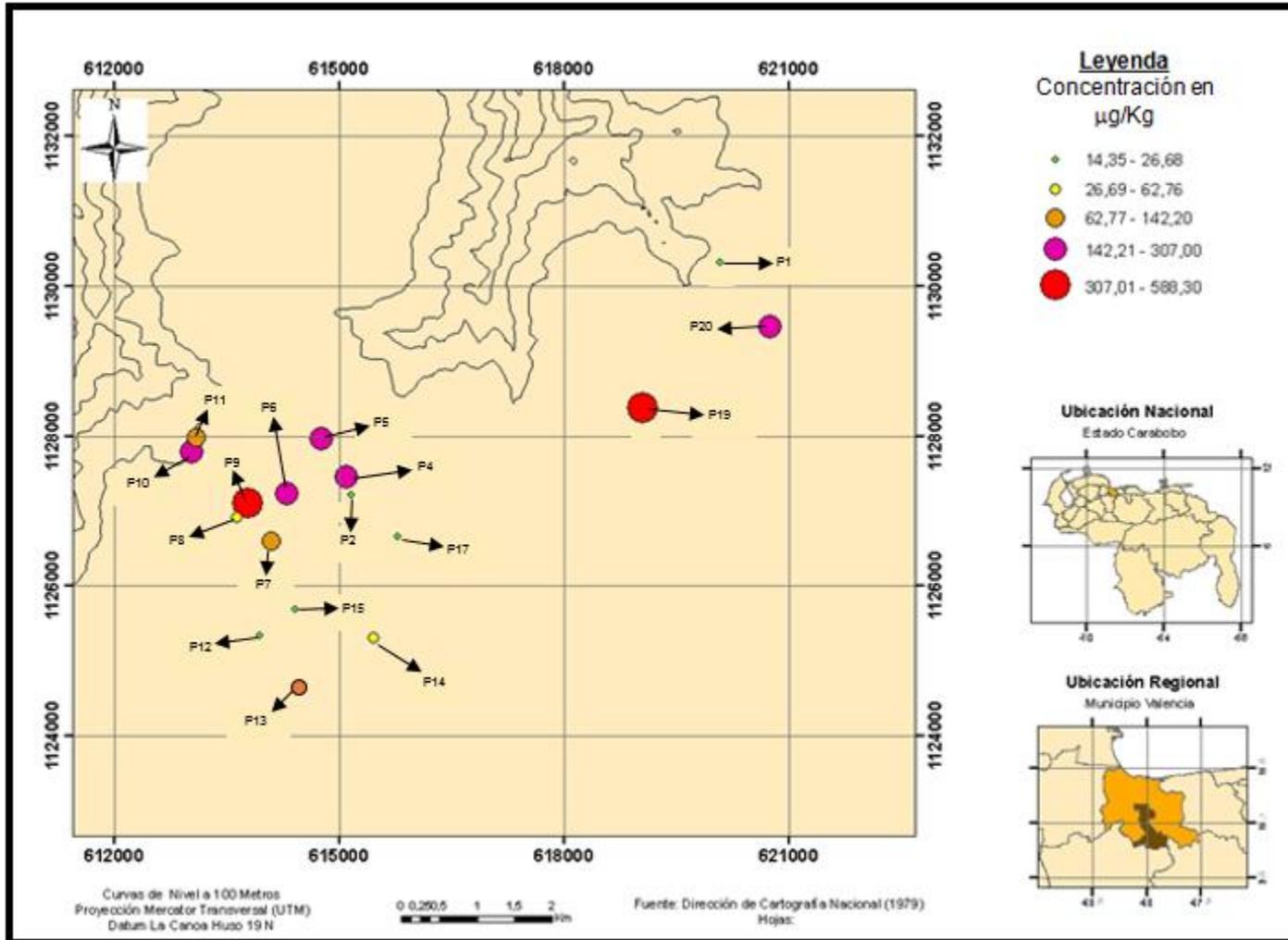


Figura 28. Concentraciones de Hg en las muestras de suelos (5-10) cm.

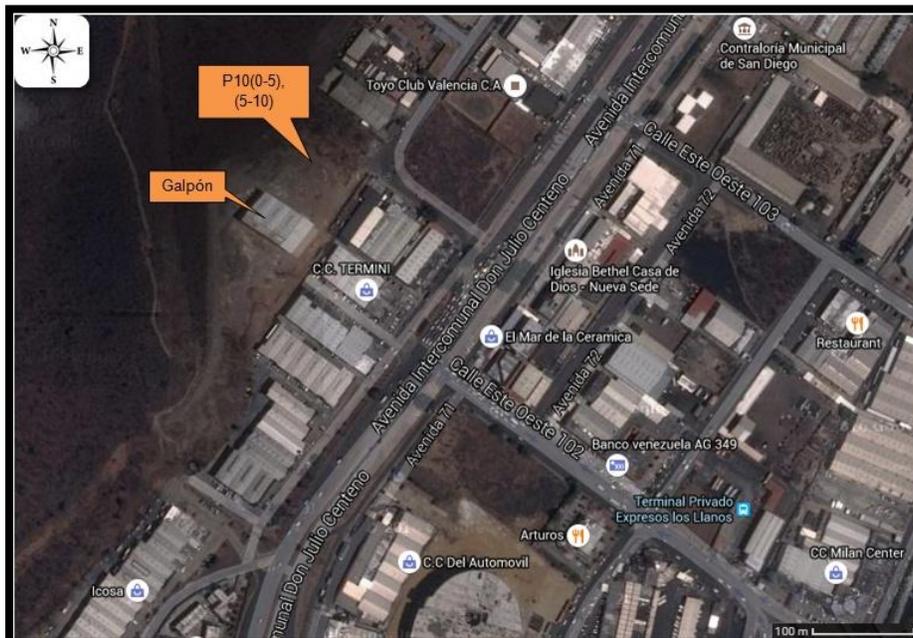


Figura 31. Zona de recolección del punto P10 [82].

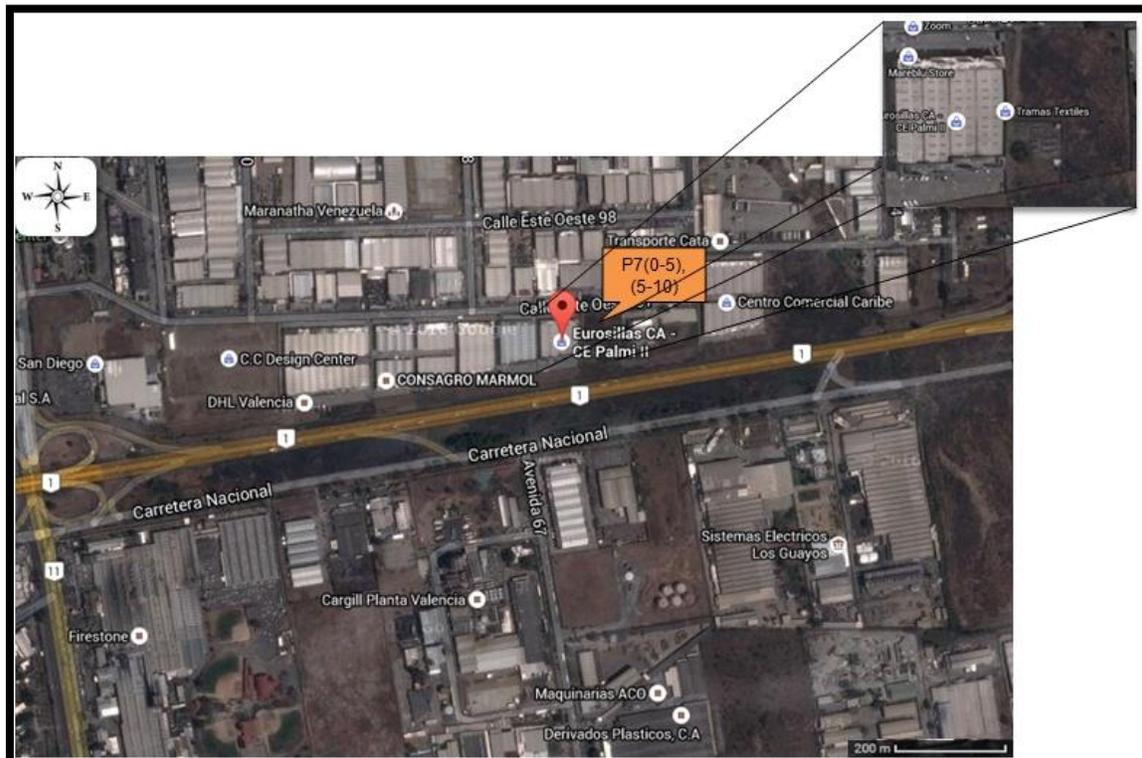


Figura 32. Zona de recolección del punto P7 [82].



Figura 33. Zona de recolección del punto P9 [82].

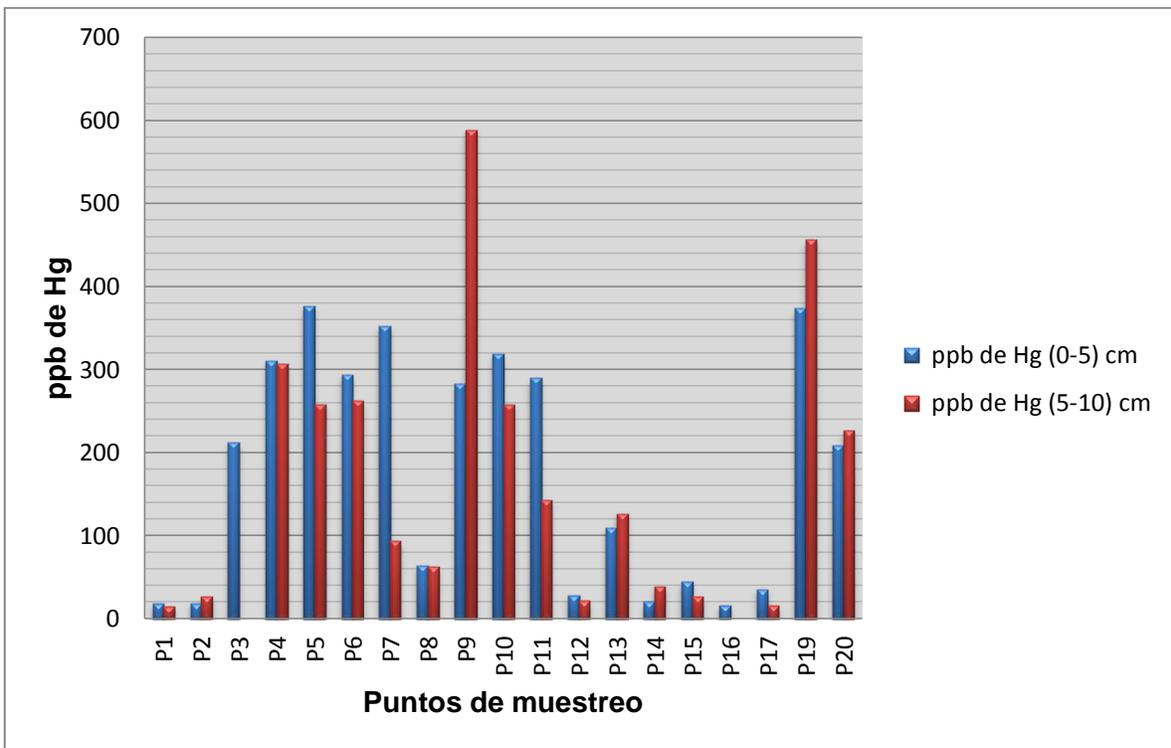


Gráfico 4. Concentraciones de Hg en las muestras de suelos.

Tabla 13. Clases texturales de suelos, según el USDA ^[93].

Nombres vulgares de los suelos(textura general)	Arenoso	Limoso	Arcilloso	Clase textural
Suelos arenosos (textura gruesa)	86-100	0-14	0-10	Arenoso
	70-86	0-30	0-15	Franco arenoso
Suelos francos (textura moderadamente gruesa)	50-70	0-50	0-20	Franco arenoso
Suelos francos (textura mediana)	23-52	28-50	7-27	Franco
	20-50	74-88	0-27	Franco limoso
	0-20	88-100	0-12	Limoso
Suelos francos (textura moderadamente fina)	20-45	15-52	27-40	Franco arcilloso
	45-80	0-28	20-35	Franco arenoso arcilloso
	0-20	40-73	27-40	Franco limoso arcilloso
Suelos arcillosos (textura fina)	45-65	0-20	35-55	Arcilloso arenoso
	0-20	40-60	40-60	Arcilloso limoso
	0-45	0-40	40-100	Arcilloso

6.4.1. Tratamiento estadístico de los datos correspondiente a las muestras de suelos.

En las tablas 14 y 15 se observan los parámetros estadísticos para las concentraciones de Hg en las muestras de suelos a ambas profundidades, los altos valores de S indican que existe una gran variabilidad de los datos de concentraciones con respecto a las medias obtenidas, así mismo los valores de C.V muestran que hay en cada caso una gran heterogeneidad entre los valores de concentraciones, los valores de L.C señalan que existe un 95% de probabilidades de que en cada caso el valor verdadero se encuentre en el intervalo comprendido por esos valores extremos ^[88]. Por otro lado al comparar los parámetros estadísticos de (0-5) cm y (5-10) cm se puede observar que existe una mayor variabilidad en las muestras recolectadas a (5-10) cm.

Dada la gran variabilidad de los valores de concentraciones tanto en (0-5) cm como en (5-10) cm se decidió elaborar para cada caso un histograma a fin de establecer si las concentraciones obtenidas obedecen o no a una distribución normal. En el caso de los primeros (0-5) cm en el gráfico 5 se evidencia que no existe una distribución normal de los datos, para corroborar dicha observación se realizó la prueba estadística de Shapiro-Wilk (Anexo C), como el valor de

$\text{Sig.}_{\text{calculado}}=0,004$ es menor que el nivel de significación α (5% o 0,05) se rechaza la hipótesis nula de que los valores de concentración poseen una distribución normal. Comprobada la no normalidad de los datos se elaboró un diagrama de cajas y bigotes (gráfico 6) a fin de establecer si existen o no valores anómalos, al observar el gráfico se evidencia que no existen valores anómalos entre el grupo de concentraciones. En el gráfico 6 también se puede observar que la parte inferior de la caja es mayor a la parte superior, esto significa que los valores comprendidos entre Q1 y Q2 están más dispersos que los ubicados entre Q2 Y Q3. El bigote inferior (valor mínimo) es más corto que el superior (valor máximo), indicando que el 25% de los valores más bajos (entre el bigote inferior y Q1) están más cercanos entre sí que el 25% de los valores más altos (entre Q3 y el bigote superior). El rango intercuartílico indica que el 50% (entre Q1 y Q3) de la población está comprendido entre 270,5 ppb.

Ahora bien para las muestras recolectadas a (5-10) cm en el gráfico 7 se observa que los valores de concentración no se ajustan a una distribución normal, para corroborar dicha observación se realizó la prueba estadística de Shapiro-Wilk (Anexo C), como el valor de $\text{Sig.}_{\text{calculado}}=0,01$ es menor que el nivel de significación α (5% o 0,05) se rechaza la hipótesis nula de que los valores de concentración poseen una distribución normal. Comprobada la no normalidad de los datos se elaboró un diagrama de cajas y bigotes (gráfico 8) a fin de establecer si existen o no valores anómalos, al observar el gráfico se evidencia que no existen valores anómalos entre el grupo de concentraciones. En el gráfico 8 también se puede observar que la parte superior de la caja es mayor a la parte inferior, por lo que los valores comprendidos entre Q2 y Q3 tienden a estar más dispersos que los ubicados entre Q1 Y Q2. El bigote inferior (valor mínimo) es más corto que el superior (valor máximo), esto demuestra que el 25% de los valores más bajos (entre el bigote inferior y Q1) están más próximos entre sí que el 25% de los valores más altos (entre Q3 y el bigote superior). El rango intercuartílico indica que el 50% (entre Q1 y Q3) de la población está comprendido entre 232 ppb.

Tabla 14. Tratamiento estadístico de los datos correspondiente a las muestras de suelos (0-5) cm.

Promedio	Desviación estándar (S)	C.V*	L.C**2	mín	máx	Q1	Q2	Q3	RIC
177,31	142,31	80,26	±68,59	15,9	376	31,5	208	302	270,5
Promedio ± desviación									
177 ± 142									

C.V: Coeficiente de variación. ****L.C:** Limite de confianza al 95%. **mín:** Valor mínimo. **máx:** Valor máximo. **Q1:** Primer cuartil. **Q2:** Mediana. **Q3:** Tercer cuartil. **RIC:** Rango intercuartílico.

Tabla 15. Tratamiento estadístico de los datos correspondiente a las muestras de suelos (5-10) cm.

Promedio	Desviación estándar (S)	C.V*	L.C**2	mín	máx	Q1	Q2	Q3	RIC
171,76	167,98	97,80	±86,37	14,4	588	26	126	258	232
Promedio ± desviación									
172 ± 168									

C.V:** Coeficiente de variación. *L.C:** Limite de confianza al 95%. **mín:** Valor mínimo. **máx:** Valor máximo. **Q1:** Primer cuartil. **Q2:** Mediana. **Q3:** Tercer cuartil. **RIC:** Rango intercuartílico.

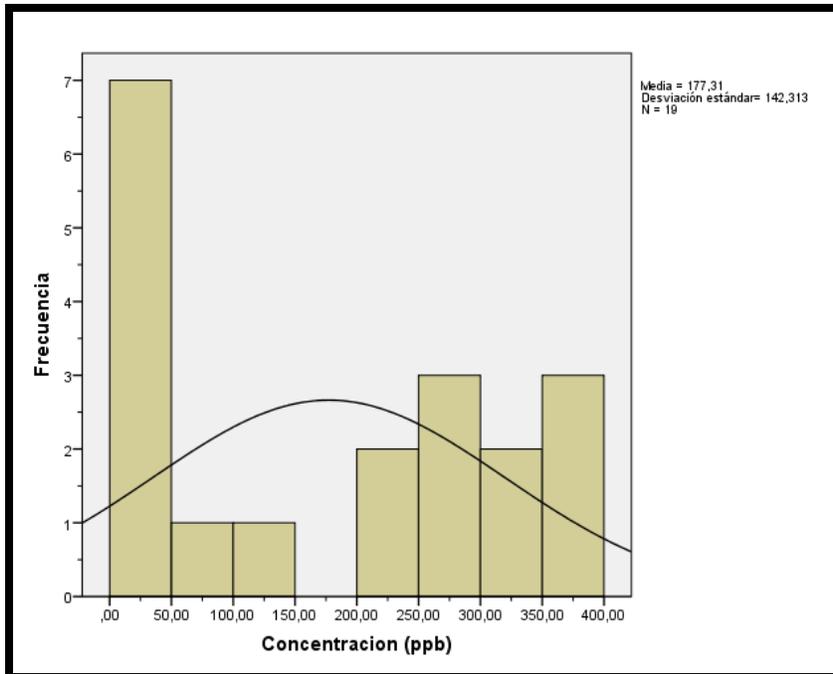


Gráfico 5. Histograma de las concentraciones de Hg en las muestras de suelos (0-5) cm.

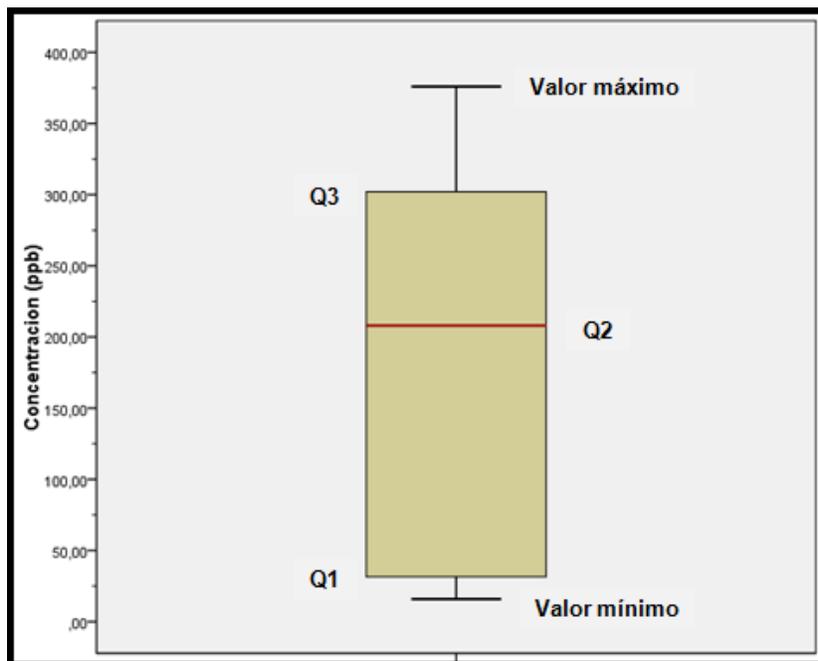


Gráfico 6. Diagrama de cajas y bigotes de las concentraciones de Hg en las muestras de suelos (0-5) cm.

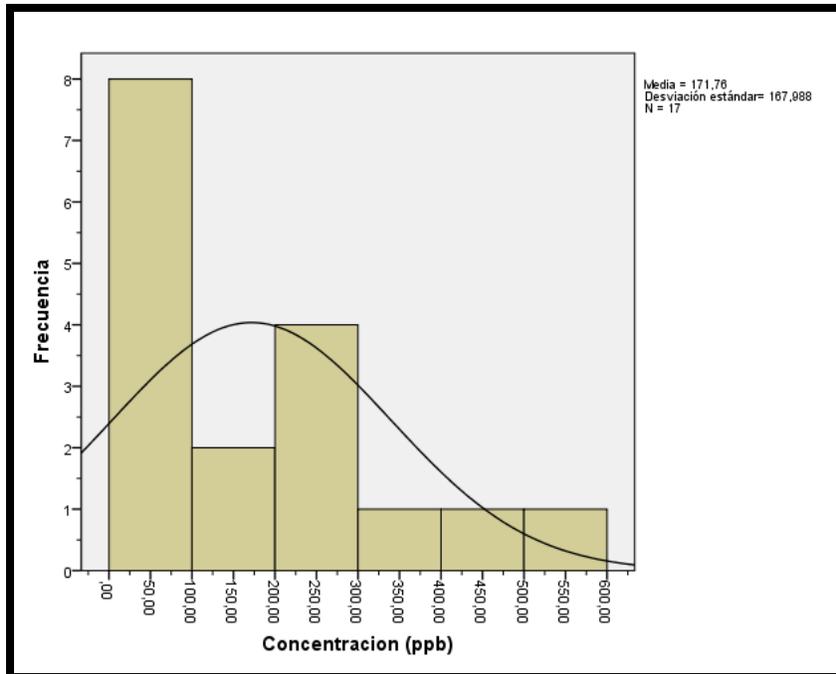


Gráfico 7. Histograma de las concentraciones de Hg en las muestras de suelos (5-10) cm.

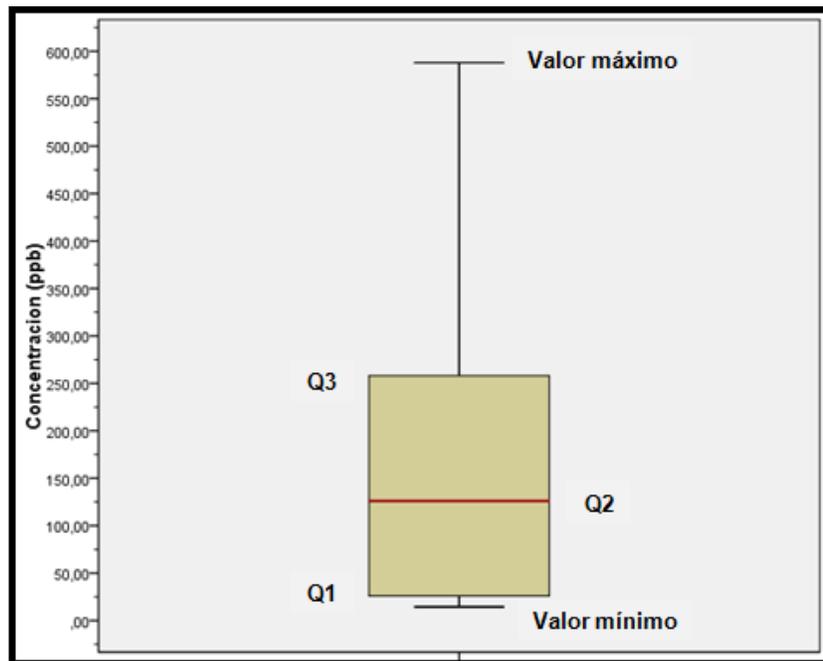


Gráfico 8. Diagrama de cajas y bigotes de las concentraciones de Hg en las muestras de suelos (5-10) cm.

6.4.2. Comparación de las concentraciones de Hg en las muestras de suelos con los intervalos o valores límites permisibles de Hg en suelo para distintos países.

En el gráfico 9 se observan los valores de concentraciones de Hg en las muestras de suelos para cada uno de los puntos de muestreo, según el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), los suelos presentan concentraciones naturales de mercurio entre (20-150) $\mu\text{g Hg/Kg}$, en dicho gráfico se puede observar claramente que la mayoría de las muestras sobrepasaron el límite máximo de 150 $\mu\text{g Hg/Kg}$, lo que refuerza aún más la hipótesis de que el mercurio encontrado en estas muestras proviene de la actividad antropogénica de la zona influenciada por la dinámica de los vientos. También se pueden observar los intervalos y límites permisibles de Hg en suelo para distintos países, desafortunadamente no está incluida Venezuela debido a que la misma no posee en sus leyes y normativas ambientales valores permisibles para Hg en suelos. En el gráfico 9 se puede ver que en relación al Reino Unido 17 muestras sobrepasaron ligera y ampliamente sus márgenes permisibles, para el caso de la PNUMA solo fueron 8 muestras, en el caso de México fueron 7 y para Canadá solo una muestra sobrepasó su límite permisible, en países como Australia y los incluidos en la Unión Europea el rango máximo es lo suficientemente alto como para considerar aceptables los valores encontrados.

En virtud de que el Programa de las Naciones Unidas para el medio Ambiente (PNUMA) corresponde a un organismo que incluye a varios países tomaremos como referencia (sin quitar importancia a los valores de los demás países aquí mencionados) el rango máximo establecido por este. De acuerdo a esto al observar el gráfico 9 se evidencia que aparte de las 8 muestras que sobrepasan dicho valor máximo existen otras que están muy cercanas al mismo y que dada la tendencia de las fuentes antropogénicas presentes en la zona se esperaría que llegasen a sobrepasarlo, por lo que es importante realizar un seguimiento en dicha zona a fin de evitar aumentos en la concentración de Hg en los suelos.

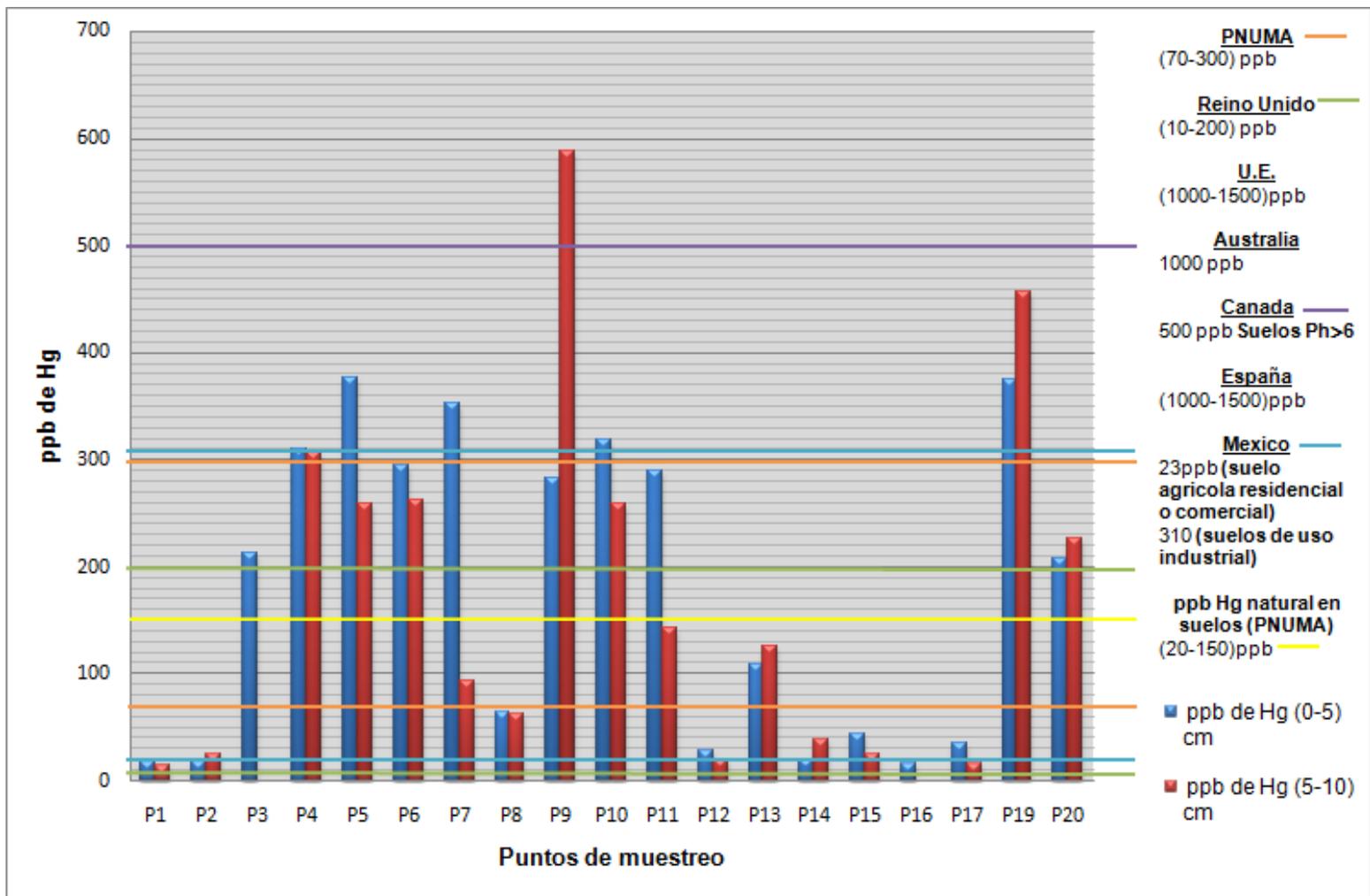


Gráfico 9. Concentraciones de Hg en muestras de suelos y límites permisibles para diferentes países.

7. CONCLUSIONES.

- Los valores de concentraciones de Hg obtenidos para las muestras de material particulado sedimentado estuvieron en el intervalo de (15,0-488) ppb en tanto que para las muestras de suelo para (0-5) cm el intervalo fue de (15,9-376) ppb y para (5-10) cm fue de (14,4-588) ppb. Las concentraciones de estos conjuntos de datos no se ajustaron a una distribución normal, sin embargo, no se encontraron valores anómalos entre los mismos.
- Existe una relación directa entre la alta concentración de Hg obtenida en las muestras (tanto en el material particulado sedimentado como de suelo) y la cercanía de la posible fuente emisora [alfarerías, obras en construcción, industrias de fabricación de productos cerámicos, industrias con equipos que generen calor (planta galvanizadora, planta productora de vidrio, planta de alimentos para animales), entre otros].
- Para los 10 cm de profundidad hubo un mayor número de muestras con altos valores de concentraciones de Hg correspondientes a suelos franco-arenosos, debido en primer lugar al diámetro de los macroporos que permiten el paso de las partículas de menor tamaño hasta llegar a la capa arcillosa y en segundo lugar al poco volumen raíces presentes en la fracción de arena.
- Dados los valores normales de Hg en suelos (20-150) $\mu\text{g Hg/Kg}$ y sabiendo que la litología de la zona no presenta minerales que contengan Hg, es posible afirmar que la presencia de este contaminante en las muestras es producto de la actividad antropogénica en la zona.
- En la mayoría de los casos se pudo inferir la o las posibles fuentes de emisión o el área de ubicación de la posible fuente de emisión relacionando las concentraciones obtenidas, la dirección de los vientos y la ubicación de las plantas o industrias presentes en la zona de estudio [alfarerías, obras en construcción, industrias de fabricación de productos cerámicos, industrias con equipos que generen calor (planta galvanizadora, planta productora de vidrio, planta de alimentos para animales), entre otros].

8. RECOMENDACIONES.

- Realizar un muestreo más extenso (3 meses por ejemplo) a fin de observar la variabilidad en la concentración de Hg para dicho periodo de tiempo.
- Realizar una clasificación del suelo correspondiente a la zona de estudio a fin de corroborar si efectivamente en esta zona la textura del suelo se ajusta realmente a lo reportado en la literatura.
- Si bien se demostró la influencia del viento en el transporte y depositación del contaminante los datos del mismo fueron sustraídos de una referencia digital, se recomienda tener en el momento del muestreo equipos que permitan medir la dirección y velocidad del viento a fin de poseer valores propios con los cuales comparar con los obtenidos en la referencia digital.
- La información contenida en este estudio puede servir de guía para que en futuras investigaciones en este estado el personal sepa de las zonas con mayor tendencia de emisión, pudiendo por tal realizar un muestreo más específico y detallado sobre estas zonas, lo que produciría un estudio más minucioso que posiblemente podría llegar a identificar (y no a inferir como en este estudio) las posibles fuentes de emisión. Así mismo los intervalos de concentraciones reportados en esta investigación pueden ser usados como valores límites de referencia para el Hg presente tanto en el material particulado sedimentado como en los suelos.

9. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Programa de la Naciones Unidas para el medio ambiente. (2005). *Productos Químicos. Evaluación Mundial sobre el Mercurio*. Ginebra, Suiza: Autor, p. 1.
- [2] Zhang, L., Wang, M.H. (2007). *Environmental mercury contamination in China: Sources and impacts*. *Environment International*. 33(1), pp.108–121.
- [3] Mercury Study Report to Congress. Volume III: Fate and Transport of Mercury in the Environment. (1997). EPA-452/R-97-005.
- [4] Weinberg, J. (2010). *Introducción a la Contaminación por Mercurio para las ONG*. Red Internacional de Eliminación de los Contaminantes Orgánicos Persistentes (IPEN).
- [5] Ferreira F., L., Duran B., R., Pallares, M. A. (n.d.). *El mercurio como contaminante ambiental y agente neurotóxico*. Obtenida el 20 de Enero del 2015, Universidad de Vigo: <http://webs.uvigo.es/pallares/articulos/libro%20para%20web%20web.pdf>
- [6] Fernández B., A., Yarto R., M., Castro D., J. (2004). *Las sustancias toxicas persistentes*. México: Instituto Nacional de Ecología (INE). pp. 218-219.
- [7] Poulin J., Gibb H. (2008). *Mercurio: Evaluación de la carga de morbilidad ambiental a nivel nacional y local*. (OMS, Serie Carga de Morbilidad Ambiental, nº 16). Ginebra: Prüss-Üstün A. (E.d.).
- [8] Agencia de protección Ambiental de los Estados Unidos (USA-EPA). (n.d.). *Mercurio*. Obtenida el 22 de Diciembre del 2014, de <http://www.epa.gov/espanol/mercurio/>
- [9] Gaioli M., Amoedo D., González D. (2012). *Impacto del mercurio sobre la salud humana y el ambiente*. Scielo, *Archives Argentine Pediatrics*. 110(3). pp. 259-264.
- [10] Álvarez, L., Rojas, L. (2006). *Presencia de mercurio total en habitantes de los asentamientos indígenas El Casabe, Municipio Autónomo Raúl Leoni y El Plomo,*

Municipio Autónomo Manuel Carlos Piar - Estado Bolívar. Revista Saber. Universidad De Oriente. 18(2).

[11] Rojas, M., *Exposición ambiental y humana al mercurio en Venezuela: Período 2004-2008.* (2010). Salus online. (Estudios de mercurio en Venezuela). pp. 59-74.

[12] Morales F., I., Reyes G., R., Alvarado, J., Domínguez, J., Mijares, R. (2007). *Diagnóstico de la contaminación por mercurio en el personal de una unidad odontológica de Caracas, Venezuela.* Scielo, Acta odontológica venezolana. 45(3).

[13] Morales, L. G. (2011). El mercurio como contaminante ambiental. Obtenida el 14 de Enero del 2015, de http://www.asoprodem.org.ve/~asoprode/images/stories/Luis_Gonzalo_MORALES.pdf

[14] Barrios, M. (30 de Marzo de 2010). Contaminación mercurial por uso masivo de bombillos ahorradores (mensaje de un blog). Recuperado de <http://elcomunicadorambiental.blogspot.com/2010/03/ucv-alerta-sobre-la-contaminacion.html>

[15] UCV: Alerta sobre posible contaminación mercurial por uso de bombillos ahorradores. (7 de Abril de 2010). Obtenido el 14 de enero del 2015, PROVEA, página web: <http://www.derechos.org.ve/2010/04/07/ucv-alerta-sobre-posible-contaminacion-mercurial-por-uso-de-bombillos-ahorradores/>

[16] Martínez, G., X. (2004). *El mercurio como contaminante global. Desarrollo de metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación al medio ambiente* (Tesis doctoral). Universidad autónoma de Barcelona, departamento de química, unidad de química analítica. Barcelona, España.

[17] Química Inorgánica Ambiental. Tema 3. Metales pesados tóxicos: *El Mercurio.* Obtenida el 15 de enero del 2015, de http://www.ugr.es/~mota/QIA_TEMA-3_Hg.pdf

- [18] Ruiz G., M. C., Ortiz B., L., Arroyo S., V. (n.d.). Capítulo 12. *Mercurio*. p.198.
- [19] Doadrio V. Antonio L. (2004). *Ecotoxicología y Acción Toxicológica del Mercurio*. Anales de la Real Academia Nacional de Farmacia. 70(4), pp.933-959.
- [20] OMS. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 118. (1991). *Inorganic mercury*. Ginebra
- [21] OMS. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 86. (1989). *Mercury- Environmental Aspects*. Ginebra
- [22] OMS. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 101. (1990). *Methylmercury*. Ginebra.
- [23] Academia Nacional de Medicina. (2006). *Seminario Internacional Sobre Clínicas del Mercurio*. Bogota, D.C., Colombia: Autor.
- [24] Español, C. S. (2001). *Toxicología del Mercurio. Actuaciones Preventivas en Sanidad Laboral y Ambiental*. Obtenida el 14 de Enero del 2015, de <http://www.gama-peru.org/jornada-hg/espanol.pdf>
- [25] Aschner, M., Aschner, J. L. (1990). *Mercury neurotoxicity: mechanisms of blood-brain barrier transport*. Neuroscience and Biobehavioral Reviews. Rev. 14, pp. 169-176.
- [26] Brandan, N., Aguirre, M. V., Giménez, C. E. (2008). *Hemoglobina*. Obtenida el 14 de Enero del 2015, de https://docs.moodle.org/all/es/images_es/5/5b/Hemoglobina.pdf
- [27] Ortega G., J.A., Ferris T., J., López A, J.A., et al. (2003). *Hospitales Sostenibles (II). Mercurio: exposición pediátrica. Efectos adversos en la salud humana y medidas preventivas*. Revista Española de Pediatría. 59(3), pp. 274-291.
- [28] Zarlenga, M., Somaruga, L., Della, R.M. (2006). *Mercurio, ftalatos y radiaciones ionizantes en las unidades de cuidado neonatal. Efectos adversos y medidas preventivas*. Archives Argentine Pediatrics. 104(5), pp.454-460.

- [29] Fitzgerald, W.F. (1996). *Global Biogeochemical Cycling of Mercury*. Presentado en la reunión de la DOE/FDA/EPA sobre Metilmercurio y Salud. Bethesda.
- [30] Slemr, F., Schuster G., Sèller W. (1985). *Distribution, speciation, and budget of atmospheric mercury*. *Journal Atmospheric Chemistry*. 3, p. 407.
- [31] Morel, F.M.M., Kraepiel, A.M.L, Amyot, M. (1998). *The Chemical Cycle and Bioaccumulation of Mercury*. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*. 29, p. 543.
- [32] Cabañero, O., Ana, I. (2005). *Acumulacion-Interaccion de Especies de Mercurio y Selenio en Tejidos Animales: Desarrollo de Nuevas Metodologías de Análisis*. Madrid. pp. 15-18.
- [33] Petersen, G., Iverfelt, Å., Munthe, J. (1995). *Atmospheric mercury species over central and Northern Europe. Model calculations and nordic air and precipitation network for 1987 and 1988*. *Atmospheric Environment*. 29(1), pp. 47-67.
- [34] Porcella, D.B., Chu, P., Allan, M.A. (1996). *Inventory of North American Mercury Emissions to the Atmosphere: Relationships to the Global Mercury Cycle*. *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. 21, pp. 179-190.
- [35] United Nations Environment Programme (UNEP). (2013). *Mercury Time to Act*. Geneva, Switzerland: UNEP.
- [36] Swedish EPA. (1991). *Mercury in the Environment: Problems and Remedial Measures in Sweden*.
- [37] Carpi, A., Lindberg, S.E. (1997). *Sunlight-Mediated Emission of Elemental Mercury from Soil Amended with Municipal Sewage Sludge*. *Environmental Science and Technology*. 31(7), pp. 2085-2091.
- [38] Schuster, E. (1991). *The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - A review of the literatura*. *Water, Air and Soil Pollution*. 56(1), pp. 667-680.

- [39] Barnett, M.O., Harris, L.A., Turner, R.R., Stevenson, R.J., Henson, T.J., Melton, R.C., et al. (1997). *Formation of Mercuric Sulfide in Soil*. Environmental Science and Technology. 31(11), pp. 3037-3043.
- [40] Revis, N.W., Osborne, T.R., Holdsworth, G. (1989). *Distribution of mercury species in soil from a mercury-contaminated site*. Water, Air and Soil Pollution. 45(1-2), pp. 105-113.
- [41] Revis, N.W., Osborne, T.R., Holdsworth G. (1990). Mercury in soil: A method for assessing acceptable limits. Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 19(2), pp. 221-226.
- [42] Bloom, N.S., Watras, C.J. (1989). *Observations of methylmercury in precipitation* [electronic version Available online 26 June 2003]. Science of the Total Environment. 87-88, pp. 199-207.
- [43] Amyot, M., Lean, S., Mírele, G. (1997). Photochemical Formation of volatile mercury in high Arctic lakes. Environmental Toxicology and Chemistry. 16(10), pp. 2054-2063.
- [44] Manson, R.P., Morel, F.M.M., Hemond, H.F. (1995). *The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters*. Water, Air and Soil Pollution. 80, p. 775.
- [45] Dyrssen, D., Wedborg, M. (1991). *The sulphur-mercury (II) system in natural waters*. Water, Air and Soil Pollution. 56(1), pp. 507-519.
- [46] Jay, J.A., Morel, F.M.M., Hemond, H.F. (2000). *Mercury Speciation in the Presence of Polysulfides*. Environmental Science and Technology. 34(11), pp. 2196-2200.
- [47] Hintelmann, H., Welbourn, P.M., Evans, R.D. (1997). *Measurement of Complexation of Methylmercury (II) Compounds by Freshwater Humic Substances Using Equilibrium Dialysis*. Environmental Science and Technology. 31(2), pp. 489-495.

[48] Yáñez, C., Espinoza C. (2013, 22 de Enero). Chile se compromete a bajar emisiones de mercurio tras adherir a pacto global [versión electrónica]. La Tercera, p. 34.

[49] Molina, C. I., Gibon, F. M., Sanchez, Y., Acha, D., Benefice, E., Guimaraes D., J. R. (2010). *Implicancia ambiental del mercurio en ecosistemas acuáticos de la Amazonía: Situación en Bolivia* [versión electrónica]. Revista Virtual REDESMA. 4(2), pp. 25-42.

[50] Organización Mundial de la Salud. (2013). *El mercurio y la salud*. Obtenida el 20 de Enero del 2015, de <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs361/es/>

[51] Japón. Ministerio del Medio Ambiente. (2013). *Enseñanzas de la Enfermedad de Minamata y el Manejo del Mercurio en Japón*. Tokio: División de la Salud y Seguridad Medioambiental, Departamento de Salud Ambiental, Ministerio del Medio Ambiente de Japón.

[52] Clifton II, J.C. (2007). *Mercury exposure and public health*. Pediatric Clinics of North America. 54(2), pp. 237-269.

[53] Yorifuji, T., Kashima, S., Tsuda, T., Harada, M. (2009). *What has methylmercury in umbilical cord told us? Minamata disease*. Science of the Total Environment. 408(2), pp. 272-276.

[54] Holmes, P., James, K.A., Levy, L.S. (2010). *Is low level environmental mercury exposure of concern to human health?* Science of the Total Environment. 408(2), pp. 171-182.

[55] Caravati, E., Erdman, A.R., Gwenn, C., Nelson, L.S., et al. (2008). *Elemental mercury exposure an evidenced based consensus guideline for out- of hospital management*. Clinical Toxicology (Phila). 46(1), pp.1-21.

[56] Vas, J., Monestier, M. (2008). *Inmunology of mercury*. Annals of the New York Academy of Sciences. 1143, pp. 240-267.

- [57] Oken, E., Bellinger, D. C. (2008). *Fish consumption, methylmercury and child neurodevelopment*. *Current Opinion in Pediatrics*. 20(2), pp. 178-183.
- [58] Virtanen, J.K., Rissanen, T. H., Voutilainen, S., Tuomainen, T. (2007). *Mercury as a risk factor for cardiovascular disease*. *The Journal of Nutritional Biochemistry*. 18(2), pp.75-85.
- [59] Viana R., M. (2003). *Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias* (Tesis doctoral). Universidad de Barcelona. Barcelona, España.
- [60] Mészáros, E. (1999) *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiado.
- [61] Warneck, P. (1988) *Chemistry of the natural atmosphere*. International Geophysics Series. Volume 41. London: Academy Press.
- [62] Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, Inc., pp 1323.
- [63] Pósfai, M., Molnár, A. (2000) *Aerosol particles in the troposphere: a mineralogical introduction*. *Environmental Mineralogy*. David J. Vaughan & Roy A. Wogelius. p.209.
- [64] Gaffney, J.S., Marley, N.A., Cunningham, M.M., Martello, D.V., Anderson N.J. (2002) *Using natural ^{210}Pb and its daughters (^{210}Bi and ^{210}Po) to estimate aerosol residence times*. Proceedings de la NETL Conference "PM_{2.5} and electric power generation: recent findings and implications", Abril 9-10, 2002, Pittsburg, PA.
- [65] Carrasquero D., A., Adams, M. (2002). *Comparación de métodos para el análisis de mercurio en suelos procedentes de El Callao, Estado Bolívar, Venezuela*. *SciELO*. 27(4).
- [66] Carrasquero D., A., Adams, M. (2003). *Fraccionamiento de mercurio en suelos de áreas contaminadas de El Callao, Estado Bolívar, Venezuela*. *SciELO*, 53(3).

- [67] Rodrigues, S., Pereira, M. E., Duarte, A. C., Ajmone M., F., Davidson, C. M., et al. (2006). Mercury in urban soils: A comparison of local spatial variability in six European cities. *Science of The Total Environment*. 368(2-3), pp. 926-936.
- [68] Martínez M., N. (2008). *Determinación de metales en suelos cercanos a un antiguo incinerador de desperdicios biomédicos regulados en el municipio autónomo de Caguas: Estudio de caso* (Tesis de maestría). Universidad Metropolitana, Escuela Graduada de Asuntos Ambientales, San Juan, Puerto Rico.
- [69] Rojas de A., L., Prin, J. L., Noriega, J., Albornoz, L. A., Hidalgo P., B., et al. (2008). *Determinación de mercurio en suelos del sector minero Las Claritas, Estado Bolívar, mediante procesos analíticos de especiación y microscopia electrónica de barrido (MEB)*. *Saber*, Universidad de Oriente, Venezuela. 20(3), pp. 343-352.
- [70] García S., A., Murciego, A., Álvarez A, E., Santa R., I., Rodríguez G., M. A. (2009). *Mercury in soils and plants in an abandoned cinnabar mining area (SWSpain)*. *Journal of Hazardous Materials*. 168, pp. 1319-1324.
- [71] Rodríguez M., J. A., Carbonell M., G., López A., M., Grau C., J. M. (2009). *Mercury content in topsoils, and geostatistical methods to identify anthropogenic input in the Ebro basin (Spain)*. *Spanish Journal of Agricultural Research*. 7(1), pp. 107-118.
- [72] Chen, X., Xia, X., Wu, S., Wang, F., Guo, X. (2010). *Mercury in urban soils with various types of land use in Beijing, China*. *Environmental Pollution*. 158, pp. 48-54.
- [73] Lima, K. (2010). *Evaluación de los niveles de mercurio total y mercurio orgánico en muestras de suelos procedentes de Instituciones Educativas del pueblo "El Callao", Estado Bolívar, Venezuela* (Tesis de pregrado). Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas, Venezuela.

- [74] Santos F., F., García S., A., Alonso R., P., Contreras, F., Adams, M. (2011). *Distribution and mobility of mercury in soils of a gold mining region, Cuyuni river basin, Venezuela*. Journal of Environmental Management. 92, pp. 1268-1276.
- [75] Hernández S., G., García M., R., Solís V., S., Martínez T., S., Mercado S., I., et al. (2012). Presencia del Hg total en una relación suelo-planta-atmosfera al sur de la Sierra Gorda de Querétaro, México. Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas. 15(1), pp. 5-15.
- [76] Guédron, S., Grangeon, S., Jouravel, G., Charlet, L., **Sarret**, G. (2013). *Atmospheric mercury incorporation in soils of an area impacted by a chlor-alkali plant (Grenoble, France): Contribution of canopy uptake*. Science of the Total Environment. 445-446, pp. 356-364.
- [77] Informe Geoambiental 2011. Estado Carabobo. (2011). Consultado el 1 de Febrero de 2015, Instituto Nacional de Estadística, pagina web:
http://www.ine.gov.ve/documentos/Ambiental/PrinIndicadores/pdf/Informe_Geoambiental_Carabobo.pdf
- [78] Valencia (Venezuela), (n.d.). En wikipedia. Consultado el 1 de Febrero de 2015, de
[http://es.wikipedia.org/wiki/Valencia_\(Venezuela\)#Geograf.C3.ADA_F.C3.ADsica](http://es.wikipedia.org/wiki/Valencia_(Venezuela)#Geograf.C3.ADA_F.C3.ADsica)
- [79] XIV Censo Nacional de Población y Vivienda. Resultados por Entidad Federal y Municipio del Estado Carabobo. (2014). Consultado el 1 de Febrero de 2015, Instituto Nacional de estadística (INE), pagina web:
http://www.ine.gov.ve/index.php?option=com_content&view=category&id=95&Itemid=9
- [80] Mapas de Venezuela. (n.d.). Consultado el 1 de Febrero de 2015, de
<http://www.a-venezuela.com/mapas/map/html/estados/carabobo.html>
- [81] Casupo Parque Municipal. (2007). Consultado el 1 de Febrero de 2015, de
<http://www.casupo.org.ve/>

[82]

<https://www.google.co.ve/maps/@10.1948117,67.9531766,12531m/data=!3m1!1e3!5m1!1e4?hl=es>

[83] http://es.windfinder.com/forecast/valencia_arturo_michelena

[84] Caracas es la ciudad más atractiva para invertir en Venezuela, según Conapri. (28 de Octubre de 2011). Noticiero digital.com. Recuperado de <http://www.noticierodigital.com/2011/10/caracas-es-la-ciudad-mas-atractiva-para-invertir-en-venezuela-segun-conapri/>

[85] Ranking de Ciudades Latinoamericanas para la Atracción de Inversiones. (2013). Consultado el 1 de Febrero de 2015, Universidad del Rosario (Centro de Pensamiento en Estrategias Competitivas (CEPEC)), Inteligencia de Negocios (IdN), página web de la universidad: http://www.urosario.edu.co/urosario_files/9d/9d96f884-d433-45a8-947b-4e9877596f63.pdf

[86] BCV: Valencia es la cuarta ciudad más cara de Venezuela. (9 de febrero de 2011). Notitarde.com. Recuperado de <http://www.notitarde.com/Seccion/BCV-Valencia-es-la-cuarta-ciudad-mas-cara-de-Venezuela-29234/2011/02/09/29234>

[87] Zagal, E., Sadzawka, A. (2007). *Protocolo de Métodos de Análisis para Suelos y Lodos*. Universidad de Concepción. Facultad de Agronomía, Chillan. Gobierno de Chile.

[88] Miller, J.N., Miller, J.C. (2002). *Estadística y Quimiometria para Química Analítica*. (4^{ta} edición). Madrid, Prentice Hall.

[89] España. Ministerio de Medio Ambiente. (2005). Documento de Orientación Sectorial para la Medición, Calculo y Estimación de Emisiones de Sustancias EPER. Asociación Técnica Española de Galvanización.

[90] www.TuTiempo.com.net/registros/SVVA

[91] España. Comisión Nacional del Medio Ambiente-Región Metropolitana. (1999). *Guía para el Control y Prevención de la Contaminación Industrial. Fabricación de Vidrio y de Productos de Vidrio*. Santiago-España.

[92] Rucks, L., García, F., Kaplan, A., Ponce de León, J., Hill, M. (2004). *Propiedades Físicas del Suelo*. Universidad de Uruguay. Facultad de Agronomía.

[93] Sánchez M., S.A. (2016). *Estudio de la Concentración de Mercurio en Muestras de Suelo y Material Particulado Sedimentado, Producto de la Actividad Industrial en la Zona Charallave-Ocumare, Estado Miranda (Tesis de Pregrado)* Universidad Central de Venezuela, Facultad de ciencias, Escuela de química, Departamento de Geoquímica, Caracas, Venezuela.

[93] Clases texturales de suelos, según el USDA. (n.d). Consultado el 18 de Mayo del 2016, de ftp://ftp.fao.org/fi/CDrom/FAO_training/FAO_training/general/x6706s/x6706s06.htm
#top

10. ANEXOS.

Anexo A

Tabla maestra

N.M.	Leyenda	(Masa muestra ± 0,0003)g	Señal obtenida	Señal corregida	µg/L	S _m (µg/L)	µg/Kg de muestra pesada	S _m (µg/Kg muestra pesada)	Promedio replica	S replica	CV de replica	L.C. Replica	µg/Kg de muestra pesada
-	Blanco	-	0,01000g	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	P1(0-5) _I	0,5011	0,03196	0,02196	0,4 ± 0,3	0,33015522	18,2 ± 0,8	0,87867255	18,18	0,17	0,94	±0,42	18,2 ± 0,2
	P1(0-5) _{II}	0,5014	0,03205	0,02205	0,4 ± 0,3	0,33014257	18,3 ± 0,8	0,88269982					
	P1(0-5) _{III}	0,5012	0,03173	0,02173	0,4 ± 0,3	0,33018757	17,9 ± 0,8	0,86685694					
	P1(5-10)	0,5009	0,02826	0,01826	0,2 ± 0,3	0,33067906	14,4 ± 0,6	0,69165851					
2	P2(0-5)	0,5011	0,0321	0,02210	0,4 ± 0,3	0,33013554	18,4 ± 0,8	0,88575937					
	P2(5-10)	0,5016	0,03929	0,02929	0,5 ± 0,3	0,32913915	26 ± 1	1,24848741					
	P2Ps	0,5007	0,0607	0,05070	0,9 ± 0,3	0,32633871	48 ± 2	2,33559129					
3	P3(0-5)	0,5013	0,2172	0,20720	4,2 ± 0,3	0,31393619	212 ± 10	10,2579447					
4	P4(0-5)	0,5005	0,3099	0,29990	6,2 ± 0,3	0,31368173	310 ± 14	14,9755687					
	P4(5-10)	0,5014	0,3071	0,29710	6,2 ± 0,3	0,31361049	307 ± 14	14,8069922					
	P4Ps	0,5015	0,3334	0,32340	6,7 ± 0,3	0,31447238	334 ± 16	16,1344796					
5	P5(0-5)	0,5012	0,3726	0,36260	7,5 ± 0,3	0,31655142	376 ± 18	18,1274737					
	P5(5-10)	0,5007	0,2604	0,25040	5,2 ± 0,3	0,31314673	258 ± 12	12,4606086					
6	P6(0-5)	0,5004	0,2944	0,28440	5,8 ± 0,3	0,31334894	294 ± 14	14,1925764					
	P6(5-10)	0,5006	0,2646	0,25460	5,2 ± 0,3	0,31313241	262 ± 12	12,6760645					
	P6Ps	0,5006	0,3953	0,38530	8,0 ± 0,3	0,31818376	400 ± 19	19,2985467					
7	P7(0-5)	0,5014	0,3495	0,33950	7,0 ± 0,3	0,31521191	352 ± 16	16,9520922					
	P7(5-10)	0,5015	0,1035	0,09350	1,8 ± 0,3	0,32150893	93 ± 4	4,49777208					
8	P8(0-5)	0,5010	0,07638	0,06638	1,3 ± 0,3	0,32444876	64 ± 3	3,12838211					
	P8(5-10)	0,5019	0,07445	0,06445	1,2 ± 0,3	0,32467394	62 ± 3	3,02518631					
	P8Ps _(A)	0,5008	0,03492	0,02492	0,4 ± 0,3	0,32974143	21 ± 1	1,02912674					
	P8Ps _(B)	0,5004	0,1363	0,12630	2,6 ± 0,3	0,31852451	128 ± 6	6,17161843					
9	P9(0-5)	0,5002	0,2837	0,27370	5,6 ± 0,3	0,31320704	283 ± 14	13,6553803					
	P9(5-10)	0,5006	0,5742	0,56420	11,8 ± 0,3	0,34132223	588 ± 28	28,339234					
10	P10(0-5)	0,5002	0,3174	0,30740	6,4 ± 0,3	0,31389669	318 ± 15	15,3649715					
	P10(5-10)	0,5007	0,2596	0,24960	5,2 ± 0,3	0,31315072	258 ± 12	12,420051					
11	P11(0-5)	0,5013	0,2902	0,28020	5,8 ± 0,3	0,31328468	289 ± 14	13,9544764					
	P11(5-10)	0,5009	0,15	0,14000	2,8 ± 0,3	0,31746707	142 ± 6	6,8598487					
	P11Ps	0,5005	0,05564	0,04564	0,8 ± 0,3	0,32697784	43 ± 2	2,08000645					
12	P12(0-5)	0,5011	0,0409	0,03090	0,6 ± 0,3	0,32891986	28 ± 1	1,33123927					

	P12(5-10)	0,5015	0,03432	0,02432	0,4 ± 0,3	0,32982493	20,6 ± 0,9	0,9973413						
13	P13(0-5)	0,5009	0,1185	0,10850	2,2 ± 0,3	0,32006552	109 ± 5	5,26331817						
	P13(5-10)	0,5009	0,1348	0,12480	2,5 ± 0,3	0,31864711	126 ± 6	6,08943098						
	P13Ps	0,5006	0,02895	0,01895	0,3 ± 0,3	0,33058082	15,0 ± 0,7	0,72703442						
14	P14(0-5)	0,5007	0,03396	0,02396	0,4 ± 0,3	0,32987512	20,4 ± 0,9	0,98069682						
	P14(5-10)	0,5006	0,05178	0,04178	0,8 ± 0,3	0,3274749	39 ± 2	1,88395507						
	P14Ps	0,5008	0,04057	0,03057	0,5 ± 0,3	0,32896469	27 ± 1	1,31532055						
15	P15(0-5)	0,5011	0,05655	0,04655	0,8 ± 0,3	0,32686186	44 ± 2	2,12359205						
	P15(5-10)	0,5013	0,04002	0,03002	0,5 ± 0,3	0,32903955	26 ± 1	1,28617585						
	P15Ps	0,2779	0,05538	0,04538	0,8 ± 0,3	0,32701107	77 ± 4	3,72301512						
16	P16(0-5)	0,5004	0,02972	0,01972	0,3 ± 0,3	0,33047148	15,9 ± 0,8	0,76635582						
	P16Ps	0,5008	0,07132	0,06132	1,2 ± 0,3	0,3250436	60 ± 2	2,87322822						
17	P17(0-5)	0,5011	0,04837	0,03837	0,7 ± 0,3	0,32792083	35 ± 2	1,70942552						
	P17(5-10)	0,5013	0,02986	0,01986	0,3 ± 0,3	0,33045164	16,0 ± 0,8	0,77206354						
18	P18Ps _I	0,5005	0,4794	0,46940	9,8 ± 0,3	0,3268735	488 ± 24	23,5572953	487,65	2,38	0,48	±5,90	488 ± 2	
	P18Ps _{II}	0,5014	0,4807	0,47070	9,8 ± 0,3	0,3270394	489 ± 24	23,5806026						
	P18Ps _{III}	0,5010	0,4762	0,46620	9,7 ± 0,3	0,32646911	484 ± 23	23,3721717						
19	P19(0-5)	0,5005	0,3702	0,36020	7,4 ± 0,3	0,31639707	374 ± 18	18,0312654	456,52	3,95	0,86	±9,82	456 ± 4	
	P19(5-10) _I	0,5012	0,4527	0,44270	9,2 ± 0,3	0,32367457	460 ± 22	22,1761785						
	P19(5-10) _{II}	0,5015	0,4503	0,44030	9,2 ± 0,3	0,32340672	457 ± 22	22,0417606						
	P19(5-10) _{III}	0,5010	0,4451	0,43510	9,0 ± 0,3	0,32283765	452 ± 22	21,8009889						
20	P20(0-5)	0,5017	0,2126	0,20260	4,2 ± 0,3	0,314089	208 ± 10	10,0169732						
	P20(5-10)	0,5011	0,2304	0,22040	4,5 ± 0,3	0,313571	226 ± 10	10,9308314						

Anexo B

1)

- **Desviación estándar de la regresión.**

$$S_{y/x} = \frac{\sqrt{\sum_i (Y_i - Y_{cal})^2}}{n - 2}$$

- **Desviación estándar de un valor calculado.**

$$Sm\left(\frac{\mu g}{l}\right) = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{Y_m - Y_{promedio}}{b^2 \sum_i (X_i - X_{promedio})^2}}$$

- **Simbología.**

Y_i : Es un valor particular de la variable dependiente (señal de los patrones).

Y_{cal} : Es la señal calculada a partir de la ecuación de la recta.

n : número de grados de libertad de los patrones.

$S_{y/x}$: Desviación estándar de la regresión (error típico).

b : Pendiente de la recta generada por mínimos cuadrados.

m : número de grados de libertad que se midieron las muestras.

Y_m : promedio de la señal de la muestra medida.

$Y_{promedio}$: Es el valor promedio de la señal de los patrones.

X_i : Es un valor particular de la variable dependiente (Concentración de los patrones).

$X_{promedio}$: Es el valor promedio de la concentración de los patrones.

- **Modelo de cálculo.**

Desviación estándar de la regresión.

$$S_{y/x} = \frac{\sqrt{0,00117987}}{6} = \pm 0,014022987$$

Desviación estándar de un valor calculado [P9 (5-10) cm].

$$Sm\left(\frac{\mu g}{l}\right) = \frac{0,014022987}{0,0475} \frac{1}{1} + \frac{1}{8} + \frac{0,093801772}{(0,0475)^2 \times 196,37875} = \pm 0,34132223$$

Concentración: (7,0 ± 0,3) µg/l

Error final.

$$Sm \frac{\mu g}{Kg} = 588,3466156 \left(\frac{\mu g}{Kg}\right) \frac{0,0003g^2}{0,5006g} + \frac{0,03ml^2}{25ml} + \frac{0,34132223\left(\frac{\mu g}{l}\right)^2}{7,088889069\left(\frac{\mu g}{l}\right)} = \pm 28,339234$$

Concentración: (588 ± 28) µg/Kg de muestra pesada.

2) Límite de confianza (L.C).

$$L.C = \text{promedio} \pm tn - 1 \times S/\sqrt{n}$$

Valores de t.

Valor de t para un intervalo de confianza de	90%	95%	98%	99%
Valor crítico de t para valores de P de número de grados de libertad	0.10	0.05	0.02	0.01
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.89	2.36	3.00	3.50
8	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.76	3.17
12	1.78	2.18	2.68	3.05
14	1.76	2.14	2.62	2.98
16	1.75	2.12	2.58	2.92
18	1.73	2.10	2.55	2.88
20	1.72	2.09	2.53	2.85
30	1.70	2.04	2.46	2.75
50	1.68	2.01	2.40	2.68
∞	1.64	1.96	2.33	2.58

- **Validación del método.**

$$L.C = 82,82 \pm 4,30 \times \frac{0,68}{3} = 82,82 \pm 1,69$$

- **Material particulado sedimentado.**

$$L.C = 149,18 \pm 2,23 \times \frac{172,14}{11} = 149,18 \pm 115,65$$

- **Suelos a (0-5) cm.**

$$L.C = 177,31 \pm 2,10 \times \frac{142,31}{19} = 177,31 \pm 68,59$$

- **Suelos a (5-10) cm.**

$$L.C = 171,76 \pm 2,12 \times \frac{167,98}{17} = 171,76 \pm 86,37$$

Anexo C

Pruebas de Shapiro-Wilk

- Material particulado sedimentado.

Shapiro-Wilk				
	Estadístico	N	Sig. calculado	α
Concentración	0,758513	11	0,002685	0,05

Hipótesis nula (H_0): Los valores de concentración poseen una distribución normal.

Nota: Si Sig. calculado es mayor que α se acepta la hipótesis nula.

- Suelos de (0-5) cm.

Shapiro-Wilk				
	Estadístico	N	Sig. calculado	α
Concentración	0,840071	19	0,004644	0,05

Hipótesis nula (H_0): Los valores de concentración poseen una distribución normal.

Nota: Si Sig. calculado es mayor que α se acepta la hipótesis nula.

- Suelos de (5-10) cm.

Shapiro-Wilk				
	Estadístico	N	Sig. calculado	α
Concentración	0,856798	17	0,013639	0,05

Hipótesis nula (H_0): Los valores de concentración poseen una distribución normal.

Nota: Si Sig. calculado es mayor que α se acepta la hipótesis nula.