

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA**



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**CARACTERIZACIÓN QUÍMICA (Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Mn, Fe, Hg y Zn) DE LOS
LIXIVIADOS GENERADOS POR LA PRUEBA TCLP A PARTIR DE LOS
SEDIMENTOS DE LA CUENCA DEL RÍO TUY, VENEZUELA**

Presentado por: Br.Tenias Emily

Tutor: Prof. Barrios Carlos

Caracas, Octubre, 2014.

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA**



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**CARACTERIZACIÓN QUÍMICA (Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Mn, Fe, Hg y Zn) DE LOS
LIXIVIADOS GENERADOS POR LA PRUEBA TCLP A PARTIR DE LOS
SEDIMENTOS DE LA CUENCA DEL RÍO TUY, VENEZUELA**

Trabajo Especial de Grado
ante la Ilustre Universidad
Central de Venezuela por
la Br. Tenias Emily para
optar por el título de
Licenciada en Química

Caracas, Octubre, 2014.

El suscrito, Profesor Carlos Barrios, de la Universidad Central de Venezuela, certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA (Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Mn, Fe, Hg y Zn) DE LOS LIXIVIADOS GENERADOS POR LA PRUEBA TCLP A PARTIR DE LOS SEDIMENTOS DE LA CUENCA DEL RÍO TUY, VENEZUELA

que presenta la Br. Emily Tenias para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de suelos del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, en el año 2014 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 29 de octubre de 2014

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“CARACTERIZACIÓN QUÍMICA (Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Mn, Fe, Hg y Zn) DE LOS LIXIVIADOS GENERADOS POR LA PRUEBA TCLP A PARTIR DE LOS SEDIMENTOS DE LA CUENCA DEL RÍO TUY, VENEZUELA”** presentado por la Br. Emily Tenias, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Química.

Prof: Carlos Barrios

Director

Prof: Jose V Gutiérrez

Jurado

Prof: Carlos Yáñez

Jurado

AGRADECIMIENTOS

Gracias Dios por darnos vida, salud, tanto a mis padres como a mí y poder realizar este proyecto que me hace cumplir una de mis tantas metas en mi vida. Gracias por encaminarme.

A mis padres, por ser unos verdaderos padres, por apoyarme en todo, por darme fuerzas en mis momentos más difíciles, por estar allí siempre ante cualquier acontecimiento, por darme la oportunidad de que estudiara en Caracas y hacer el esfuerzo de cubrir mis estudios, por hacerme la persona que soy hoy en día, por todo esto y más gracias.

Al resto de mi familia, tío José, Gabriela, María, Numi, Kenyer, por todos los momentos divertidos que me brindaron durante mi carrera.

A mi novio le doy las gracias por darme ánimo cuando más lo necesité, por estar allí conmigo incondicionalmente en cualquier eventualidad por muy difícil que fuera, por los momentos de diversión, distracción, alegrías, por todo esto y mucho más gracias. Te adoro mi gordito. A mis suegros, la Sra Yolanda y el Sr Marcos, por ponerme a disposición su casa en todo momento, por estar pendiente de mis materias, de la comida entre otros, por los momentos de disfrute. Gracias por hacerme sentir parte de la familia.

A mi tutor, Carlos Barrios, mi querido tutor, por enseñarme a redactar cada vez mejor, por la dedicación que tuvo en todo momento para que las cosas salieran bien, por darme esperanza cuando sentía que las perdía, por hacer bastante ameno el transcurso de la realización de esta investigación, por ser un amigo.

Al Prof Williams Melendez por escuchar mis seminarios internos y darme sugerencias constructivas para hacer un mejor trabajo profesional.

A todos mis amigos quienes compartieron conmigo momentos buenos y malos en el alcance de esta meta.

RESUMEN

En el presente trabajo se empleó el método correspondiente a la prueba TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure), con la finalidad de obtener información acerca de la movilidad de contaminantes inorgánicos, como los metales pesados (Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Mn, Fe, Hg y Zn) en los lixiviados provenientes de los sedimentos fluviales de la Cuenca del río Tuy (río Caucagua, Guayas, Los Galpones, río Guaire, Santa teresa del Tuy, Araguaita, Panaquire y Quebrada Cúa). De esta manera se puede evaluar la posibilidad de una operación de dragado; es decir, la movilización de los sedimentos de un lugar a otro. Al realizar dicha operación, los sedimentos quedan expuestos a cualquier agente atmosférico, lo que generaría un lixiviado que puede ser o no perjudicial para el sistema acuático y naturales que se encuentran en las adyacencias del río Tuy.

Partiendo de las muestras de sedimento recolectadas en el río Tuy se procedió a trabajar con la fracción <230 mallas, y se aplicó el procedimiento de la prueba TCLP. Esta se dividió en cuatro etapas, la primera, fue la determinación de la solución lixivante; la segunda y tercera etapa fueron, la preparación de la solución lixivante y la obtención del extracto TCLP; la etapa final consistió en el tratamiento químico de las muestras. Uno de los resultados obtenidos fue el pH ácido (4,96), de la solución lixivante que se utilizó para extraer los metales pesados del sedimento.

De igual manera, las concentraciones de los metales pesados (Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Mn, Al, Fe, Hg y Zn) obtenidas en los lixiviados provenientes de los sedimentos de las muestras mencionadas anteriormente son comparadas con las concentraciones máximas permisibles establecidas en el Decreto ambiental 2635, y ninguna concentración de estos metales en los lixiviados superaron a las concentraciones establecidas en el decreto. En consecuencia, la movilización de estos sedimentos no representa perjuicios para el sistema acuático ni para los sistemas naturales en las adyacencias del río.

También es importante mencionar que la mayoría de las concentraciones de los metales que se analizaron se encuentran por debajo del límite de cuantificación,

excepto para los elementos Cr, Ni; Fe y Mn los cuales arrojaron valores no significativos para el propósito de esta investigación.

Los resultados de este trabajo con los de otras investigaciones relacionadas con este tema indican que, a medida que se disminuye el pH hay mayor desorción de los metales adsorbidos a los sedimentos y por lo tanto las concentraciones de los metales pesados aumentan.

Finalmente, es importante destacar que si en algún momento se pretende movilizar los sedimentos de la Cuenca del río Tuy a otro lugar; tal es el caso de una operación de dragado, se podría hacer de manera segura ya que al incidir cualquier agente atmosférico sobre los sedimentos, el lixiviado producido no contaminaría a los sistemas acuáticos y naturales.

ÍNDICE GENERAL

1	INTRODUCCIÓN	1
2	MARCO TEÓRICO	4
2.1	Meteorización.....	4
2.2	Sedimentos	5
2.3	Ambiente sedimentario.....	6
2.4	Sistemas fluviales.....	7
2.5	Transporte de sedimentos.....	8
2.6	Contaminación de los sistemas fluviales.....	9
	2.6.1 Contaminación química	10
	2.6.2 Contaminación biológica.....	11
	2.6.3 Contaminación térmica	12
2.7	Lixiviados	12
	2.7.1 Calidad de los lixiviados	13
2.8	Propiedades químicas de los elementos y su peligrosidad	15
2.9	Método y procedimiento para determinar la característica de toxicidad por lixiviación (prueba TCLP)	19
2.10	DECRETO 2635 Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos (Gaceta Oficial Extraordinaria No 5245 del 3 de agosto de 1998).....	20
2.11	Métodos analíticos	24

3 ANTECEDENTES	29
4 ZONA DE ESTUDIO.....	37
5 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	39
5.1 Selección de las muestras	39
5.2 Tratamiento químico de las muestras	43
5.2.1 <i>Determinación de la solución lixiviante</i>	44
5.2.2 <i>Preparación de la solución lixiviante</i>	47
5.2.3 <i>Obtención del extracto TCLP</i>	47
5.2.4 <i>Determinación de metales</i>	49
6 RESULTADOS Y DISCUSIONES	51
6.1 Obtención de la solución lixiviante adecuada en función del pH inicial obtenido en las muestras de sedimentos analizados.....	51
6.2 Determinación de la concentración de los metales pesados en los lixiviados provenientes de los sedimentos de la Cuenca del Río Tuy	53
6.3 Comparación de las concentraciones obtenidas del lixiviado a través de la prueba TCLP con las concentraciones máximas permisibles establecidas en el decreto 2635.	58
6.4 Reproducibilidad del procedimiento de la prueba TCLP	59
6.5 Comparación de resultados obtenidos con trabajos relacionados	61
7 CONCLUSIONES.....	66
8 RECOMENDACIONES.....	68

9	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
10	APENDICE	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema idealizado del sistema fluvial.....	8
Figura 2: Transporte de sedimentos (saltación, suspensión y carga de fondo)	9
Figura 3: Cuenca del Río Tuy	37
Figura 4: Determinación de la solución lixiviante para la extracción de los metales en los sedimentos almacenados en el laboratorio.....	46
Figura 5: Obtención del extracto TCLP	48
Figura 6: Esquema general del procedimiento para la determinación de los metales	50

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Sustancias peligrosas de interés	23
Tabla 2: Concentraciones máximas permisibles en lixiviados en sustancias de interés	24
Tabla 3: Puntos de muestreo en la Cuenca del Río Tuy	40
Tabla 4: Afluentes importantes de la Cuenca del Río Tuy	41
Tabla 5: Puntos dentro del cauce del Río Tuy	41
Tabla 6: Afluentes de la Cuenca del Río Tuy de interés para ésta investigación	42
Tabla 7: Comparación de concentraciones máximas permisibles con referencia	43
Tabla 8: Resultados de los pH iniciales de los sedimentos de la Cuenca del río Tuy.	52
Tabla 9: Resultados de pH finales de los sedimentos de la Cuenca del río Tuy.....	53
Tabla 10: Concentración de metales pesados en los lixiviados de la Cuenca del río Tuy.	54
Tabla 11: Concentración de metales pesados en los lixiviados de la Cuenca del río Tuy (continuación).....	55
Tabla 12: Concentración de Mn y Fe en los lixiviados de la Cuenca del río Tuy.....	56
Tabla 13: Concentración de mercurio en los lixiviados de la Cuenca del Río Tuy....	57
Tabla 14: Comparación de concentraciones de los metales pesados a través de la prueba TCLP con el decreto 2635.....	59
Tabla 15: Reproducibilidad del procedimiento de la prueba TCLP	61

Tabla 16: Resultados de concentración obtenidos por el método de extracción secuencial	62
Tabla 17: Comparación de valores obtenidos a través de la prueba TCLP con trabajos relacionados.	63

1 INTRODUCCIÓN

Los ríos son sistemas acuáticos naturales de suma importancia dado que existen una gran cantidad de organismos vivos, debido a las condiciones fisicoquímicas y biológicas que presentan. Éstos poseen una composición química natural que viene dada por los siguientes factores: a) interacción agua-roca; b) sólidos suspendidos; c) la mineralogía y características geoquímicas de los sedimentos de fondo; d) precipitaciones atmosféricas; e) infiltración; f) clima; g) meteorización y erosión de las rocas [1].

La meteorización y erosión de las rocas origina los fragmentos, granos y partículas que constituyen el sedimento [2] definido como: partículas no consolidadas producto de la alteración de las rocas y suelos debido a la acción de la meteorización física, química y biológica; también por precipitación química de soluciones acuosas o por secreciones de organismos, éste a su vez, es transportado por el agua, el viento o los glaciares y depositado cuando disminuye la energía del fluido que lo transporta [3].

Los ríos, gracias a su capacidad de transporte, han sido utilizados como un medio donde son depositados diferentes productos generados por las distintas actividades humanas. Esto ha conllevado a grandes efectos contaminantes y en consecuencia los ríos han superado los límites de capacidad de autoregeneración, rompiéndose el equilibrio entre los distintos componentes del medio fluvial [4].

El conjunto de actividades antrópicas han introducido al sistema fluvial especies químicas, como nutrientes y elementos tóxicos, que alteran el equilibrio geoquímico natural del ambiente acuático, causando un impacto sustancial en sus condiciones naturales, perjudicando la sobrevivencia y bienestar de seres vivos debido a la alta concentración de ciertos elementos tóxicos que se encuentran en éstos sistemas [5].

Algunos de los contaminantes que afectan en gran medida a los sistemas fluviales son los metales pesados (Cd, Hg, Pb, Cu, Co, Ni, Mn, Cr, Zn). En este sentido, los

ríos que contengan dichos metales con concentraciones que superen las concentraciones máximas permisibles establecidas en el Decreto 2635 de la Gaceta Oficial extraordinaria N° 5242 del 3 de Agosto de 1998 que se encarga de indicar " las normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos" pueden provocar la muerte de las especies que habitan en éstos sistemas acuáticos y naturales, en el caso de los seres humanos puede ocasionar daños a nivel cerebral, de los órganos y del sistema óseo [6].

En Venezuela existe una serie de cuencas que han sido contaminadas por metales pesados. Una de ellas es la Cuenca del Río Tuy, la cual ha sido estudiada desde los años 80 hasta el presente [7] [8] [9] [10] [11] [12] [13]. Uno de los estudios más recientes fue el realizado por Henríquez (2011) quien determinó la concentración de metales como: Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Hg, Pb, y Zn en los sedimentos de fondo de la Cuenca del Río Tuy. Este obtuvo como resultado altas concentraciones de los metales debido a las actividades antrópicas proveniente de los ríos Guaire, Ocumarito, Caucagua y Quebrada Cúa, los cuales son los afluentes que presentan mayor alteración ambiental y que desestabilizan y deterioran dicha cuenca [12].

Muchos de los estudios realizados en la Cuenca del río Tuy coinciden que hay un incremento de las actividades domésticas, industriales y agropecuarias en la Cuenca. En ésta Cuenca en algún momento dado se pudiera movilizar los sedimentos de un lugar a otro, colocándolos en o cerca del río, es decir, una operación de dragado, donde al incidir los agentes atmosféricos en el material removido se obtendrá un lixiviado. El lixiviado es un líquido que pudiera ser muy contaminante producto de la percolación de agua desde fuentes externas (drenaje superficial, lluvia, aguas subterráneas, aguas de manantiales subterráneos), a través de los residuos en procesos de degradación, arrastrando materiales con un gran número de sustancias nocivas con valores extremos de pH, alta carga orgánica y metales pesados que van directo al río [14]. Por esta razón, es importante analizar los lixiviados generados a partir de los sedimentos fluviales, ya que se podría inferir el grado de contaminación del material que se está removiendo.

Para llevar a cabo esta investigación se establecerá la característica de toxicidad por lixiviado del sedimento de la Cuenca del río Tuy, donde se empleará la prueba TCLP, por sus siglas en inglés (Toxicity characteristics leaching procedure), lo cual significa “procedimiento característico de la toxicidad de los lixiviados” [15]. Ésta prueba es un método rápido y económico que permite determinar la movilidad y concentración de contaminantes en los sedimentos del Río, donde el hombre y el medio ambiente podrían estar expuestos provocando un riesgo a la salud y al ambiente. De acuerdo a lo anteriormente dicho, el presente proyecto tiene como objetivo general:

Realizar la caracterización química (Ni, Pb, Cd, Hg, Cr, Cu, Co, Mn, Fe y Zn) a los lixiviados generados por la prueba TCLP aplicada sobre los sedimentos de la Cuenca del Río Tuy, Venezuela.

Para cumplir con este objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Obtener el lixiviado de los sedimentos fluviales provenientes de la Cuenca del río Tuy aplicando el procedimiento correspondiente a la prueba TCLP
- Determinar la concentración de los metales pesados (Ni, Pb, Cd, Hg, Cr, Cu, Co, Mn, Fe y Zn) presentes en los lixiviados generados a partir de la aplicación de esta prueba.
- Comparar las concentraciones obtenidas del lixiviado a través de la prueba TCLP con las concentraciones máximas permisibles establecidas en el decreto 2635 para el control de la recuperación de materiales y desechos peligrosos.

2 MARCO TEÓRICO

En esta sección se presentan algunos fundamentos teóricos que apoyarán y darán sustento a esta investigación, la cual está relacionada con los sedimentos obtenidos en la Cuenca del río Tuy.

2.1 Meteorización

La meteorización es la suma de los procesos derivados de la exposición de las rocas a los agentes atmosféricos, la presión y la temperatura, en o cerca de la superficie de la tierra, por medio de los cuales las rocas son químicamente alteradas o físicamente disgregadas en fragmentos con muy poco o sin transporte [2].

Existen principalmente tres tipos de meteorización: la meteorización física, química y biológica [16]

La meteorización física, consiste en la disgregación de rocas y minerales por efecto de la dilatación y contracción producida por los cambios de temperatura, sin modificación de su composición química. Las rocas suelen resquebrajarse y partirse hasta quedar sus partes reducidas a fragmentos pequeños. Dentro de la meteorización física actúan varios mecanismos, el más importante es la insolación, luego el crecimiento de cristales de hielo y sal en los intersticios de rocas y suelos, el fuego y humedecimiento y desecación repetidos [16].

La meteorización química es la alteración de los minerales que pierden algunos elementos y se enriquecen en otros, debido a la acción del agua meteórica cargada con sales disueltas, a este proceso se le atribuye varias reacciones químicas, las cuales en casi todas tiene participación el agua [16].

La solución es el primer paso de la meteorización química. Los cationes más débilmente fijados en la estructura y con gran afinidad con el agua, tales como el sodio y el calcio, escapan de la red cristalina disolviéndose en el agua. La carbonatación es la combinación del calcio de los minerales con el anhídrido

carbónico que se encuentra en la atmósfera. La hidratación es la adición de agua a un mineral, las moléculas de agua se introducen en las redes cristalinas, presionando y combinándose con algunos de los componentes del mineral y debilitando la estabilidad del conjunto. La oxidación, es uno de los mecanismos más comunes de la meteorización química, éste fenómeno afecta principalmente al hierro, que es un componente esencial de anfíboles, y otros minerales comunes, cada átomo de hierro en estos minerales se encuentra en estado ferroso, o sea combinados con dos átomos de oxígeno. Al oxidarse incorpora otro átomo de oxígeno pasando al estado férrico, es evidente que de esta manera la estructura cristalina sufre una deformación y debilitamiento muy importante [16].

La meteorización biológica, la acción de los organismos vivos, tanto de animales como vegetales, suele provocar meteorización en las rocas comunes. Los efectos producidos son tanto de tipo físicos como químicos. Entre los primeros puede citarse el crecimiento de raíces de árboles y arbustos en grietas y fisuras, lo que produce expansión de las mismas y resquebrajamiento de las rocas [16].

Entre los efectos químicos figura en primer lugar las actividades metabólicas de las bacterias, alguna de las cuales son fuertemente oxidadas y otras reductoras. Las raíces de las plantas liberan anhídrido carbónico, en el suelo favoreciendo la carbonatación. Los organismos cavadores, tales como las lombrices airean el suelo, y los sedimentos favoreciendo la oxidación. Inversamente las raíces muertas se descomponen, consumiendo todo el oxígeno de los poros del suelo y provocando la reducción de los minerales que los rodean [16].

Los procesos de meteorización se desarrollan “in situ”, es decir, sin que la roca sea transportada del lugar que se encuentra. Estos procesos y su acción erosiva dan lugar a los sedimentos.

2.2 Sedimentos

Los sedimentos son partículas no consolidadas producto de la alteración que sufren las rocas y suelos debido a la acción de la meteorización física, química y biológica;

también por precipitación química de soluciones acuosas o por secreciones de organismos, éste a su vez, es transportado por el agua, el viento o los glaciares y depositado cuando disminuye la energía del fluido que lo transporta [3].

Los sedimentos tienden acumularse en lugares específicos llamados ambientes sedimentario.

2.3 Ambiente sedimentario

Un ambiente sedimentario es una parte de la superficie terrestre donde se acumulan los sedimentos y que se diferencia física, química y biológicamente de las zonas adyacentes. Cada ambiente sedimentario posee distintas condiciones físicas (precipitaciones, temperatura, medio de transporte, velocidad y sentido de las corrientes), químicas (composición de las aguas, composición de la roca parental) y biológicas (tipo de fauna, flora, interacciones organismos-sedimentos) [17].

Los procesos sedimentarios que actúan en éstos medios son de tres tipos fundamentales: físicos, químicos y biológicos. Dependiendo del medio unos u otros pueden tener mayor importancia, pero los tres tipos actúan siempre [18].

Los procesos físicos más importantes son las corrientes, que tienen dos orígenes: la fuerza de la gravedad, responsable, por ejemplo, del movimiento del agua en un Río o de las corrientes de turbidez, y la radiación solar que al calentar desigualmente la superficie terrestre provoca diferencia de temperaturas, y por lo tanto corrientes convectivas en la atmósfera (vientos) y en el agua (corrientes marinas y lacustres) [18].

Los procesos químicos dependen de factores tales como, salinidad, temperatura de las aguas, geoquímica de los sedimentos y pH. Éstos factores promueven la oxidación, disolución, hidrólisis, precipitación química, evaporitas, sedimentos ferruginosos entre otros en los ambientes sedimentarios [2]

Los procesos biológicos son los derivados de la actividad fisiológica de los animales y plantas que crecen en el medio y su interacción con los materiales del substrato [18].

Los ambientes sedimentarios no son todos idénticos (no hay dos zonas costeras o sistemas fluviales iguales) además sus límites no son exactos, sino que pasan gradualmente de unos a otros muchas veces, lo que complica la tarea de clasificarlos y definirlos [18].

2.4 Sistemas fluviales

Los sistemas fluviales están regidos por la gravedad, ya que la mayor parte de los movimientos de fluidos en sistemas naturales es el resultado de la acción de la gravedad produciendo un movimiento de flujo pendiente abajo [4].

Los principales factores que controlan la sedimentología fluvial son: tiempo, relieve, geología (litología-estructura), clima, vegetación, hidrografía (escorrentía y carga sedimentaria en la parte superior del sistema), red de drenaje, morfología de las pendientes, descarga de agua y sedimentos hacia las zonas medias e inferior del sistema fluvial, morfología del canal y del valle [18].

El relieve es un factor determinante en el tipo de carga transportada [18] ya que a mayor pendiente, hay mayor velocidad del agua, por lo tanto mayor energía de transporte asociado a menor cantidad de carga de fondo depositada, entonces si hay menor pendiente hay menor velocidad del agua, asociándolo a mayor cantidad de sedimentos de fondo producto de los procesos de sedimentación, floculación y cargas de fondo, [1]. La floculación es la formación de partículas gruesas (proceso de eliminación de cargas) por aglomeración de partículas más pequeñas que están en movimiento [19]. En la Figura 1 se puede observar un esquema del sistema fluvial [18].

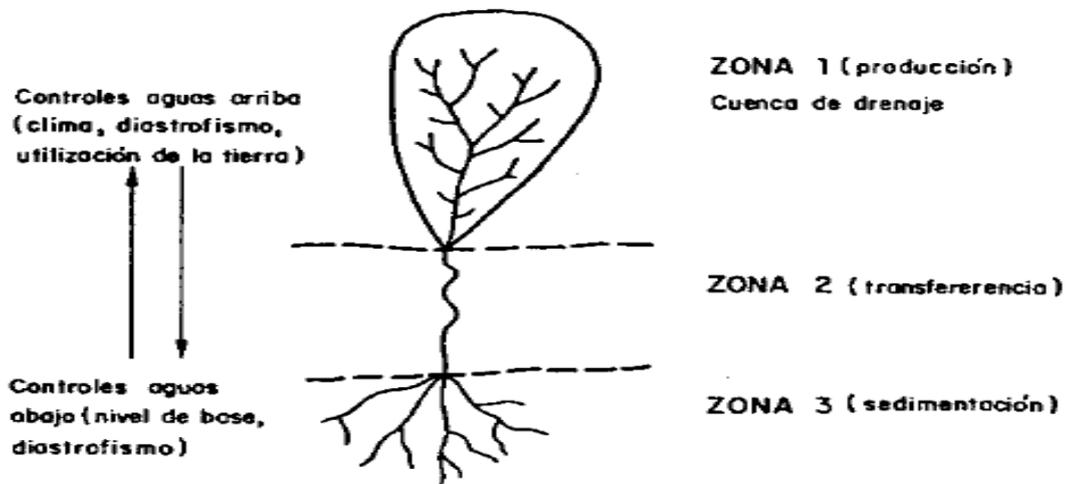


Figura 1: Esquema idealizado del sistema fluvial [18]

En los sistemas fluviales el transporte de los sedimentos ocurre como se describe a continuación:

2.5 Transporte de sedimentos

El transporte es el desplazamiento de fragmentos erosionados a otras zonas por medio de corrientes de agua, vientos y glaciares [3] [18]. Existen tres tipos principales de transporte, tomando la relación entre las variaciones de la pendiente, energía y la carga del sedimento que son: saltación, suspensión, y carga de fondo [20].

El transporte por saltación, la partícula es elevada en el fluido y vuelve a caer hasta un momento que cesa el movimiento debido a que la energía de transporte es baja [21].

Mientras que el transporte en suspensión, la partícula que se transporta es mantenida en el seno del fluido y es capaz de recorrer largas distancias, los canales encargados de transportar cargas en suspensión son estrechos y profundos presentando mayor sinuidad [18] [20].

Finalmente en el transporte por carga de fondo, la partícula se eleva en una pequeña fracción de su diámetro, la cual recorre menor distancia y los canales son

más estrechos y profundos; esta referido a la fracción de mayor tamaño de sedimento (arenas y gravas) [18] [20].

En la Figura 2 se puede observar los diferentes tipos de transporte de sedimentos [12]

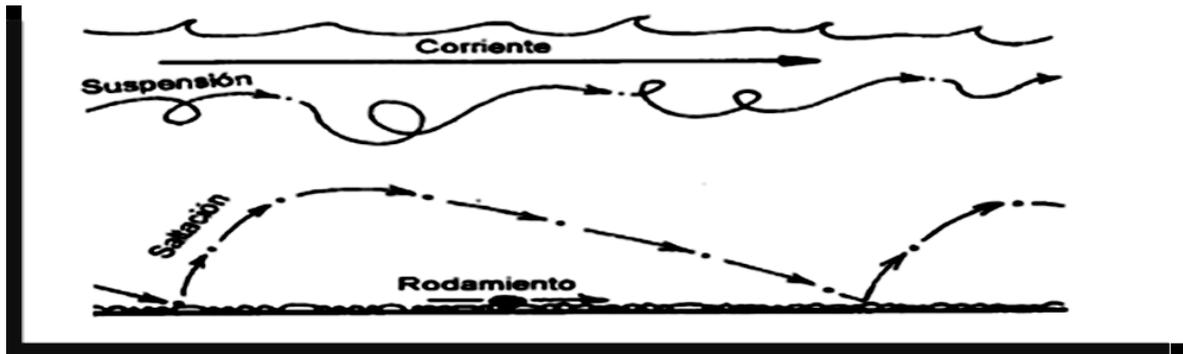


Figura 2: Transporte de sedimentos (saltación, suspensión y carga de fondo) [12]

Estos sedimentos que son transportados y acumulados pueden ser contaminados por diferentes factores. Principalmente se dan los siguientes tipos de contaminación.

2.6 Contaminación de los sistemas fluviales

Durante mucho tiempo el hombre ha ido arrojando sus residuos a los ríos y al mar, y al no percibir ninguna alteración, manifiesta, ha considerado infinita la capacidad de autodepuración de estos medios acuáticos. Sin embargo, con la llegada de los procesos industriales a gran escala, tanto la cantidad como la calidad de contaminantes se han multiplicado hasta límites intolerables [4]. Expertos europeos reunidos en Ginebra en 1961 acordaron la siguiente definición: “una corriente de agua se considera contaminada cuando la composición o el estado de sus aguas están directa o indirectamente modificadas por la actividad del hombre, hasta el punto de que se prestan menos fácilmente a todos los usos a los que podía servir en su estado natural o algunos de ellos” [22].

Dentro de la clasificación de contaminantes que se encuentran en el sistema fluvial, una de las más importantes es la contaminación química ya que a su vez engloba la

contaminación por actividades agropecuarias, domésticas e industriales. De igual manera se encuentra la contaminación térmica y biológica [22].

2.6.1 Contaminación química, suele clasificarse en compuestos orgánicos e inorgánicos disueltos o dispersos en el agua que provienen de descargas domésticas, agrícolas e industriales o de la erosión del suelo. Los principales contaminantes inorgánicos son: metales pesados, cloruros, sulfatos, nitratos y carbonatos y sulfuro de hidrógeno (ácido sulfhídrico). Entre los contaminantes orgánicos se encuentran: productos químicos industriales de origen natural como aceites, grasas, breas y tinturas; y productos químicos sintéticos como pinturas, herbicidas, insecticidas, entre otros. Los contaminantes orgánicos consumen el oxígeno disuelto en el agua y afectan a la vida acuática [22].

Muchos de los contaminantes ya descritos, están involucrados en los materiales generados o utilizados en las distintas actividades agropecuarias, domésticas e industriales.

Actividades agropecuarias: está referida al deterioro del agua por el uso de biocidas y fertilizantes, usados por el hombre para controlar las plagas, la maleza, aumentar la productividad vegetal y animal, suministrar nutrientes al suelo tales como sales nitrogenadas y fosfatadas, calcio, magnesio y azufre. Otro aspecto que adicionalmente contribuye a la contaminación del agua, es la cantidad de sedimentos arrastrados desde las parcelas agrícolas hasta los ríos y lagos; esto ocurre por la acción directa del viento o de las aguas de escorrentía o infiltrada, provenientes de las lluvias o de los procesos de irrigación artificial [22].

Actividades domésticas: referida a las aguas residuales provenientes de usos domésticos y urbanos asociados a la descarga de cloacas, desperdicios humanos, sales solubles, metales pesados, ácidos y surfactantes. Estos desechos, en estado sólido, en general, hacen referencia a los residuos que quedan procedentes de los hogares y que contienen materiales que no han sido separados o enviados para su reciclaje. Estos desechos son clasificados en 2 tipos principalmente; en primer lugar los desechos biodegradables y reciclables (productos derivados de la alimentación,

residuos verdes, papel, vidrio, botellas, latas, y algunos plásticos); en segundo lugar, los desechos domésticos peligrosos (medicamentos, desechos electrónicos, pinturas, productos químicos, bombillos, tubos fluorescentes, aerosoles, fertilizantes, plaguicidas y baterías [23].

Actividades industriales: este tipo de contaminación se refiere a la generada por el conjunto de actividades industriales (tratamiento de materia prima y generación de productos) que contaminan los sistemas fluviales, luego que los desechos de dichas actividades son conducidos a los cursos de agua. Este tipo de actividad resulta de gran relevancia e impacto ambiental, tanto por su diversidad como por sus consecuencias. Especial referencia se hará sobre algunos metales pesados generados, tales como: Manganeso, Cadmio, Níquel, Plomo, Cromo, Cobalto, Cobre, Zinc y Mercurio. Todos ellos son fuertemente tóxicos en diferentes proporciones según sea el caso [22].

2.6.2 Contaminación biológica, se refiere a los organismos patógenos (bacterias, hongos, nematodos, protozoarios) que producen enfermedades; también, es un problema de contaminación biológica el desarrollo de densas poblaciones de algas y otros vegetales en los diferentes cuerpos de agua, ya que afectan severamente la calidad de la misma e interfieren con los distintos usos que se pueden dar en el agua [22].

Otra forma útil para clasificar los contaminantes del agua, es considerar que sean o no biodegradables.

Entre los materiales degradables están los detergentes, celulosas, desechos cloacales y desechos de industrias de elaboración de alimentos, entre otros [22].

Los materiales no degradables son aquellos que no pueden ser descompuestos en unidades más pequeñas, o que pueden ser, pero muy lentamente, como sería el caso de latas de aluminio, plásticos, hidrocarburos clorinados y otros [22].

2.6.3 Contaminación térmica, algunas industrias utilizan agua para el enfriamiento de ciertas estructuras de la planta. Al eliminar el agua en los cursos naturales, alteran la temperatura normal del líquido afectando el metabolismo de las plantas y animales que constituyen la comunidad acuática. Sin embargo, las plantas generadoras de electricidad (termoeléctricas) son las que producen cambios drásticos de la temperatura del agua, lo que impide el normal desarrollo de la flora y fauna acuática [22].

El aumento de la temperatura del agua disminuye la concentración del oxígeno disuelto, lo cual, interfiere directamente en la respiración; pero al mismo tiempo aumenta la actividad bacteriana produciéndose el desequilibrio del ecosistema [22].

También hay que recordar que el hombre necesita agua en muchos aspectos. La alimentación, la recreación, la agricultura y la industria, se verían modificadas, si el agua tendría varios grados de temperatura por encima del valor normal promedio.

Éstos distintos contaminantes son un claro ejemplo de todos los vertidos tóxicos arrojados a los ríos desde hace muchos años, contaminándolos hasta el punto de perder la capacidad de autopurificación y haciéndolos peligrosos para la salud humana. El grado de contaminación de los ríos se ha incrementado año tras año, razón por la cual es necesario determinar el grado de contaminación que tienen los lixiviados provenientes de los sedimentos depositados en estos sistemas acuáticos mediante la prueba TCLP. Ésta prueba tiene la finalidad de tener una noción de que tan expuestas están las personas residenciadas adyacente al Río, de contaminarse con algún vertiente tóxico tal como los metales pesados descritos con anterioridad ya que sus vida podrían estar en riesgo.

2.7 Lixiviados

Un lixiviado es aquel líquido que se forma por la reacción, arrastre o filtrado de los materiales que constituyen los residuos y que contiene en forma disuelta o en suspensión, sustancias que pueden infiltrarse en los suelos o escurrirse fuera de los sitios en los que se depositan los residuos y que puede dar lugar a la contaminación

del suelo y de cuerpos de agua, provocando su deterioro y representando un riesgo potencial a la salud humana y de los demás organismos vivos [24].

2.7.1 Calidad de los lixiviados

La calidad química de un lixiviado varía en función de un número de factores que incluye la cantidad producida del lixiviado, el cual es afectado por algunas reacciones de descomposición, tipos de residuos (% agua contenida), precipitación del lugar de disposición, sistema de drenaje, entre otros. De igual manera la calidad de un lixiviado incluye la naturaleza de los materiales que lo conforma y la variedad de reacciones químicas y bioquímicas que pueden ocurrir [25].

La calidad del lixiviado se puede estimar a través de variables como la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO); tomando en cuenta además parámetros como pH, temperatura, concentración de sólidos disueltos totales (SDT) y en suspensión, dureza, concentración de fosfatos y nitratos, así como la concentración de metales pesados, entre otros. Algunos de estos parámetros son explicados a continuación [26].

Demanda bioquímica de oxígeno (DBO): Es la cantidad de oxígeno requerido por los microorganismos para estabilizar la materia orgánica biodegradable en 5 días, a una temperatura de 20°C [26].

Demanda química de oxígeno (DQO): Mide la cantidad de oxígeno equivalente a los agentes químicos, dicromato o permanganato de potasio, necesarios para la oxidación de la materia orgánica. Se mide en mg O₂/L [27].

pH: Es una medida de la concentración de protones de una solución acuosa. La mayoría de las aguas naturales tienen un pH entre 6 y 8. Es muy importante controlar este parámetro, pues si el lixiviado presenta un pH muy ácido o muy básico puede desencadenar problemas de corrosión, lo que supone un peligro potencial para el ambiente [27].

Temperatura: Este es un parámetro muy importante a tener en cuenta, ya que de este dependen los valores de la solubilidad de las sales y de los gases contenidos en los lixiviados [27].

Turbidez: Este parámetro es ocasionado por la presencia de partículas sólidas en suspensión o coloides, con un diámetro muy pequeño de aproximadamente 0,1µm, que impiden la transmisión de la luz tal y como lo haría a través del agua pura. La determinación de la turbidez del lixiviado, puede arrojar información sobre el grado de contaminación general, y no de los elementos contaminantes específicos presentes [27].

Carbono orgánico total (COT): Es un indicador de los compuestos orgánicos, fijos o volátiles, naturales o sintéticos, presentes en las aguas residuales y lixiviados. Para su determinación, el carbono orgánico se oxida a CO₂ en presencia de un catalizador, su medición puede ser realizado en un analizador infrarrojo [27].

Metales pesados: Estos se encuentran en concentraciones a nivel de traza. Los más importantes son el níquel (Ni), manganeso (Mn), plomo (Pb), zinc (Zn), cadmio (Cd), cromo (Cr), hierro (Fe) y mercurio (Hg). La presencia de cualquiera de ellos por encima de su nivel de toxicidad, interferirá con gran número de los usos del agua [26].

En los lixiviados se encuentran una serie de elementos que serán descritos en detalle a continuación, mencionando sus propiedades químicas, así como sus toxicidades. Antes de describirlas se conocerá de manera general como está definido un metal pesado.

Una de las definiciones que se encuentra acerca de *un metal pesado* es aquel elemento cuya densidad es igual o superior a 6g/cm³, cuando está presente en su forma elemental. Los metales pesados Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb y Zn tienden a acumularse en la fracción de menor tamaño de grano del sedimento y pasan a formar parte de los sedimentos de fondo mediante procesos de sedimentación y floculación, asociado a zonas de baja energía, las cuales son considerados

elementos potencialmente tóxicos; ya que, ocasionan graves perturbaciones a los ciclos biogeoquímicos. A continuación se estudiará la química de cada uno de éstos elementos y su peligrosidad para los individuos.

2.8 Propiedades químicas de los elementos y su peligrosidad

Cadmio: es un metal blanco azulado de aspecto atractivo con un número de oxidación +2 en todos sus compuestos simples. Tiene una aplicación creciente como recubrimiento protector para el hierro y acero. Se emplea en ciertas aleaciones, como las de bajo punto de fusión usada en los extintores automáticos de incendio [28].

El cuerpo humano no necesita cadmio en ninguna forma. El cadmio es dañino en dosis muy pequeñas. El envenenamiento por cadmio produce osteoporosis, cáncer de pulmón, cáncer de próstata, hipertensión, diversas cardiopatías y retraso en la habilidad verbal de los niños. El cadmio está presente en tuberías antiguas, aguas, pinturas (sobre todo de color rojo, amarillo y naranja) y en algunos plásticos. El cadmio puede ser adquirido por el uso de utensilios de plástico en la alimentación, por inhalar humo de tabaco y por ingerir agua contaminada [29].

Cromo: es un metal blanco, con un tinte azulado, posee un número de oxidación de +6 y +3, siendo éste último el más estable. Constituye aproximadamente un 0,02% en peso de la corteza terrestre, se presenta solamente en forma de un mineral importante que es la cromita $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Es muy resistente y tiene punto de fusión elevado, en virtud del cual resiste la erosión de los gases calientes de la pólvora producidos en los cañones. Fácilmente adquiere un estado pasivo, por recubrirse de una delgada película de óxido que lo protege contra posterior ataques químicos [30] [28].

Los efectos nocivos de los compuestos de cromo se observan en personas que trabajan o se residen en lugares que está presente el Cr^{VI} , afecta principalmente la piel y el aparato respiratorio, produciendo enfermedades como úlceras, dermatitis, ulceración del tabique nasal, necrosis renal y hasta cáncer pulmonar [31].

Cobre: es un metal rojo, resistente, tiene un número de oxidación +1 y +2, siendo éste último el más común. Tiene un punto de fusión moderadamente alto. Cuando es puro, es un excelente conductor del calor y de la electricidad, encontrando amplia aplicación como conductor eléctrico. El cobre no es abundante en la corteza terrestre, constituye el 0,001% a pesar de su uso común y muy extendido. Los minerales de cobre son de tipo muy variado, pero los más importantes son la *calcopirita* CuFeS_2 , *calcocita* Cu_2S y *cuprita* Cu_2O [30] [28].

No se ha descrito ningún caso de toxicidad crónica primaria por cobre. Cuando se ingiere sulfato de cobre en cantidades de orden de gramos produce náuseas, vómitos, diarrea, sudoración, posible fallo renal y en raras ocasiones se observan convulsiones, coma y la muerte. La inhalación de polvos, humos o sales de cobre puede causar congestión nasal y de la mucosa [31].

Cobalto: es un metal duro de color blanco azulado. El cobalto es un material magnético (ferromagnético). Es muy poco reactivo químicamente. Los números de oxidación más comunes del cobalto son +2 y +3, y el primero es el estado "normal" en compuestos de cobalto sencillos. El cobalto se presenta en la naturaleza en minerales como la *esmalina* CoAs_2 y *cobaltina* CoAsS , generalmente asociado con el níquel [28] [32].

Las vías de exposición del cobalto son por inhalación, piel, ojos, ingestión, produciendo síntomas como tos, dificultad por respirar, enrojecimiento, dolor abdominal y vómito. Algunas formas de polvo de cobalto pueden arder espontáneamente en contacto con el oxígeno, promoviendo la descomposición de varias sustancias orgánicas [31].

Níquel: es un metal plateado muy poco reactivo, de hecho el chapeado con níquel a veces se usa para proteger el hierro, el único número de oxidación común es el +2. Se emplea en la preparación de aleaciones, como la de cobre-níquel, usada en la acuñación de monedas. Sus principales minerales son la *niquelita* NiAs , *millerrita* NiS y *pentlandita* $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}$ [28] [32].

Los riesgos para el hombre derivados de la exposición a los compuestos de níquel pueden dividirse en tres categorías principales, la primera de ellas son alergias; la segunda rinitis, sinusitis y enfermedades respiratoria y por última cáncer en las cavidades nasales, de pulmón y de otros órganos [31].

Plomo: es un metal de color gris apagado, blando y espeso, con pequeña resistencia a la tracción. Forma una capa delgada superficial de óxido cuando se expone al aire. El agua dura forma un recubrimiento análogo sobre el plomo, que protege al agua de la contaminación de los compuestos solubles de plomo. El agua blanda disuelve cantidades apreciables de plomo que es venenoso. Por esta razón no conviene emplear tuberías de plomo para la conducción de agua potable. Los óxidos de plomo más importantes son: monóxido de plomo PbO , plomo rojo Pb_3O_4 y dióxido de plomo PbO_2 [28].

El plomo es tóxico si es incorporado durante varias semanas, en concentraciones entre 8 y 10 mg por litro (mg/l). El plomo puede llegar a los tejidos humanos a través de la cadena trófica. El metal se acumula principalmente en los riñones, el hígado, en el sistema nervioso y en el sistema reproductivo. En condiciones subtóxicas, interfiere con el funcionamiento de los glóbulos rojos de la sangre y a nivel tóxico los destruye. La principal fuente de contaminación con plomo es el uso de combustibles con antidetonante a base de plomo [22].

Zinc: es un metal moderadamente duro, de color blanco azulado. Es un elemento razonablemente abundante, que comprende un 0,013% en peso de la corteza terrestre. Es quebradizo a la temperatura ambiente, pero maleable y dúctil. Entre 100 y 150°C, y se vuelve de nuevo quebradizo por encima de 150°C. Es un metal químicamente activo. En el aire húmedo el zinc se oxida, recubriéndose de una película de carbonato básico de zinc, $Zn_2CO_3(OH)_2$, que lo protege de la corrosión. Existen muchos minerales de zinc, se encuentra la *cincita* ZnO , *willemita* Zn_2SiO_4 , *hemimorfita* o *calamina* $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ y *smithsonita* $ZnCO_3$, pero la mayor parte del zinc que se encuentra en el mundo se presenta en forma de sulfuro o esfalerita, mezclado con calcocita o galena [30] [28].

El zinc no se acumula en el organismo y los expertos indican una ingesta diaria de zinc mínima. Las sales de zinc son irritantes para el tracto gastrointestinal. Varias sales de zinc pueden entrar al organismo por inhalación, a través de la piel o por ingestión y producir intoxicación. El cloruro de zinc produce úlceras cutáneas [31].

Mercurio: es un elemento escaso, forma menos de un 0,00001% en peso de la corteza terrestre en la que se encuentra casi invariablemente como mercurio elemental o más frecuente como sulfuro HgS de color rojo. Por tener los enlaces metálicos más débiles conocidos, el mercurio es el único metal líquido a 20°C. El enlace débil también hace que la presión de vapor a temperatura ambiente sea muy alta. En virtud de su inactividad, fluidez, alta densidad y gran conductividad eléctrica, tiene muchas aplicaciones tales como termómetros, barómetros y muchos otros tipos de aparatos científicos [28].

El mercurio, en estado metálico no es tóxico, pero existen microorganismos que los transforman en metilmercurio que si es muy dañino. Proviene de industrias petroquímicas y de la fabricación de papel, plásticos y fungicidas, de fábricas de tintas y ciertas industrias electrónicas. Puede llegar al hombre por la vía de la cadena trófica, como no es metabolizado fácilmente, tienen efecto acumulativo [22].

Manganeso: es un metal brillante, duro pero frágil, con una notable tendencia a formar soluciones sólidas con otros metales, de aquí su valor como elemento para las aleaciones. Es un metal relativamente abundante que corresponde a un 0,1% aproximadamente de las rocas de la corteza terrestre, pero que se encuentra enormemente repartido. El mineral explotado más comúnmente es el dióxido de manganeso MnO₂ o pirolusita. El potencial normal del manganeso es bastante alto y por ello es un metal bastante reactivo. Se presenta en los estados de oxidación +2, +3, +4, +6 y +7. [28] [30].

El manganeso se absorbe principalmente por inhalación. El óxido y otros compuestos de manganeso utilizados o producidos como subproductos volátiles de proceso de refinado de metal son prácticamente insolubles en agua. Por este motivo, solo llegan al torrente sanguíneo las partículas suficientemente pequeñas

para alcanzar el alvéolo pulmonar. El manganeso también puede llegar al aparato digestivo a través de los alimentos o del agua contaminada. El exceso de metal se puede distribuir en otros tejidos como los riñones, el intestino delgado, glándulas endocrinas y los huesos [31].

Para determinar la concentración de los metales pesados que están presentes en los lixiviados generados a partir de los sedimentos provenientes en la Cuenca del Río Tuy se empleará la prueba TCLP.

2.9 Método y procedimiento para determinar la característica de toxicidad por lixiviación (prueba TCLP)

Este procedimiento consiste en determinar la movilidad en el sedimento de constituyentes tóxicos, sean éstos elementos o compuestos químicos, tanto de origen orgánico como inorgánico. Además simula el medio que se puede presentar sobre los residuos de ácidos orgánicos generados en un sitio de co-disposición sin impermeabilización de fondo [15].

Ésta prueba no será necesaria aplicarla en las siguientes situaciones:

- Si se demuestra, a través de un análisis total practicado al sedimento, la ausencia en él de los constituyentes tóxicos o habiéndose detectado la presencia de los mismos, sus concentraciones son tan bajas que nunca podrían superar los máximos permisibles establecidos por la normativa sobre residuos peligrosos [15].
- Si se demuestra, a través de un análisis practicado a cualquiera de las fracciones líquidas del sedimento, que los contenidos de uno o más de los constituyentes tóxicos son tan altos que podrían igualar o superar las concentraciones máximas permisibles establecidas en la normativa sobre residuos peligrosos. En este caso no se requiere de análisis adicionales y el sedimento será considerado peligroso [15].

En resumen para decidir sobre la realización del la prueba TCLP, se debe hacer un análisis del origen o fuente de generación del sedimento. Esto, con el fin de

identificar los eventuales constituyentes tóxicos que éste pudiera contener y, en el caso que no se disponga de antecedentes suficientes del grado de contaminación del lugar donde provino el sedimento descartar de antemano la presencia de algunos de los constituyentes. De no ser posible tal estimación, entonces se deberá recurrir a un análisis de laboratorio para determinar cualitativamente y, en caso que corresponda, un análisis cuantitativo del o los constituyentes tóxicos eventualmente en el sedimento. Para tal propósito se podrá utilizar técnicas tradicionales de laboratorio (cromatografía, absorción atómica, fluorescencia de rayos X, entre otros, según corresponda) [15].

La prueba TCLP se debe realizar sólo en caso que el análisis antes mencionado demuestre que el sedimento contiene alguno de los constituyentes tóxicos indicados en la normativa sobre residuos peligrosos, en cantidades tales que, si éstos difundieran totalmente al lixiviado o extracto de la prueba TCLP, este último podría igualar o superar alguno de los máximos permisibles establecidos en la misma normativa sobre residuos peligrosos [15].

Existe una comparación entre los datos arrojados mediante la aplicación de la prueba TCLP y el decreto ambiental, de esta manera se tendrá conocimiento si los metales pesados que se encuentra en los lixiviados de los sedimentos son perjudiciales para la salud de las personas y para el medio ambiente.

2.10 DECRETO 2635 Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos (Gaceta Oficial Extraordinaria No 5245 del 3 de agosto de 1998)

Este decreto establece mecanismos que orienten la gestión de los generadores de desechos peligrosos hacia la reducción de la generación, el fomento del reciclaje, reúso y aprovechamiento bajo la forma de materiales peligrosos recuperables y el tratamiento y disposición final, cumpliendo con las medidas de seguridad, para que no constituyan una amenaza a la salud ni al ambiente [6].

Esta investigación está basada en ciertos artículos tales como:

Artículo 3º- A los efectos de éste decreto se entiende por:

Análisis de riesgo: Identificación y evaluación sistemática de la probabilidad de ocurrencia de una situación adversa a la salud o al ambiente, como consecuencia de la exposición a un agente (material o desecho peligroso). El análisis de riesgo debe incluir:

- Identificación de los riesgos, identidad química, localización, cantidad, naturaleza de riesgo.
- Análisis de vulnerabilidad, zona vulnerable, población o asentamientos humanos, facilidades críticas, medio ambiente.
- Análisis de probabilidad de ocurrencia de una contingencia, severidad de las consecuencias.

Cantidad crítica: Cantidad de una sustancia peligrosa que si se libera accidentalmente amerita la activación de medidas especiales de seguridad y de saneamiento del área afectada.

Peligro: Fuente u origen de un riesgo a la salud o al ambiente; amenaza que puede causar un accidente con consecuencias a la salud o al ambiente.

Riesgo: Probabilidad de que ocurra un accidente con consecuencias adversas a la salud o al ambiente.

Artículo 5º- Se considera peligroso todo material o desecho que presenta características peligrosas, figure en el anexo B o contenga cualquiera de las sustancias del anexo C, indicadas con una X en concentraciones iguales o superiores a 50ppm o cualquiera de las otras sustancias del mismo anexo en concentraciones iguales o superiores a 1000ppm.

Anexo B: Desechos peligrosos y materiales peligrosos recuperables provenientes de actividades no específicas. (Seleccionado alguno de los desechos y materiales peligrosos en este anexo que tiene interés para esta investigación).

- Lodos de desechos del tratamiento biológico de aguas residuales que contengan cualquier sustancia tóxica al ambiente, en concentraciones mayores a los límites establecidos para lixiviados en el anexo D.
- Vertidos líquidos, residuos del proceso y fórmulas usadas para preservar la madera a base de compuestos clorofenólicos, creosota o preservativos a base de arsénico o cromo.
- Aceites, lubricantes gastados.
- Vertidos líquidos y lodos provenientes de la refinación del petróleo de los tanques de almacenamiento o de los procesos de tratamiento de los vertidos de los procesos de refinación primaria y secundaria.
- Lixiviados resultantes de la disposición de cualquiera de los desechos contenidos en esta lista.

ANEXO C. (Sustancias peligrosas)

En la Tabla 1 se pueden observar diferentes metales con su respectiva toxicidad [6].

Tabla 1: Sustancias peligrosas de interés [6]

Nº. CAS	Sustancia	Efecto	Cantidad crítica(Kg)
ND	Antimonio y sus compuestos orgánicos e inorgánicos	X	0,5
ND	Arsénico y sus compuestos orgánicos e inorgánicos	X	0,5
ND	Cadmio y sus compuestos	X	5
ND	Cobre, compuestos solubles (ácido y sales)	A	2500
ND	Cromo y sus compuestos	X	2500
ND	Plomo y sus compuestos (sales y óxidos)	A,B	5
ND	Mercurio y sus compuestos	X	0,5
ND	Níquel y sus compuestos (sales y óxidos)	A,B	5
ND	zinc y sus compuestos (sales, óxidos y polvo)	A,C,B	50

Donde:

A- tóxico en agua

B- tóxico por inhalación, ingestión o contacto

C- reactivo, inflamable

X- altamente tóxico o peligroso

ND- no determinado

Artículo 6º- A los efectos de este decreto, las características peligrosas de materiales recuperables y desechos, conforme a la definición de las Naciones Unidas para el transporte de mercancías de este tipo es:

- Sustancias que pueden por algún medio, después de su tratamiento o eliminación, dar origen a otras sustancia que también presenta características peligrosas o generar un producto de lixiviación que exceda las concentraciones máximas permisibles para lixiviados indicados en el anexo D, que forma parte integrante de este decreto y se publicará a continuación solo los elementos de interés.

Anexo D: Concentraciones máximas permisibles en lixiviado. En la Tabla 2 se pueden apreciar las concentraciones de diferentes metales [6].

Tabla 2: Concentraciones máximas permisibles en lixiviados en sustancias de interés [6]

Constituyente	Concentración Máxima permisible (mg/l)	Constituyente	Concentración Máxima permisible (mg/l)
Arsénico	5	Cadmio	1
Níquel	5	Mercurio	0,2
Plomo	5		

Artículo 7^o- Las condiciones peligrosas que pueden incrementar el riesgo del manejo de los materiales peligrosos recuperables y de los desechos peligrosos: si se trata de líquidos, persistencia del contaminante en medio acuático o terrestre, solubilidad, efectos conocidos sobre la biota y acumulación de la cadena trófica, efecto sobre suelos de cultivo, fuentes de agua superficiales y subterráneas, mecanismos de remoción existentes, eficiencia y limitantes.

Para la obtención de las concentraciones máximas permisibles en los lixiviados se analizará por métodos analíticos apropiados como se describen a continuación:

2.11 Métodos analíticos

Los métodos analíticos que se mencionarán en esta investigación son las siguientes:

Espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (AES-ICP).

Esta técnica se basa en la transformación de los componentes de las muestras en átomos o iones elementales sencillos, mediante el uso de atomizadores, una parte de estas especies se excitan a estados electrónicos superiores. La rápida relajación de las especies excitadas va acompañada de la producción de espectros de líneas ultravioletas y visibles que son útiles para el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos.

Entre las ventajas de la espectrometría de emisión de plasma se encuentran: menor interferencia entre elementos, buenos espectros de emisión para la mayoría de los elementos en unas mismas condiciones de excitación; en consecuencia, se puede registrar simultáneamente espectros para docenas de elementos. Otras de las ventajas de esta técnica es que son energéticas; es decir, permite la detección de bajas concentraciones de elementos que tienden a formar compuestos refractarios. Finalmente, los métodos con fuente de plasma tienen generalmente unos intervalos lineales de concentración que abarcan varias decenas de órdenes de magnitud.

El procedimiento consiste en introducir una muestra dentro de una antorcha que tiene la fuente de acoplamiento inductivo, mediante un flujo de argón de 0,3 a 1,5 L/min a través de un tubo central de cuarzo. Rodeando la parte superior de este sistema se encuentra una bobina de inducción, refrigerada con agua, que está alimentada por un generador de radiofrecuencia, capaz de producir una potencia de 0,5 a 2kW, produciendo que los iones y electrones interaccionen emitiendo una radiación desde el centro del plasma, la cual es utilizada para los análisis [33].

Espectrometría de absorción atómica, se basa en la absorción de una luz monocromática por una nube de átomos del metal que se va a analizar. La luz monocromática es producida por una fuente emisora fabricada con el mismo tipo de átomos del metal que se quiere determinar y que produce una fuente de radiación electromagnética de alta selectividad [33].

Los métodos más habituales de atomizar la muestra en espectrometría de absorción atómica son la atomización con una llama y atomización electrotérmica. En un atomizador de llama, la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante mezclado con el gas combustible, y se transporta a una llama donde se produce la atomización. Una serie compleja de procesos encadenados tiene lugar en la llama. Primero es la desolvatación, en el que se evapora el disolvente hasta producir un aerosol molecular sólido finamente dividido. Luego la disociación de la mayoría de estas moléculas produce un gas atómico. La mayoría de los átomos así formados se ionizan originando cationes y electrones. Indudablemente se producen también otras moléculas y átomos en la llama como resultado de las interacciones del gas combustible con el gas oxidante y con las distintas especies de la muestra [33].

Analizador de mercurio directo, el DMA-80, es un analizador directo de mercurio que emplea el principio de descomposición térmica, amalgamación y absorción atómica. En este equipo, las muestras son secadas y térmicamente descompuestas en un horno rico en oxígeno. El mercurio y otros productos de combustión son liberados de la muestra y transportados al catalizador donde se eliminan los interferentes de la matriz. En un horno a parte, una amalgama de oro atrapa selectivamente al mercurio destruyendo fuera los co-productos de la combustión. La amalgama se calienta y el mercurio se libera rápidamente [33].

El flujo del vapor de mercurio transportado por el gas a una celda dual situada a lo largo del paso óptico del espectrofotómetro, permite medirle cuantitativamente por Absorción Atómica a 253.65nm [33].

Debido a que un análisis no aporta información sobre la variabilidad de los resultados, los químicos someten varias porciones de una muestra a un procedimiento analítico completo. Los resultados arrojados son analizados mediante errores analíticos (errores sistemáticos y aleatorios) y algunos términos de importancia (promedio, precisión, exactitud) [33].

Entre los errores analíticos se encuentran los errores sistemáticos que a su vez se dividen en 3 tipos: 1) Los errores instrumentales, causado por el comportamiento no ideal de los instrumentos, las calibraciones deficientes o el uso en condiciones no apropiadas. 2) Los errores de método, que derivan del comportamiento químico o físico no ideal de los sistemas analíticos. 3) Los errores personales, que resultan del descuido, falta de atención o limitaciones personales del experimentador.

De igual manera entre los errores analíticos se encuentran los errores aleatorios, en todas las medidas existen este tipo de error, no pueden eliminarse totalmente y con frecuencia son la principal fuente de incertidumbre en una determinación.

A continuación se mencionarán ciertos términos de importancia para un mayor entendimiento en el análisis de resultados en esta investigación.

- Precisión, Indica la reproducibilidad de las medidas; en otras palabras, la cercanía entre resultados obtenidos exactamente de la misma manera.
- Exactitud, Es la cercanía del valor experimental obtenido, con el valor exacto de dicha medida.
- Promedio, Es la medida de tendencia central más cercana. Indica la cercanía de la medida al valor aceptado o verdadero.
- Desviación estándar, Es una medida de la precisión de una población de datos.
- Coeficiente de varianza, Es la división de la desviación estándar entre el promedio multiplicada por 100%. Proporciona una visión más clara de la calidad de los datos que la desviación estándar.

La precisión de ésta técnica se evalúa mediante la determinación de errores analíticos como desviación estándar, promedio, coeficiente de variación, intervalo de confianza entre otros. Mientras que, la exactitud se evalúa a través de la realización del método de la prueba TCLP en el laboratorio certificado de plantas acuáticas ubicado en Ciencia de la Tierra en la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

El valor del coeficiente de variación lo dará directamente los equipos ya mencionados anteriormente, tomando en cuenta todos los valores de la señal en función de la concentración.

La precisión se hallará con la siguiente ecuación: $x_1+x_2+x_3/x_T$

El coeficiente de varianza se calculará mediante la ecuación: $CV=\sigma/X * 100$

3 ANTECEDENTES

En ésta sección se presentan algunas investigaciones nacionales e internacionales relacionadas con la investigación de este trabajo y que a su vez proporcionan aportes valiosos para soporte y justificación del mismo.

Los estudios internacionales son:

Hans *et al* (1997) determinaron la movilidad de los metales pesados como una función del pH sin el uso de agentes complejantes para ajustar el pH. Por lo tanto, utilizó un sistema de extracción que consiste en un valorador junto con un electrodo de pH sumergido en una suspensión de material de la muestra, denominado aquí como el método pH_{const} . Las muestras fueron recolectadas a 2m de altura en la orilla del río Innerste cerca Salzgitterbad en Alemania, fueron secadas a 40°C ya tamizadas a una fracción <2mm. Se utilizó una solución tampón de ácido acético, la materia fue removida de la fase líquida mediante centrifugación y filtración. La concentración de metales pesados fue analizada por ICP-AES. El Pb tuvo movilidad, en profundidades de 7-54cm para un pH <4.8; para los intervalos de 0-7cm y 54-100cm de profundidad el Pb no tiene movilidad. Se observó un patrón similar de movilización para el Cu. El Cd y Zn se extrajo a pH <6. Mientras menor era el valor de pH mayor era la cantidad de metales pesados extraídos.

Xianget *al* (1999) investigaron la liberación de metales en sedimentos del Río Le An en China; la tercera mina de Cu más grande del mundo. Las concentraciones totales de metal en la muestra de sedimento fueron determinadas por digestión usando el método USPEPA 3050 por ICP. El orden de liberación de metales en las muestras de sedimentos es Zn > Cu > Cd ≈ Pb. La liberación de Zn y Cu disminuye gradualmente desde aproximadamente pH 2,5 y poca liberación se produce a pH alcalino. Pb y Cd tiene sólo una pequeña tendencia a liberar.

Joksič et al. (2005) compararon procedimientos de extracción individual y secuencial para evaluar la lixiviación de metales en sedimentos costeros dragados, incluyendo una prueba de lixiviación con (i) el agua de mar, siguiendo el método estándar alemán modificado, (ii) una sola extracción con ácido acético al 25%, según el método propuesto por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, y (iii) una extracción secuencial de tres pasos, siguiendo el original y los protocolos de modificación de las normas, medidas y programas Testing (antes Oficina comunitaria de referencia - BCR), se llevaron a cabo para evaluar la disponibilidad de Pb, Zn, Ni y Cu lixiviable de dragado sedimentos marinos. Una comparación de los resultados obtenidos por los diferentes protocolos indicó que la extracción individual con ácido acético es una técnica simplificada fiable y permite evaluaciones más rápidas de las áreas dragadas de las lagunas costeras en el Adriático Norte. Este procedimiento proporciona información sobre la proporción que podría ser biodisponible de metales [34].

Segura et al (2006) determinaron la distribución de las concentraciones de Cu, Zn, Pb y Cd en sedimentos del Río Mopocho en Chile, en las diferentes estaciones del año (otoño, invierno, primavera y verano). Fueron encontradas altas concentraciones de Cu en la parte norte del Río (cerca de una mina de Cu), las cuales disminuyeron Río abajo. La concentración total de Zn mostró un comportamiento irregular, con altos valores en la parte norte del Río y para el muestreo de invierno. El Pb mostró diferentes tendencias, incrementando las concentraciones aguas abajo, con los valores más altos obtenidos en verano. La concentración total de Cd presentó un ligero incremento aguas abajo del Río [35].

Cappuyns et al. (2008) determinaron la liberación del lixiviado dependiente del pH, en un pequeño río contaminado por actividades antrópicas en el centro Bélgica, llamado GroteBeek; éste fue dragado, la muestra se recolectó en su planicie. Utilizaron la técnica de pHstat, el cual consta de una titulación donde se usa una resina de intercambio iónico para remover productos de la reacción. Una fracción de 80g de material <2mm fue puesto en un enlarmeyer con 800ml de agua destilada agitándose por 30 minutos, luego se le añadió ácido acético hasta un punto de pH

(pH 2; 2,5M – pH 4; 1M y pH 6; 0,2M). La solución fue filtrada con un filtro de 0,45 μ m, e inmediatamente después la muestra fue acidificada con 1 gota de HNO₃ concentrado hasta tener un pH < 2. La muestra fue analizada mediante análisis multielemental con un espectrómetro de plasma inducido (ICP, HP 4500 series). Se obtuvo como resultado que el lixiviado de Cd, Zn, Cu, Ni, Mn, Fe se incrementó con el decrecimiento de pH; además una cantidad significativa de los elementos también fueron encontrados a pH alcalino; una posible explicación de este caso es la disolución de materia orgánica o la complejación de Cu, Ni y Zn disuelto.

Pierre et al. (2010) determinaron la distribución del cobre en los sedimentos de los depósitos fluviales tratados con un complejo de cobre trietanolamina algicida. El control de crecimiento de las algas en depósitos de agua con algicidas a base de cobre conduce a la elevada concentración de Cu en el sedimento y por lo tanto podría afectar a la calidad del agua a largo plazo. Para evaluar el potencial de la movilidad del sedimento asociado Cu, se realizó un estudio con muestras de tres depósitos de agua potable tratada con Cutrine ®, complejo de cobre trietanolaminaalgicida. El método de extracción secuencial mostró que Cu se acumula principalmente en la fracción residual (60%), mientras que las fracciones de cobre lixiviables (extraído con ácido acético 1 M) fue de <9% del Cu total. Los resultados indican que la mayor parte de los sedimentos de Cu se asocia con fases sólidas geoquímicamente estables y por lo tanto deben aliviar las preocupaciones acerca de la transferencia de Cu en la columna de agua [36].

Song et al. (2011) determinaron el comportamiento geoquímico y la distribución de contaminantes de metales pesados en los sedimentos de fondo de menor alcance del Río Changjiang. Se tomaron 83 muestras de sedimento recolectadas en el tramo inferior de éste Río. Los resultados muestran que el primer componente principal correspondiente al 52,23% de la varianza total, corresponde a los metales pesados, Co, Cr, Cu, Ni y Zn esto indica que la distribución de metales pesados es controlada por el transporte y la sedimentación de partículas finas. El segundo componente principal correspondiente al 24,81% de la varianza está dominado por Cd, Pb; éste resultado es producto principal de las actividades industriales y de transporte. El

tercer componente principal representa el 7,91% de la varianza y corresponde únicamente a Hg. EL estudio indicó que la combinación de métodos estadísticos geoquímicos y multivariable caracteriza claramente la geoquímica de metales pesados en los sedimentos de la cuenca baja del Río Changjiang y sugiere que las centrales eléctricas son la principal fuente de contaminación por metales [37].

Yang et al.(2012) evaluaron la contaminación por metales pesados en los sedimentos del estuario del Río Perla y plataforma adyacente ubicado en China, utilizaron concentraciones totales de los metales (Cr, Ni, Cu, Zn y Pb), para evaluar el estado de contaminación de metales pesados y de riesgo ecológico en los sedimentos de la estuario del Río Perla (PRE) y la plataforma adyacente. Los resultados indican que se obtuvieron concentraciones elevadas en los sitios de estuarios y las concentraciones más bajas en los sitios estanterías adyacentes, especialmente para Cu y Zn. Dentro de la PRE, la concentración de metales pesados en la costa occidental era en su mayoría superior a la media en la orilla. Los metales provenientes de fuentes antropogénicas; tales como: Cd, Pb, As, Cr, entre otros, se producían principalmente en la fracción lábil y pueden ser tomados por los organismos a medida que cambian los parámetros del medio ambiente. Una combinación de las concentraciones de metales totales, índice de contaminación por metales y análisis de extracción secuencial es necesaria para obtener la información completa sobre la línea de base, la descarga antropogénica y la biodisponibilidad de los metales pesados [38].

Los estudios Nacionales son:

Lugo (1982) determinó la distribución y abundancia de los elementos Fe, Co, Pb, Zn, As, Ni, Mn, Cd, Cu, Hg, Cr y C orgánico, en sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy, en dos épocas principales, una de sequía y otra de lluvia. La técnica de análisis de éstos elementos fue la espectrofotometría de absorción atómica, a excepción del As que se analizó por el método de generación de hidruros y el mercurio por el método de vapor frío; a su vez el carbono fue determinado por volumetría. Los resultados indican que la concentración de Pb, Zn, As, Cd, Cu, Hg,

Cr y C orgánico son atribuidos a las actividades domésticas, industriales y agropecuarias, que presentan mayor influencia en época de lluvia; adicionalmente los elementos Fe, Mn, Ni y Co son atribuidos principalmente a la litología de la zona; determinando a su vez, que la mayor concentración de sólidos suspendidos está presente en época de lluvia [7].

Guillen (1982) evaluó el grado de contaminación a través del estudio de Fe, Co, Pb, Zn, As, Ni, Mn, Cd, Cu, Hg, Cr y C orgánico, en sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, así como también la composición granulométrica, de puntos estratégicos, y la concentración de los elementos por fracción granulométrica en puntos estratégicos. Los resultados indican que los elementos Fe, Mn, Cr, Ni y Co provienen de la litología de la zona, mientras que los elementos Pb, Zn, As, Ni, Cd, Cu, Hg y C orgánico son atribuidos a fuentes agropecuaria, domésticas e industriales [8].

Ramírez (1984) realizó la determinación de la composición química promedio natural de las aguas de la cuenca del Río Tuy y su interacción con la litología drenada, así como el cálculo de la carga transportada por dicho Río para determinar el grado de alteración que existe, así mismo este autor investigó la forma de transporte de los elementos en la Cuenca del Río Tuy. Para ello se basó en los resultados obtenidos por los trabajos anteriores del Río Tuy, correspondientes a los del año 1980 y 1982. Los resultados obtenidos para Mn, Cu, Zn y Ni, indican que son transportados preferiblemente en los sólidos suspendidos y en forma adsorbida, debido a que están relacionados con los procesos de sedimentación. El grado de contaminación de la cuenca es alto porque las actividades industriales y agropecuarias equivalen a una mayor cantidad de habitantes en la zona [9]

Mogollón et al. (1989) determinaron la concentración de metales pesados Mn, Cu, Co, Cr, Pb, Zn y Cd en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, con el objetivo de establecer influencia tanto del medio natural como de las actividades humanas, en la abundancia y distribución de los mismos. En el período comprendido entre 1979-1986 fueron recolectadas 29 muestras, 13 de ellas en lugares

contaminados y 16 en sitios no contaminados. Se encontró que las mayores concentraciones de metales pesados estaban en el sur de la sub-cuenca, especialmente en aquellas zonas con mayor precipitación anual, lo cual era indicio de una mayor concentración de estos metales en las rocas metavolcánicas ultramáficas que en las rocas metasedimentarias. También se observó que las mayores concentraciones de Cr y Ni se asocian a las rocas ultramáficas. Los resultados obtenidos para los sedimentos recolectados en sitios contaminados mostraron que los elementos Pb, Zn se enriquecen hasta cuatro veces como resultado de las actividades humanas que tienen lugar en la cuenca [10].

Jaffé et al. (1995) estudiaron el efecto que tiene la contaminación del Río Tuy por metales pesados en *Tivelamactroides* (molusco bivalvo). Cierta cantidad de muestras de bivalvos se recolectaron en siete estaciones de muestreo ubicadas entre la ciudad de Machurucuto y la Bahía de Higuerote, que cubre aproximadamente 70 kilómetros de la costa venezolana. Las muestras fueron recolectadas tanto al este como al oeste de la desembocadura del Río Tuy. Los metales pesados determinados fueron Pb, Cu, Cr, Cd, Ni y Zn, los cuales no mostraron una variación significativa en las zonas estudiadas, a excepción del Cu y Ni. La concentración de los metales pesados no tienen gran influencia en la desembocadura del Río Tuy [11].

Acosta et al. (2002) estableció los niveles de metales pesados (Cu, Mn, Fe, Zn, Cd, Ni, Pb y Cr) en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela.; los sedimentos recolectados se trabajaron a base de 10 réplicas. Los resultados expresan que para Río Chico y Boca de Paparo presentan altas concentraciones de metales pesados debido a las influencias y descargas del Río Tuy, mientras que Playa Guirria no mostró contaminación ambiental [39].

Padrón (2005) analizó los lixiviados provenientes del relleno sanitario la bonanza; éstos fueron de dos tipos: los lixiviados madurados, proveniente de las celdas donde se almacenaron los desechos durante los primeros 20 años de funcionamiento del relleno, y los lixiviados nuevos, provenientes de las celdas donde se han

almacenado los desechos los últimos 20 años. La técnica utilizada es llamada evapo-incineración. Realizó una caracterización de dichos lixiviados determinando su contenido de algunos metales pesados como Cd, Cu, Mg, Ni, Pb y Zn, antes y después de ser sometidos a una evaporación a 100°C. El resultado indica que el residuo o lodo que queda luego de la evaporación se concentran los metales pesados, por lo que éste residuo es más contaminante que los lixiviados originales [26].

Arias (2007) determinó la concentración y distribución de los elementos Mn, Zn, Cd, Co, Pb, Cu, Ni y Cr en sedimentos del Río Guaire. Para ello fue realizado un muestreo en 4 puntos correspondientes a puente encantado, pichao, siquire y mopia que abarcan los últimos 50 Km del Río guaire, donde ya ha recibido y mezclado todas las aguas y mezclado todas las aguas residuales del área metropolitana. El sedimento recolectado fue tratado con extracciones secuenciales de HCL 1M y agua regia, analizados a través de la técnica de Espectrometría de Emisión Atómica inductivamente acoplado con plasma. Los resultados indican que el Pb, Cu y Zn extraídos preferencialmente con HCl 1M presentan concentraciones por encima del nivel promedio estimado para río no intervenidos, aportados principalmente por fuentes antrópicas; por otro lado los resultados de agua regia muestras las concentraciones más altas de Ni, Cr y Co relacionándolos a estructuras de arcillas y oxihidroxidos [40].

Henríquez (2011) llevó a cabo la caracterización geoquímica de metales pesados en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, los cuales fueron analizados en las distintas fracciones granulométricas del sedimento y al mismo tiempo se determinó la concentración de metales pesados en los puntos de muestreo establecidos en la fracción <230 mallas. Los resultados indicaron que aguas arriba del Río Tuy predominan las fracciones más gruesas del sedimento atribuida a la morfología de la pendiente la cual es abrupta, además de la alta energía del Río, mientras que aguas abajo de la cuenca predominan las fracciones de arena medias a finas del sedimento, atribuyéndolo a la poca energía del Río y a las menores

pendientes, lo que trae como consecuencia, que dominen procesos de floculación y sedimentación. De acuerdo con los resultados obtenidos se concluyó que los elementos están más asociados a la materia orgánica, arcillas y oxihidróxidos cristalinos. El autor señala que los Ríos Guaire y Caucagua, son afluentes de mayor alteración ambiental que desestabilizan y deterioran al Río Tuy [12].

Navarro (2011) realizó un estudio de los metales pesados asociados a los sólidos suspendidos del Río Tuy a través de la técnica de espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplada (EEA-ICP); a excepción del Hg, el cual fue determinado por el equipo DMA-80, en muestra total. Las zonas que presentaron mayor alteración ambiental en el Río Tuy están comprendidas entre Tácata y Boca de Paparo; resaltando sitios como Ocumare, Lagartijo, Araguita y Panaquire. Además, los afluentes como Quebrada Cúa, Quebrada Ocumarito, Quebrada Charallave, Río Súcuta, Río Guaire y Río Caucagua introducen una importante carga de metales pesados (de origen antrópico) al Río principal [13].

4 ZONA DE ESTUDIO

La cuenca del Río Tuy tiene un área aproximada de 6600 Km² y se encuentra ubicada en la región nor-central de Venezuela, abarcando la parte centro-oriental del Estado Aragua y la zona central del Estado Miranda. Su nacimiento se encuentra en la vertiente sur de la Serranía del Litoral a unos 2400 metros de altura, cerca del Pico Codazzi (2429 m.s.n.m), al norte de la Colonia Tovar, estado Aragua. Allí corre en dirección norte-sur; luego se desvía para tomar una dirección oeste-este hasta su desembocadura en Boca de Paparo, Miranda [41]. En la figura 3 se puede observar un mapa de la Cuenca del Río Tuy [42].

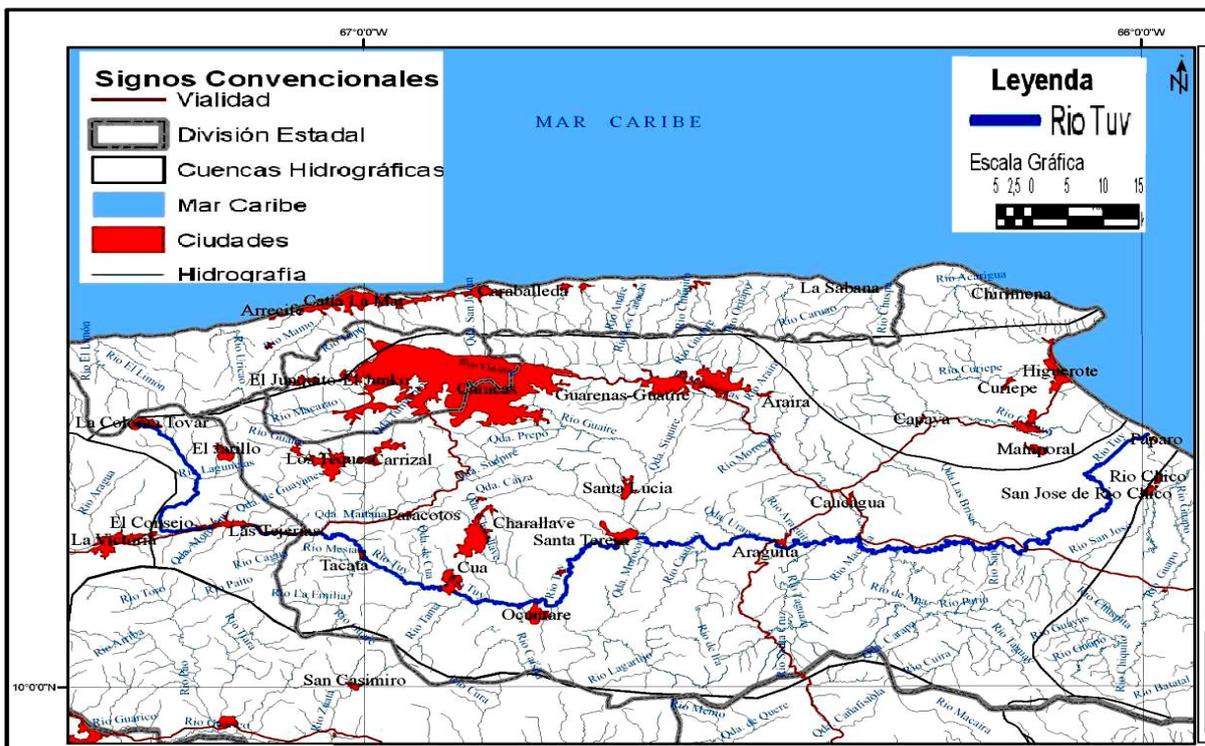


Figura 3: Cuenca del Río Tuy [42]

Entre los principales afluentes, que drenan hacia el Río Tuy, están los siguientes: Río Guare, Río Tarma, Río Ocumarito, Río Sucuta, Río Guaire, Río Taguacita, Río Taguaza, Río Caucaagua, Río Panaquirito, Quebrada Yaguapo, Quebrada Urba, Quebrada Sapo y el Río Cuirá, las cuales presentan una contribución importante

sobre la composición química del Río Tuy, que es la corriente principal de esta cuenca hidrográfica. [12]

Entre las localidades más importantes que presentan un gran desarrollo de actividades domésticas, agropecuarias e industrial, tenemos: Guayas, Tacata, Cua, Aeropuerto Metropolitano, Lagartijo, Santa Teresa del Tuy, Araguaita, Panaquire y Los Galpones.

Varios trabajos se han realizado en la búsqueda de información acerca de ésta zona de estudio que es la Cuenca del Río Tuy ya que la población que habita en las adyacencias del Río ha incrementado y a su vez ha aumentado los vertientes tóxicos añadidos a éste sistema acuático, afectando de una manera notoria tanto las vidas de éstas personas como al ambiente [12] [10] [8] [7].

5 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se presenta el procedimiento experimental que se llevó a cabo en la zona de estudio, el cual está constituido por dos segmentos: el primero es la selección de las muestras, específicamente las que tienen gran contaminación de actividades antrópicas y el segundo, consistió en el tratamiento químico empleando la prueba TCLP a los lixiviados de los sedimentos que se encuentra a lo largo de la Cuenca del Río Tuy. Los detalles de estos segmentos se explicarán como se muestra a continuación:

5.1 Selección de las muestras

La metodología presentada en esta investigación está estructurada en dos partes: la primera, basada en una modalidad documental en la cual se tomó en consideración investigaciones realizadas con anterioridad sobre el tema, y la segunda, corresponde a una investigación de diseño experimental donde se analizó muestras de sedimentos recolectadas en la Cuenca del Río Tuy para determinar la concentración de los metales pesados contenidos en los lixiviados.

En ésta investigación se hizo referencia al plan de muestreo y la recolección de muestras de sedimentos realizados por Henríquez (2011), el cual se basó en tomar 16 puntos de muestreo a lo largo de la Cuenca del Río Tuy y 15 puntos de muestreo referidos a sus principales afluentes, la recolección de las muestras de sedimentos de fondo fueron llevadas a cabo en los meses de julio, agosto y septiembre en el año 2011, tomadas en el centro de los cauces del río o cercano a éste. Los sedimentos fueron tamizados en campo en la fracción de 120 mallas, y recolectados en bolsas plásticas (2Kg), rotuladas y llevadas al laboratorio [12]. En la Tabla 3 y 4 se puede observar los puntos de muestreo y los afluentes de la Cuenca del Río Tuy [12]

Tabla 3: Puntos de muestreo en la Cuenca del Río Tuy [12]

Punto de muestreo	Ubicación	Coordenadas U.T.M	Distancia desde el pico codazzi (Km)	Efluentes
Colonia Tovar	Los Molinos	687341E 1150771N	2	Agropecuaria
Hda Buen Paso	San Francisco	694500E 1138000N	20,6	Agropecuaria y doméstica
Hda Torre Casa		693200E1138200N	26,7	Agropecuaria
Hda Santa Teresa	Sabaneta-Los Cerritos	692600E 1132900N	30,0	Agropecuaria y doméstica
El Consejo	Sabaneta	690668E1132710N	34,2	Doméstica y agropecuaria
Guayas	Curiepe-Las Tejerías	702800E 1134100N	39,9	Industrial principalmente
Boca de Cagua	Río Cagua	707639E1132550N	44,1	Doméstica y agropecuaria
Tacata	Tacatá-Piedras Azules	719300E 1128800N	59,0	Doméstica
Cúa	Cúa-Los Claveles	730500E 1123400N	70,2	Agropecuaria, doméstica e industrial
Aeropuerto Metropolitano	Aeropuerto Metropolitano	743900E 1121000N	85,7	Agropecuaria, doméstica e industrial
Lagartijo	Embalse Lagartijo	750000E 1129500N	102,7	Doméstica e industrial
Santa Teresa del Tuy	Santa Teresa del Tuy	756500E 1131800N	113,3	Doméstica e industrial
Araguita	Araguita	779500E 1131800N	144,1	Doméstica
Panaquire	Panaquire	802900E 1131600N	185,8	Agropecuaria y doméstica
Los Galpones	San Juan-Anzuelo-Hoyo	823300E 1140900N	228,0	Agropecuaria
Boca de Paparo		829000E 1150500N	262,2	Desembocadura

Tabla 4: Afluentes importantes de la Cuenca del Río Tuy [12].

Afluente	Coordenadas U.T.M	Ubicación	Distancia (Km) desde su origen
Qda Guayas	702822E 113300N	Las Tejerías	39,4
Río Guare	719300E 1128400N	Tacata	58,5
Quebrada Cúa	730900E 1127200N	Cúa	70,7
Río Tarma	734000E 1121100N	ViaCúa-Colonia Mendoza	75,8
Río Ocumarito	741800E 1119400N	Ocumare del Tuy	83,3
Quebrada Charallave	742700E 1122000N	Charallave	85,3
Río Sucuta	746700E 1120100N	Via Ocumare-Lagartijo	89,7
Río Guaire	757800E 1133500N	Mopía en Santa Teresa	116,7
Río Taguaza	782000E 1123900N	Las Delicias-La Pastora	151,3
Río Caucagua	789100E 1133200N	Mendoza	160,7
Río Cuira	793900E 1128600N	El Oro	170,5
Río Panaquire	803300E 1130300N	Panaquire	187,3
Quebrada Yaguapo	805700E 1128700N	Las Savilas	193,0
Quebrada Urba	807300E 1128600N	Hueco Oscuro	193,0
Quebrada Sapo	809500E 1130500N	Hueco Oscuro	197,4

Los puntos dentro del cauce del río que se hizo énfasis en ésta investigación para la realización de la prueba TCLP fueron aquellos de gran contaminación con un desarrollo de actividades domésticas, agropecuarias e industriales ya estudiados por Henríquez (2011), de no ser así ésta prueba no hubiese sido necesario aplicarla ya que tiene ciertas limitaciones descrita en la sección (2.9). Los puntos se observará en la tabla 5.

Tabla 5: Puntos dentro del cauce del Río Tuy

Punto de muestreo	Ubicación	Coordenadas U.T.M	Distancia desde el pico codazzi	Efluentes
Guayas	Curiepe-Las Tejerías	702800E 1134100N	39,9	Industrial principalmente
Santa Teresa del Tuy	Santa Teresa del Tuy	756500E 1131800N	113,3	Doméstica e industrial
Araguita	Araguita	779500E 1131800N	144,1	Doméstica
Panaquire	Panaquire	802900E 1131600N	185,8	Agropecuaria y doméstica
Los Galpones	San Juan-Anzuelo-Hoyo	823300E 1140900N	228,0	Agropecuaria

Los afluentes que se tomó en cuenta en ésta investigación son los que se observan en la tabla 6 ya que los ríos Súcuta, Tarma, Taguaza, QdaYaguapo, Urba, Río

Panaquirito y Qda Sapo, son los afluentes no intervenidos ambientalmente y mejoran la calidad del Río Tuy.

Tabla 6: Afluentes de la Cuenca del Río Tuy de interés para ésta investigación

Afluente	Coordenadas U.T.M	Ubicación	Distancia (Km) desde su origen
Quebrada Cúa	730900E 1127200N	Cúa	70,7
Río Ocumarito	741800E 1119400N	Ocumare del Tuy	83,3
Río Guaire	757800E 1133500N	Mopia en Santa Teresa	116,7
Río Caucagua	789100E 1133200N	Mendoza	160,7

Desde el punto de vista químico, los sedimentos estudiados por Henríquez (2011) en la determinación de la concentración de metales pesados fueron sometidos a un proceso de extracción ácida secuencial, empleando HCl (1M) en frío y HNO₃ concentrado en caliente, para posteriormente realizar la determinación de todos los elementos de interés mediante la técnica de Espectroscopia de Emisión Atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado, a excepción del Hg, la cual fue determinado por un equipo DMA-80. A través de estas técnicas el autor determinó las concentraciones que aparecen en la tabla 7.

En esta Tabla 7, se puede apreciar los resultados obtenidos por el autor en relación a las concentraciones de los metales a lo largo del Río Tuy [12]

Tabla 7: Comparación de concentraciones máximas permisibles con referencia [12]

Constituyentes en lixiviados	Máximos permisibles por el decreto 2635 (ppm)	Sector del Río Tuy correspondiente al análisis de metales según tesis de Henríquez	Concentraciones obtenidas por Henríquez (2011) (ppm)	Concentraciones obtenidas en tesis de Henríquez a la largo del Río Tuy promedio (ppm)
Cadmio (Cd)	1	Colonia Tovar-HdaSta. Teresa	2,6	1,1
		HdaSta. Teresa-Panaquire	1,6	
		Panaquire-Boca de Paparo	2,1	
Níquel (Ni)	5	Colonia Tovar-Consejo	18	55
		Consejo-Panaquire	35	
		Panaquire-Boca de Paparo	61	
Mercurio (Hg)	0,2	Quebrada Cúa, Ocumarito y Araguaita	0,2	0,2
Plomo (Pb)	5	Colonia Tovar-Consejo	13	27
		Consejo-Paparo	23	

Como puede apreciarse las concentraciones de los metales estudiados por Henríquez (2011) en los sedimentos superan las concentraciones máximas permisibles por el decreto 2635, lo que conllevará en ésta investigación a la aplicación de la prueba TCLP, por ser la técnica utilizada para determinar concentraciones de metales pesados en lixiviados y de ésta manera compararlas posteriormente con las concentraciones establecidas en el decreto antes mencionado.

En la realización de la prueba TCLP, planteada en esta investigación, se tomó en cuenta las muestras de sedimentos correspondiente a la fracción <230 mallas recolectada por Henríquez (2011) ya que tienen mayor superficie de contacto, específicamente las muestras que se encuentran en las tablas 5 y 6 ya que son las que desestabilizan y deterioran al Río Tuy.

5.2 Tratamiento químico de las muestras

Partiendo de las muestras recolectadas en el Río Tuy mencionada en la tabla 5 y 6, almacenadas en el laboratorio, se procedió a trabajar con los sedimentos <230

mallas, y se aplicó la prueba TCLP, el cual se dividió en diferentes etapas, son las que se mencionan a continuación:

- Determinación de la solución lixivante
- Preparación de la solución lixivante
- Obtención del extracto TCLP
- Tratamiento químico de las muestras

5.2.1 Determinación de la solución lixivante

Para la realización de la prueba TCLP, el primer paso que se llevó a cabo fue la selección de la solución lixivante adecuada, esto dependió netamente del pH que se encontró el sólido que se analizó. Para su determinación fue necesario someter a cada uno de los sedimentos de las diferentes zonas del Río Tuy a los siguientes pasos:

- Se pesó aproximadamente 5g del sedimento, y se transfirió a una fiola de diferentes tamaños.
- Se agregó 96,5ml de agua deionizada a la fiola, se cubrió con un vidrio de reloj y se agitó vigorosamente durante 5 minutos usando un agitador magnético.
- Se midió y se registró el pH.

De acuerdo con la literatura la prueba TCLP establece las condiciones que se describen a continuación.

- Si el pH es <5 , usar la solución lixivante N^o1, que consiste en: 5,7mL de CH_3COOH glacial 0,2M en 500ml de agua deionizada, añadir 64,3mL de NaOH 1N y diluir hasta 1 litro. La solución preparada correctamente debe tener un pH de $4,93 \pm 0,05$.
- Si el pH >5 , agregar 3,5mLHCl 1N, agitar suavemente, cubrir con un vidrio de reloj, calentar a 50°C manteniendo esta temperatura durante 10minutos, dejar enfriar la solución a temperatura ambiente y registrar el pH. Si el pH es <5 ,

usar la solución lixivante N°1; si el pH es >5 , usar la solución lixivante N°2 que consiste en la dilución de 5,7mL de CH_3COOH glacial con agua deionizada hasta 1 litro. La solución preparada correctamente debería tener un pH $2,88 \pm 0,05$.

Con ésta información se pudo obtener la solución lixivante adecuada. El procedimiento, de una manera esquemática, puede verse como se muestra en la figura 4

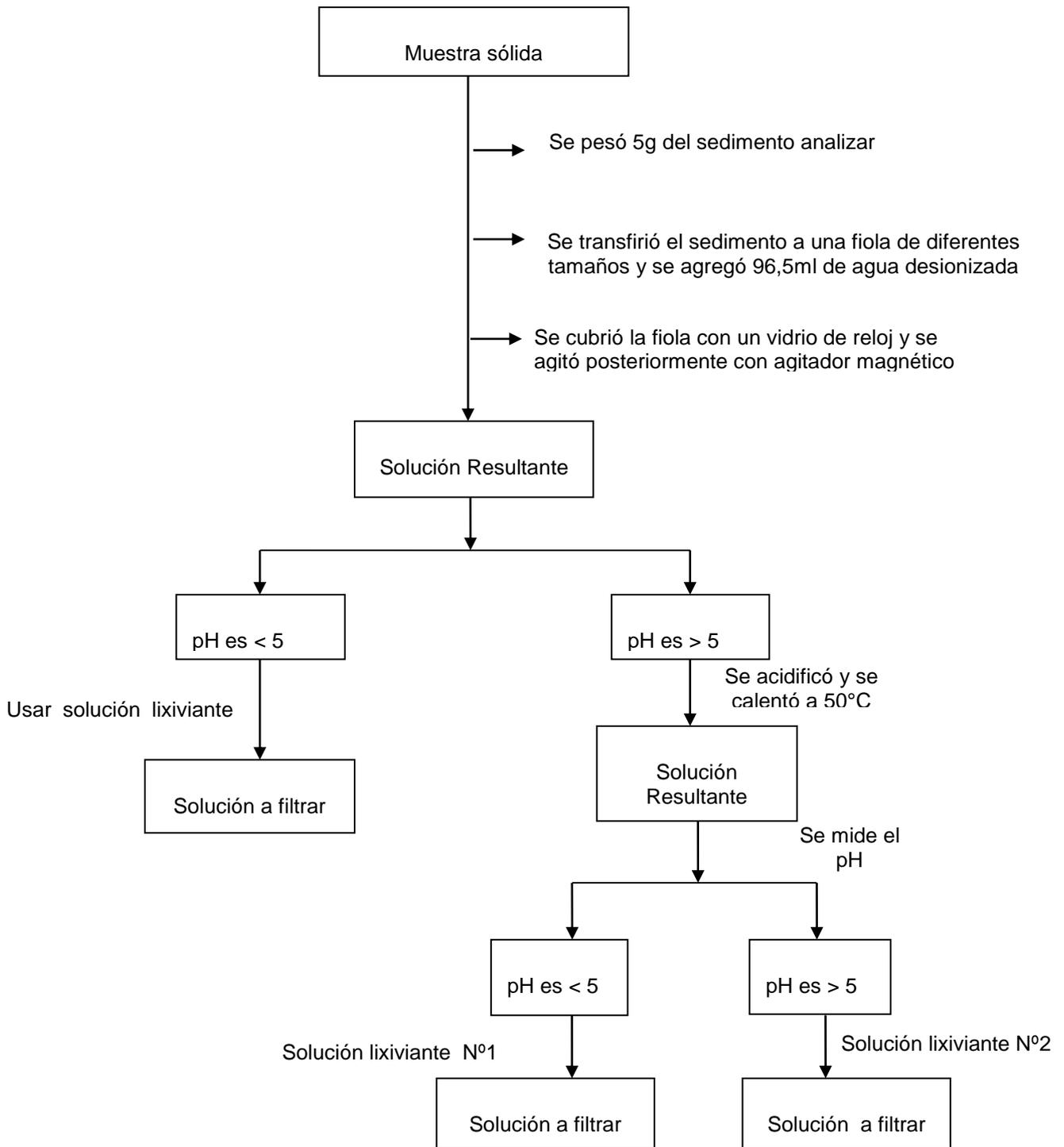


Figura 4: Determinación de la solución lixivante para la extracción de los metales en los sedimentos almacenados en el laboratorio.

5.2.2 Preparación de la solución lixivante

Luego de la determinación de la solución lixivante adecuada se procedió a su preparación, se usó la solución N°1 que consistió en añadir 5,7ml de ácido acético (CH_3COOH) a 500 ml de agua deionizada, posteriormente se añadió a ésta solución 69ml de NaOH 1M. La solución resultante se diluyó hasta 1L, finalmente ésta solución debe tener un pH entre 4,88-4,98.

5.2.3 Obtención del extracto TCLP

Una vez determinada y preparada la solución lixivante N°1, se procedió a mezclar 5g del sedimento con 100ml de dicha solución, (la cantidad empleada de solución lixivante es 20 veces el peso de la muestra del sólido analizado, aproximadamente por 18 horas agitando vigorosamente a 30 rpm.

Luego de la extracción, la solución resultante fue filtrada a través de un filtro wathman 40, con un tamaño efectivo de 0,8 micrones (μm); los cuales fueron lavados con ácido nítrico 1M, posteriormente se enjuagó los filtros tres veces en forma consecutiva con agua deionizada. La solución resultante se acidificó con ácido nítrico hasta tener un pH < 2. Esta última solución constituye el lixiviado de la prueba TCLP, los sólidos resultantes de la filtración fueron descartados. De manera esquemática a este procedimiento se muestra a continuación en la figura5

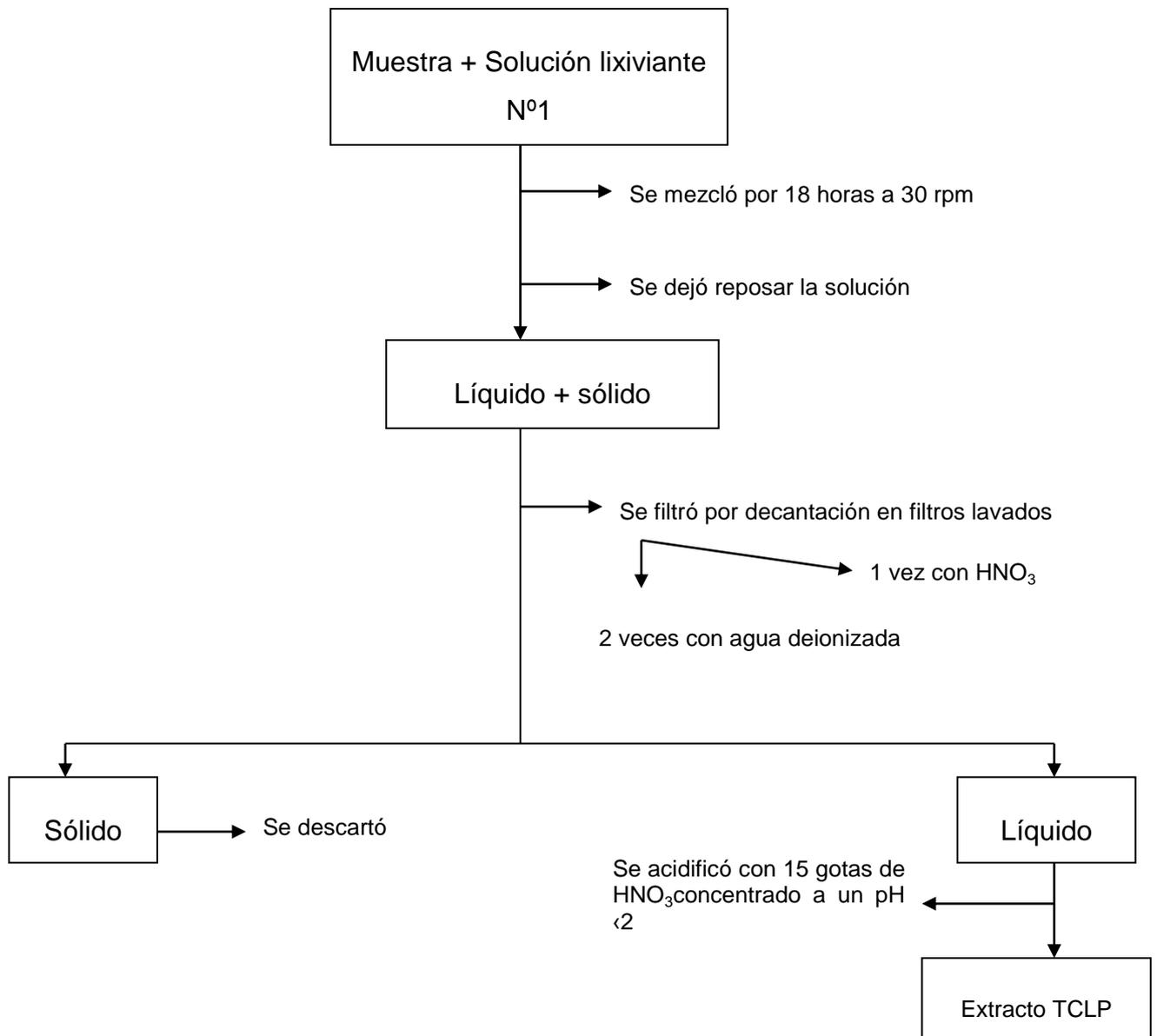


Figura 5: Obtención del extracto TCLP

Obtenido el extracto TCLP las muestras se mantuvieron refrigeradas a (4°C) hasta su análisis. El extracto TCLP se analizó de acuerdo a métodos analíticos ya nombrados.

5.2.4 Determinación de metales

En esta investigación, para lograr la determinación de los metales pesados Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, y Zn el extracto TCLP obtenido se analizó por espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (AES-ICP), esta técnica de análisis es importante ya que puede registrar simultáneamente espectros para docenas de elementos; es decir, permite hacer un análisis multielemental de muestras muy pequeñas. Mientras que los elementos Mn y Fe se analizaron por espectrometría de absorción atómica.

Una vez analizado el extracto TCLP, la concentración de los metales se obtuvieron mediante la representación gráfica de una curva de calibración para cada uno de los metales pesados, construida con patrones multielementales, preparados en el laboratorio a partir de soluciones madres de 1000ppm. De igual manera se preparó una solución blanco, ésta se utilizó antes de hacer cualquier medición de los elementos de interés en el equipo.

Para obtener la reproducibilidad del método de la prueba TCLP se tomaron dos muestras de sedimento de la Cuenca del río Tuy, Quebrada Cúa y Panaquire, se realizó triplicados para cada muestra y se halló el promedio, desviación estándar y coeficiente de varianza, de esta manera se pudo observar la precisión del método.

Finalmente el análisis de mercurio se realizó mediante la técnica de absorción atómica a través de un analizador de mercurio directo ya que este elemento posee una alta presión de vapor a temperatura ambiente.

El procedimiento general que se procedió en ésta investigación se puede observar en la figura 6.

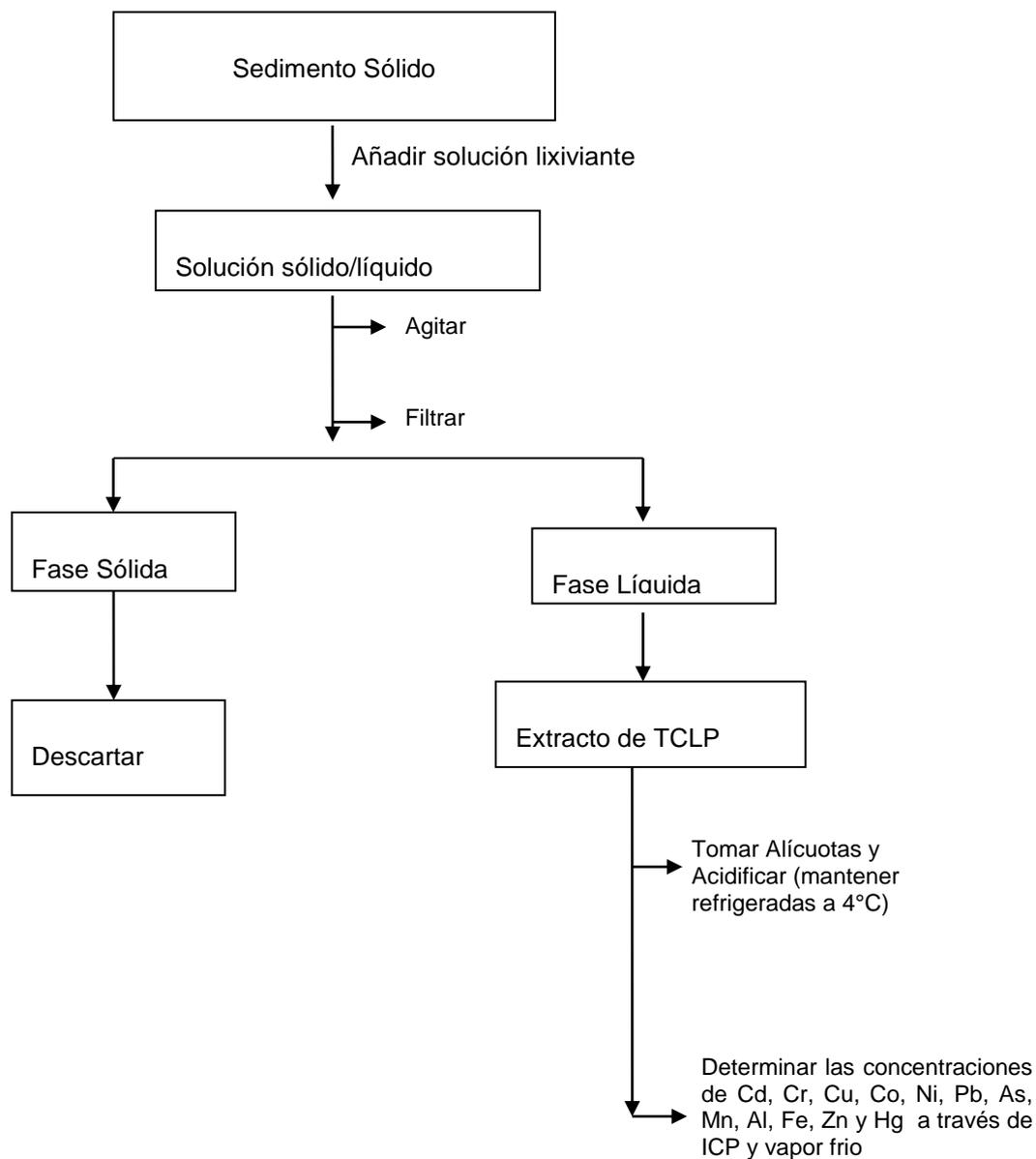


Figura 6: Esquema general del procedimiento para la determinación de los metales

6 RESULTADOS Y DISCUSIONES

En esta sección se presenta los resultados obtenidos en la realización de la metodología experimental, así como su discusión y análisis, tomando en cuenta ocho muestras en total de sedimentos <math> <62\mu\text{m}</math>, recolectadas en diferentes zonas de la Cuenca del río Tuy y que son mostradas en la tabla 5 y 6. Inicialmente son mostrados los resultados que conllevó a utilizar la solución lixivante adecuada en la prueba TCLP, lo que dependió netamente del valor de pH que arrojaron las muestras de sedimentos que se estaba tratando. Posteriormente, es mostrado los resultados obtenidos de la concentración de los metales pesados en los lixiviados, a través de la prueba TCLP; así como su comparación con las concentraciones permisibles establecidas por el decreto ambiental 2635. Finalmente se dará a conocer investigaciones que sustentan la realización de este trabajo.

6.1 Obtención de la solución lixivante adecuada en función del pH inicial obtenido en las muestras de sedimentos analizados

De acuerdo a la metodología experimental, en el tratamiento químico de las muestras plantea que, el primer paso de la prueba TCLP es la determinación de la solución lixivante adecuada, el cual depende netamente del valor de pH, su procedimiento se encuentra en la figura N°4. Los resultados de pH inicial de los sedimentos se muestran en la tabla 8.

Tabla 8: Resultados de los pH iniciales de los sedimentos de la Cuenca del río Tuy.

Zona	pH
Guayas	8,21
Sta Teresa del Tuy	8,35
Araguita	8,16
Panaquire	8,59
Los Galpones	8,26
Quebrada Cúa	7,73
Río Guaire	8,33
Río Caucagua	8,23

Una vez medido el pH de cada una de las soluciones que se obtuvo de los sedimentos correspondientes a las zonas estudiadas, se puede observar que el pH es mayor a 5, por lo tanto se procedió a continuar con lo planteado en la prueba TCLP; es decir, se le añadió el HCl y se aplicó calentamiento. Nuevamente se midió el pH, los resultados obtenidos de los pH se muestran en la tabla 9.

Tabla 9: Resultados de pH finales de los sedimentos de la Cuenca del río Tuy.

Zona	pH
Guayas	1,48
Sta Teresa del Tuy	4,05
Araguita	1,28
Panaquire	1,49
Los Galpones	1,27
Quebrada Cúa	2,03
Río Guaire	1,46
Río Caucagua	1,74

Se puede observar en la tabla 9 que el pH tiene valores menores a 5, por lo tanto de acuerdo a lo establecido en la prueba TCLP, se utilizó la solución lixivante N°1.

6.2 Determinación de la concentración de los metales pesados en los lixiviados provenientes de los sedimentos de la Cuenca del Río Tuy

Se aplicó el procedimiento correspondiente a la prueba TCLP con la finalidad de obtener el lixiviado de los sedimentos provenientes de la Cuenca del Río Tuy. Una vez obtenido el lixiviado se determinó las concentraciones de los metales pesados.

En la siguiente tabla, se puede observar que para los elementos Cd, Co, Cu, Pb, Zn y Hg sus concentraciones estuvieron por debajo del límite de cuantificación (Ver Apéndice); los únicos elementos que arrojaron valores apreciables de concentración fueron Cu, Ni, Fe y Mn. El Ni arrojó concentraciones por debajo del límite de cuantificación para determinadas zonas de la Cuenca del río Tuy; sin embargo, para las zonas río Caucagua, río Guaire, Araguita y Quebrada Cúa, arrojó valores

medibles por el equipo. Estos resultados se pueden observar en las tablas 10, 11, 12, 13.

Tabla 10: Concentración de metales pesados en los lixiviados de la Cuenca del río Tuy.

Zona de muestreo	Cd (ppm) ±0,001	Co (ppm) ±0,001	Cr (ppm) ±0,001	Cu (ppm) ±0,001	Ni (ppm) ±0,001
Río Caucagua	< 0,008	< 0,060	0,123	< 0,220	0,012
Guayas	< 0,008	< 0,060	0,119	< 0,220	<0,009
Los galpones	< 0,008	< 0,060	0,240	< 0,220	<0,009
Río Guaire	< 0,008	< 0,060	0,192	< 0,220	0,010
Sta teresa del Tuy	< 0,008	< 0,060	0,290	< 0,220	<0,009
Araguita	< 0,008	< 0,060	0,189	< 0,220	<0,009
Panaquire	< 0,008	< 0,060	0,240	< 0,220	<0,009
Panaquire 2	< 0,008	< 0,060	0,255	< 0,220	<0,009
Panaquire 3	< 0,008	< 0,060	0,260	< 0,220	<0,009
QdaCúa	< 0,008	< 0,060	0,573	< 0,220	0,026
QdaCúa 1	< 0,008	< 0,060	0,574	< 0,220	0,020
QdaCúa 2	< 0,008	< 0,060	0,569	< 0,220	0,019

< 0,008 = El valor del Cd se encuentra por debajo del límite de cuantificación obtenido (Ver Apéndice).

Tabla 11: Concentración de metales pesados en los lixiviados de la Cuenca del río Tuy (continuación).

Zona de muestreo	Pb (ppm) ±0,001	Zn (ppb) ±0,001
Río caucagua	< 0,190	<0,023
Guayas	< 0,190	<0,023
Los galpones	< 0,190	<0,023
Río Guaire	< 0,190	<0,023
Sta teresa del Tuy	< 0,190	<0,023
Araguita	< 0,190	<0,023
Panaquire	< 0,190	<0,023
Panaquire 2	< 0,190	<0,023
Panaquire 3	< 0,190	<0,023
QdaCúa	< 0,190	<0,023
QdaCúa 1	< 0,190	<0,023
QdaCúa 2	< 0,190	<0,023

< 0,190 = El Pb se encuentra por debajo del límite de cuantificación obtenido por el equipo (Ver Apéndice)

Tabla 12: Concentración de Mn y Fe en los lixiviados de la Cuenca del río Tuy

Zona	Fe(ppm)	Mn(ppm)
Río Caucagua	1,58	3,69
Guayas	1,44	2,61
Los Galpones	0,76	3,65
Río Guaire	0,36	2,61
Sta Teresa del Tuy	0,85	4,13
Araguita	1,00	2,48
Qda Cùa	5,25	2,73
Panaquire	0,60	4,33
Panaquire 2	0,62	4,52
Panaquire 3	0,66	4,78

Tabla 13: Concentración de mercurio en los lixiviados de la Cuenca del Río Tuy

Zona de muestreo	Hg (ppb)
Río Caucagua	<10
Guayas	<10
Los galpones	<10
Río Guaire	<10
Sta teresa del Tuy	<10
Araguita	<10
Panaquire	<10
Panaquire 2	<10
Panaquire 3	<10
Quebrada Cúa	<10
Quebrada Cúa 1	<10
Quebrada Cúa 2	<10

<10 = El Hg se encuentra por debajo del límite de cuantificación

Es importante destacar que la prueba TCLP se aplica para una muestra total de sedimento; sin embargo, para el caso de esta investigación se tomó la fracción de lodo <230 mallas ya que posee una mayor área superficial, y esto hace que los metales se encuentren acumulados en esta fracción del sedimento. Entonces, si la concentración de los metales pesados fue muy baja (tablas 10, 11, 12, 13) para la fracción del sedimento donde tienden acumularse estos metales, su concentración para una muestra total será mucho menor, ya que la fracción de lodo estaría mezclada con otros tipos de sedimentos tales como: grava, limo, arena, lo que disminuiría aún más las concentraciones de los metales.

6.3 Comparación de las concentraciones obtenidas del lixiviado a través de la prueba TCLP con las concentraciones máximas permisibles establecidas en el decreto 2635.

Las concentraciones de los metales pesados obtenidas del lixiviado arrojados en esta investigación se compararon con las concentraciones máximas permisibles del decreto ambiental 2635 para el control de la recuperación de materiales y desechos peligrosos, dando valores bajos de concentración para los lixiviados provenientes de los sedimentos analizados en comparación a las concentraciones establecidas por el decreto ambiental; es decir, no superaron los máximos permisibles.

Planteado esta situación es preciso destacar que si en algún momento se decide movilizar los sedimentos de la Cuenca del río Tuy de un lugar a otro; es decir, una operación de dragado se podría hacer de manera segura ya que al incidir cualquier agente atmosférico sobre los sedimentos, el lixiviado producido no contaminaría los sistemas acuáticos y naturales. Los resultados se pueden apreciar en la tabla 14.

Tabla 14: Comparación de concentraciones de los metales pesados a través de la prueba TCLP con el decreto 2635

Constituyentes en lixiviado	Máximos permisibles por el Decreto 2635 (ppm)	Sector del Río Tuy correspondiente al análisis de metales	Concentraciones obtenidas
Cadmio (Cd)	1	Todas las zonas analizadas	<0,008(ppm)±0,001
Níquel (Ni)	5	Zona de mayor concentración: Qda Cúa	0,022(ppm)±0,001
Mercurio (Hg)	0,2	Zona de mayor concentración: Río Guaire	< 10(ppb)
Plomo (Pb)	5	Todas las zonas analizadas	<0,190(ppm)±0,001

6.4 Reproducibilidad del procedimiento de la prueba TCLP

Para determinar la reproducibilidad de las mediciones se basó en la evaluación estadística de la dispersión de los resultados mediante la obtención del coeficiente de variación, variando sólo la manipulación de la muestra por parte del investigador.

Se puede observar en la tabla que se mostrará a continuación que sólo se pudo obtener la reproducibilidad del Cr, Ni, Fe y Mn, ya que los otros metales pesados investigados, sus concentraciones se encuentran por debajo del límite de cuantificación.

El coeficiente de varianza para el cromo, tanto para las muestras de Panaquire como para Quebrada Cúa obtuvo un valor bastante bajo, el cual entra en el intervalo aceptado teóricamente. Se considera que hasta el 5% del coeficiente de varianza es un valor aceptable, en este caso dieron valores de 3,7% y 0,4%, por lo tanto se dice que la técnica tiene una alta reproducibilidad para el Cr en dos zonas diferentes.

En el caso del Níquel solo se pudo obtener el coeficiente de varianza para la zona de Quebrada Cúa ya que para la zona de Panaquire los valores de concentración se encuentran por debajo de los límites de cuantificación.

El coeficiente de varianza para el Níquel obtuvo un valor un poco alto en comparación con el intervalo del valor teórico establecido en la literatura, su valor fue de 13,6%, este resultado puede ser ya que los valores obtenidos para la zona de Quebrada Cúa para este metal son bastante bajos, por el orden de 10^{-2} , a diferencia del Cr que el orden de los valores obtenidos están por 10^{-1} . Mientras más pequeño es el valor de una medición mayor será el error asociado,

Esto se puede justificar mediante la representación gráfica de una línea recta, ya que cuando se obtiene valores muy bajos que se encuentra en el extremo inferior de una recta, no se puede precisar su tendencia, por lo tanto se dice que el error es mayor. Otra manera que se puede justificar lo planteado anteriormente es que el promedio cuando tiende a cero (0), el coeficiente de varianza tiende a infinito (∞), esto se puede apreciar de una mejor manera planteando su definición, el cual viene dado por $CV = \sigma/X * 100$, si se divide un número pequeño entre otro pequeño dará un número grande.

Finalmente para los elementos Fe y Mn se obtuvo valores aceptados de coeficiente de varianza de acuerdo a la literatura, el Fe obtuvo 3,980% y el Mn 4,060%. Estos resultados indican que la prueba TCLP es un método reproducible ya que los valores de coeficiente de varianza de los elementos estudiados se encuentran por debajo de 5%. Estos resultados se pueden apreciar en la tabla 15.

Tabla 15: Reproducibilidad del procedimiento de la prueba TCLP

Zona de muestreo	Réplicas			
	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
Panaquire	0,242	-	0,60	4,33
Panaquire 2	0,255	-	0,62	4,52
Panaquire 3	0,260	-	0,66	4,78
X	0,252	-	0,626	4,543
δ	0,009	-	0,025	0,184
%CV	3,754	-	3,980	4,060
QdaCúa	0,573	0,026		
QdaCúa 1	0,574	0,020		
QdaCúa 2	0,569	0,019		
X	0,572	0,022		
δ	0,003	0,003		
%CV	0,483	13,589		

6.5 Comparación de resultados obtenidos con trabajos relacionados

Las concentraciones de los lixiviados obtenidos mediante la prueba TCLP se compararon con las concentraciones obtenidas por Pérez (2014). El método de la prueba TCLP como ya se mencionó anteriormente obtuvo en su mayoría valores de concentración por debajo del límite de cuantificación, mientras que para el método utilizado por Pérez (2014) [43] que fue el de extracción secuencial en el primer paso se obtuvo valores apreciables de concentración de los metales. Ambas investigaciones fueron trabajadas con las mismas muestras de sedimento de la Cuenca del río Tuy. A continuación en la tabla 16 se conocerán los resultados obtenidos por Pérez (2014)

Tabla 16: Resultados de concentración obtenidos por el método de extracción secuencial

Zona	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cr (ppm)
Araguita	3,39	3,02	0,023	0,027	0,118	0,022	0,011	0,098	0,005
Qda Cúa	3,15	3,34	0,061	0,062	0,082	0,076	0,007	1,337	0,005
Sta Teresa del Tuy	0,94	4,17	0,03	0,028	0,045	0,032	0,010	0	0,006
Río Guaire	1,36	3,66	0,025	0,048	0,131	0,036	0,027	0,141	0,006

Se puede observar que los elementos que poseen concentraciones más significativas para éste método son Mn y Fe, esto coincide con los resultados obtenidos por la prueba TCLP. Los metales Fe y Mn están asociados a fases constituyentes del sedimento (oxihidroxidos de hierro) y no a un aporte del tipo antrópicas, esto de acuerdo a los valores de factor de enriquecimiento (FE) e índice de geoacumulación determinados por Pérez (2014). A continuación se darán los detalles de las diferencias que se presentan entre un procedimiento con el otro.

Tabla 17: Comparación de valores obtenidos a través de la prueba TCLP con trabajos relacionados.

	Prueba TCLP	Extracción secuencial
REACTIVOS	Acido acético glacial e Hidróxido de sodio	Acido acético glacial
CONCENTRACIÓN	Acido acético (0,2M) Hidróxido de sodio (1M) (Buffer)	Acido acético (0,11M)
pH DEL SISTEMA	4,96	2,84
RELACIÓN REACTIVO- MASA	5g muestra/100ml	1g muestra/40ml
TIEMPO	18h de agitación de muestra con la solución	16h de agitación de muestra con acido acético

En la tabla 17 puede observarse que el método de la prueba TCLP se llevó a cabo con un pH de 4,96; mientras que en el método de extracción secuencial el pH fue más bajo, su valor es de 2,84; es decir, las condiciones son más ácido que en el método anterior. De acuerdo a esta observación, se puede decir que la variable más importante y quizás la razón de las diferencias de los valores de concentración es el pH.

La retención de metales pesados en sedimentos está determinada por dos procesos dominantes: (i) el metal se adsorbe a la matriz del sedimento como ión fácilmente intercambiable y (ii) el metal se adsorbe con una alta afinidad a sitios específicos en la matriz del sedimento [44]. El segundo proceso (adsorción específica) hace que el metal este fuertemente enlazado a la fase sólida del sedimento. Este tipo de reacción incluye la formación de complejos internos y externos, precipitación superficial e incorporación de iones del metal pesado en la estructura mineral del

sedimento [44]. Por otro lado, no todos los contaminantes adsorbidos pueden ser desorbidos, es decir la reacción no es totalmente reversible, esto comúnmente se refiere a los cambios de pH por ser un factor importante en la movilidad de los metales pesados ya que muchos sitios de adsorción en sedimentos son dependientes del pH.

Finalmente, en relación a lo planteado anteriormente, una disminución de pH favorece la desorción de los metales pesados que se encuentra adsorbidos a los sedimentos; es decir, mientras más bajo sea el pH, mayor concentración de metales pesados se obtendrá y a su vez estarán más biodisponible ya que las condiciones son más drásticas, por ser un medio ácido. En la aplicación de la prueba TCLP se utilizó la solución lixiviante N^o1, la cual tiene un pH de 4,96; es decir a estas condiciones resulta difícil extraer los metales del sedimento con respecto a lo reportado por Pérez (2014).

Hay investigaciones adicionales que sustentan el resultado obtenido de las concentraciones en los lixiviados generados por la prueba TCLP, uno de ellos es Cappuyns (2008) quien determinó la liberación del lixiviado dependiente del pH, en un pequeño río contaminado por actividades antrópicas en el centro Belgium, llamado GroteBeek; éste fue dragado y la muestra se recolectó en su planicie, utilizó la técnica de pHstat, donde el pH se mantiene constante a pesar de los cambios de temperatura, esta técnica consta de una titulación donde se usa una resina de intercambio iónico para remover productos de la reacción. La muestra para Cd, Cu, Mn, Pb, y Zn fue analizada mediante análisis multielemental con un espectrómetro de plasma inducido (ICP MS, HP 4500 series). Se obtuvo como resultado que el lixiviado de Cd, Zn, Cu, Ni, Mn, Fe se incrementó con el decrecimiento de pH; además una cantidad significativa de los elementos también fueron encontrados a pH alcalino; una posible explicación de este caso es la disolución de materia orgánica o la complejación de Cu, Ni y Zn disuelto.

De igual manera, Xiang (1999) investigó la liberación de metales en sedimentos del Río Le An en China; la tercera mina de Cu más grande del mundo. Las

concentraciones totales de los metales en la muestra de sedimento fueron determinadas por digestión usando el método USPEPA 3050 por ICP. El orden de liberación de metales en las muestras de sedimentos es $Zn > Cu > Cd \approx Pb$. La liberación de Zn y Cu disminuye gradualmente desde aproximadamente pH 2,5 y poca liberación se produce a pH alcalino. Pb y Cd tiene sólo una pequeña tendencia a liberar.

Finalmente, Hans (1997) determinó la movilidad de los metales pesados como una función del pH sin el uso de agentes complejantes para ajustar el pH. Por lo tanto, utilizó un sistema de extracción que consiste en un valorador junto con un electrodo de pH sumergido en una suspensión de material de la muestra, denominado aquí como el método pH_{const} . Las muestras fueron recolectadas a 2m de altura en la orilla del río Innerste cerca Salzgitterbad en Alemania. La concentración de metales pesados fue analizada por ICP-AES. El Pb tuvo movilidad, en profundidades de 7-54cm para un pH < 4.8 ; para los intervalos de 0-7cm y 54-100cm de profundidad el Pb no tiene movilidad. Se observó un patrón similar de movilización para el Cu. El Cd y Zn se extrajo a pH < 6 . Mientras menor era el valor de pH mayor era la concentración de metales pesados extraídos.

7 CONCLUSIONES

- La concentración de los metales pesados (Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Mn, Fe, Hg y Zn) en los lixiviados provenientes de los sedimentos analizados, en su mayoría presentaron valores de concentración por debajo del límite de cuantificación.
- La concentración de los metales pesados que se hallaron en esta investigación fueron provenientes de los sedimentos de la fracción de lodo; es decir, donde tienden acumularse los metales, arrojando valores muy bajos; entonces, para la muestra total, como lo indica la prueba TCLP, la concentración de los metales será mucho menor, ya que la fracción de lodo está mezclada con otros tipos de sedimentos como: grava y arena, lo que disminuiría aún más las concentraciones de los metales.
- Las concentraciones de los metales pesados (Cd, Ni, Hg y Pb) en los lixiviados de los sedimentos analizados no superaron las concentraciones máximas permisibles establecidas en el Decreto Ambiental 2635.
- La movilización de los sedimentos de la Cuenca del río Tuy no generaría contaminación por metales pesados en los sistemas acuáticos bajo las condiciones de pH establecidas en la prueba TCLP.
- Una disminución de pH favorece la desorción de los metales pesados que se encuentran adsorbidos a los sedimentos; es decir, mientras más bajo sea el pH, se obtendrá mayor concentración de los metales según Pérez(2014), Cappuyns(2008), Xiang(1999) y Hans(1997) y a su vez estarán más biodisponibles, lo que ocasionaría daños al sistema acuático.

- Los lixiviados proveniente de los sedimentos de la Cuenca del río Tuy tienen concentraciones por debajo del límite de cuantificación para los metales (Cd, Co, Cu, Pb, Zn) y una concentración no apreciable de los elementos Cr y Ni.

8 RECOMENDACIONES

- Determinar la concentración de compuestos orgánicos (específicamente compuestos poliaromáticos) en los lixiviados generados por la prueba TCLP a partir de los sedimentos de la Cuenca del río Tuy.
- En el momento de realizar un dragado de los sedimentos de la Cuenca del río Tuy es necesario evaluar los parámetros fisicoquímicos del sistema natural donde van a ser depositados dichos sedimentos.

9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gibbs, R. (1970). Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*. 170 (3962). 1088-1090, 1970p.
- [2] Mendez, J. (2006). *Petrología*. Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 363p.
- [3] Boggs, S. (1995). *Principles of sedimentology and stratigraphy*. Segunda edición. Prentice Hall. New Jersey. 774p.
- [4] *Atlas de Ecología* (1995). Cultural de Ediciones. Barcelona. 92-98p.
- [5] Alagarsamy, R. (2006). Distribution and seasonal variation of trace metals in surface sediments of the Mandovi estuary, west coast of India. *Science*. 67 (1). 333-339p.
- [6] Gaceta Oficial Extraordinaria N°5245. 3 de Agosto 1998. Decreto 2635. Normas para el control de la recuperación de metales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos.
- [7] Lugo, L. (1982). Estudio Geoquímico de los sólidos suspendidos transportados por el Río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Caracas. 1-4p.
- [8] Guillen, R. (1982). Análisis químico de los elementos: Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, As y Hg en los sedimentos del Río Tuy. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. Escuela de Química. Facultad de Ciencias.

Caracas.

- [9] Ramirez, A. (1984). Hidrogeoquímica de la Cuenca del Río Tuy Trabajo de ascenso. Instituto de Geoquímica. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 81 p.
- [10] Mogollón, J. (1989). Estudio de los metales pesados en los sedimentos de la Cuenca del Río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Caracas.1-4p.
- [11] Jaffe, E et al. (1995). Pollution effects of the Tuy River on the Central Venezuelan Coast: Antropogenic Organic Compounds and Heavy in Tivela mactroidea.
- [12] Henríquez, R. (2011). Caracterización Geoquímica de metales pesados en los sedimentos de fondo de la Cuenca del Río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Caracas.1-97p.
- [13] Navarro, J. (2011). Estudio Geoquímico de metales pesados en los sólidos suspendidos de la Cuenca del Río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Caracas.3p.
- [14] Kiely, G. (1999). Ingeniería ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión.editorial Mc Graw Hill. (3).
- [15] USEPA.(1991). Toxicity characteristic leaching procedures. code of federal regulation. 40 cfr part 261. appendix II. Method 1311.

- [16] Iriondo, M. (2007). Introducción a la Geología. Tercera Edición. Editorial Brujas. Argentina. 73-77p.
- [17] Selley, R. (1976). An introduction to sedimentology. Academic Press. New York.
- [18] Arche, A. (1992). Sedimentología. Raycar S.A. España. 15-18p.
- [19] Costa, J. (2005). Diccionario de Química Física. Díaz de Santos. España. 912p.
- [20] Nichols, G. (2009). Sedimentology and stratigraphy. Wiley-Blackwell. Oxford. 321p.
- [21] Meléndez, B.; Fuster, J. (2003). Geología. Paraninfo S.A. España. 893p.
- [22] Universidad Experimental Libertador. (1990). Química Ambiental. Autor propio.
- [23] Raudel, R. (2002). El agua en el medio ambiente: muestreo y análisis. Primera Edición. Editorial Plza y Valdez. México. 51p.
- [24] Nom 083 semanat, (2003). Características de los residuos peligrosos y su toxicidad al ambiente.
- [25] Salazar, L. et al. (2009). Tratamiento de lixiviados, casos prácticos en diferentes temperaturas. II Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos. Universidad del Norte. Colombia. 1-15p.

- [26] Padrón, L. (2005). Análisis de lixiviados provenientes del relleno sanitario la Bonanza. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Caracas. 10-14p.
- [27] Rigola, M. (1999). Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuo. Ediciones Alfaomega. México. Distrito Federal. 51p.
- [28] Pauling, Linus. (1964). Química General. Aguilar. España. 501-516p.
- [29] Díaz, A et al. (1995). Measurement of placental levels of arsenic, cadmium and lead as biomarkers of exposure to mixtures. 50. 139-149p.
- [30] Hutchinson, E. (1968). Química los elementos y sus reacciones. Segunda edición. Reverte. Mexico. 724-763p.
- [31] Stellman, J et al. (2001). Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Chantal dufresne. España. 633-650p.
- [32] Rayner, C. (2000). Analisis descriptivo de los elementos. Pearson. México. 483, 505, 510p.
- [33] Skoog, D et al. (2001). Principio de análisis instrumental. Quinta Edición. Macgraw-Hill. España. 245-248p.
- [34] Joksic, A et al. (2005). Comparison of single and sequential extraction procedures for assessing metal leaching from dredged coastal sediments. 162 (4). 265-283p.

- [35] Segura, et al. (2006). Distribution of copper, zinc, lead and cadmium concentrations in stream sediments from the Mopochco River in Santiago de Chile. *Journal of Geochemical Exploration*. 91. 71-80p.
- [36] Pierre, A et al. (2010). Distribution of copper in sediments from fluvial reservoirs treated with copper triethanolamine complex algicide. *Water Air y soil pollution*. 211 (4). 35-48p.
- [37] Song, Y et al (2011). Geochemical behavior assessment and apportionment of heavy metal contaminant in the bottom sediments of lower reach of Changjiang River. *Catena*. 85 (1). 73-81p.
- [38] Yang, Y et al. (2012). Comprehensive assessment of heavy metal contamination in sediment of the Pearl River Estuary and adjacent shelf. *Marine Pollution Bulletin*. 64 (9). 1947-1955p.
- [39] Acosta, V et al. (2002). Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela. *interciencias*. 27. 686--690p.
- [40] Arias, J. (2007). Concentración y distribución de metales pesados en sedimentos del Río Guaire. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Caracas. 24p.
- [41] Picard, X. (1968). Geología de la Cuenca de Santa Lucía. *Boletín de geología* N° 19. Ocumare del Tuy. Caracas. 296p.
- [42] Hernandez, N. (2011). Estudio Geoquímico de los sólidos disueltos de la Cuenca del Río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de

Venezuela. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Caracas.1-4p.

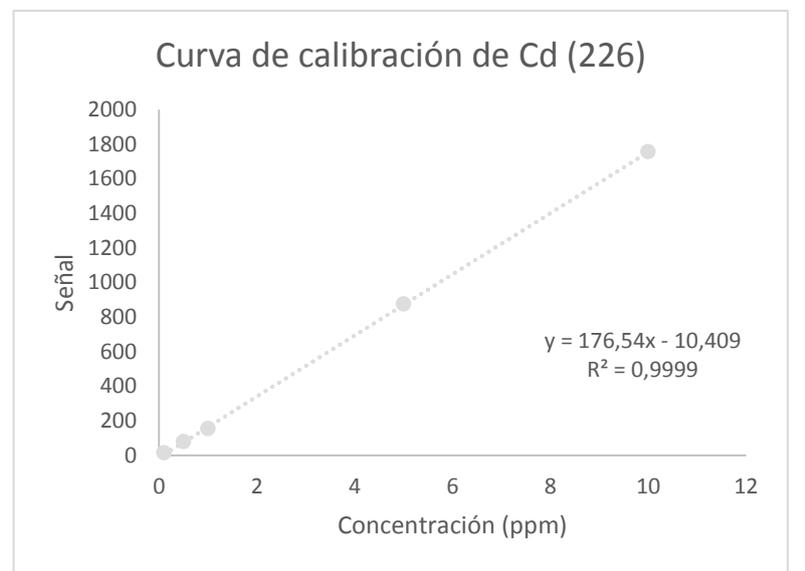
- [43] Pérez,M. (2014). Distribución de los metales pesados (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb) asociados a la fracción de lodo de los sedimentos de fondo de la Cuenca del río Tu, empleando extracción secuencial. Trabajo Especial de Grado en la UCV.49-58.
- [44] Seuntjens, P.et al (2001). Aging effects on Cadmium transport in undisturbed contaminated sandy soil columns. J. Environ. 30: 1040-1050p.
- [45] Tchbanoglous, G et al. (2004). Wastewater engineering: treatment and reuse. Mc GrawHill.
- [46] García, L. (2004). Fracciones Geoquímicas de Cd, Cu y Pb en sedimentos costeros superficiales de zonas ostícolas del estado de Sonora. Revista Internacional de contaminación ambiental. México.20.160-161p.
- [47] Cappuyns, V. (2008). The Application of pHstat leaching tests to assess the Ph-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials.Journal of hazardous materials.158.185-195p.
- [48] Xiang, R. (1999). Mobilization of heavy metals from Le An River sediment. The science of the total environment.227.101-108p.
- [49] Hans, G. (1997). Mobility of heavy metals as a function of Ph of samples from an overbank sediment profile contaminated by mining activities. Journal of geochemical exploration.58.185-194p.

10 APENDICE

Obtención del valor del límite de cuantificación mediante la representación gráfica de la señal en función de la concentración de cada elemento analizado en esta investigación.

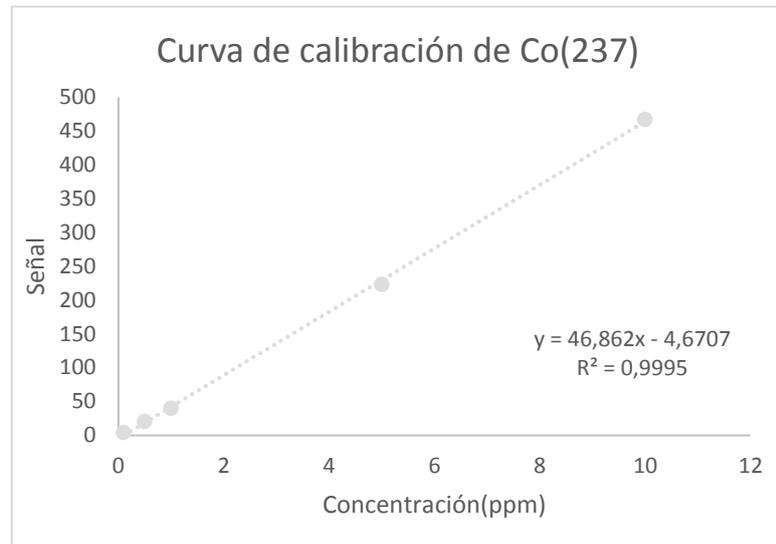
Cd(226)

[](ppm)	Señal
0,1	14,991
0,5	79,106
1	155,15
5	874,34
10	1754,9
δ	0,1363
K'	10
k	3
m	173,5016
LD	$k\delta/m$
LD	0,002356751
LC	0,007855835



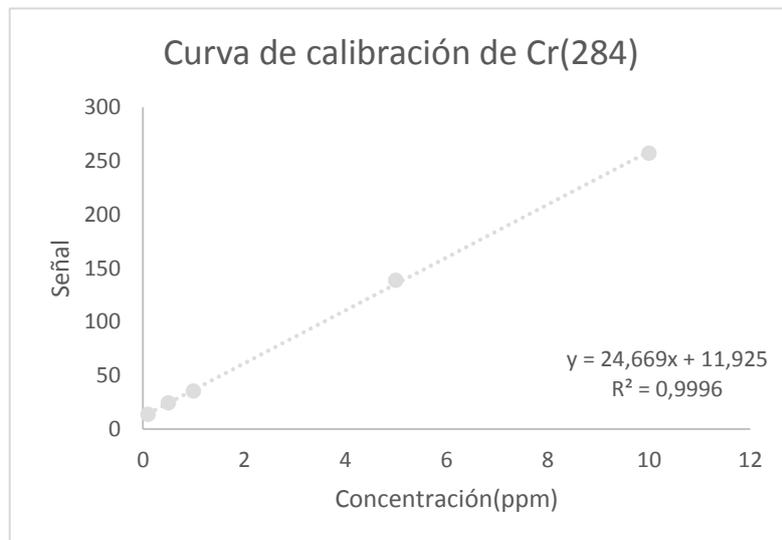
Co(237)

[](ppm)	Señal
0,1	3,9035
0,5	20,262
1	39,886
5	223,24
10	467,27
δ	0,2668
K'	10
k	3
m	45,4085
LD	K δ /m
LD	0,017626656
LC	0,058755519



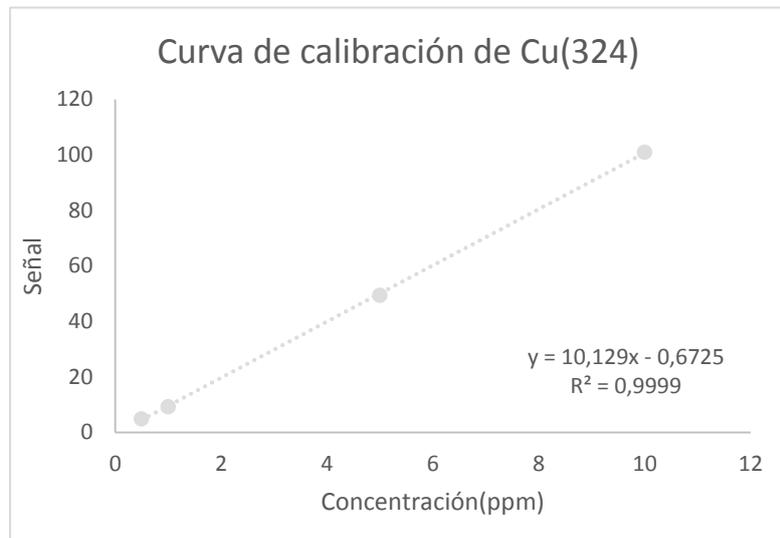
Cr(284)

[](ppm)	Señal
0,1	13,612
0,5	24,293
1	35,495
5	138,73
10	257
δ	0,001261
K'	10
k	3
m	24,9171
LD	K δ /m
LD	0,000151823
LC	0,000506078



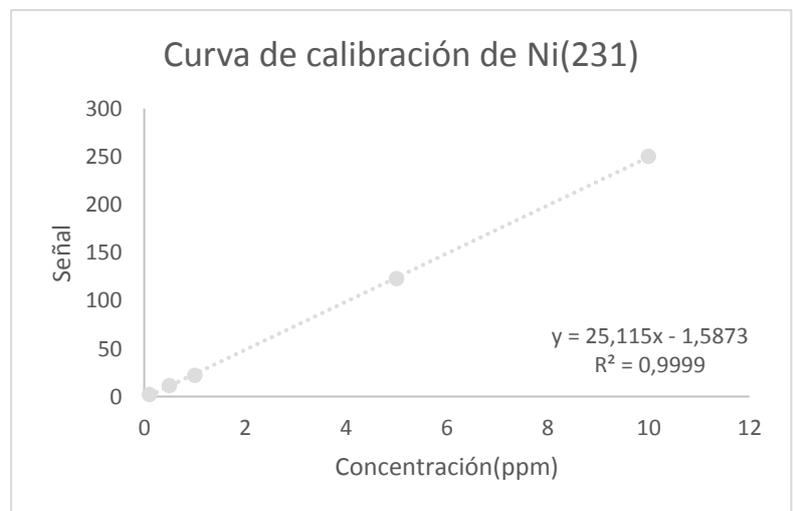
Cu(324)

[](ppm)	Señal
0,1	
0,5	4,8865
1	9,2786
5	49,353
10	100,92
δ	0,2195
K'	10
k	3
m	9,8951
LD	$K\delta/m$
LD	0,066548089
LC	0,221826965



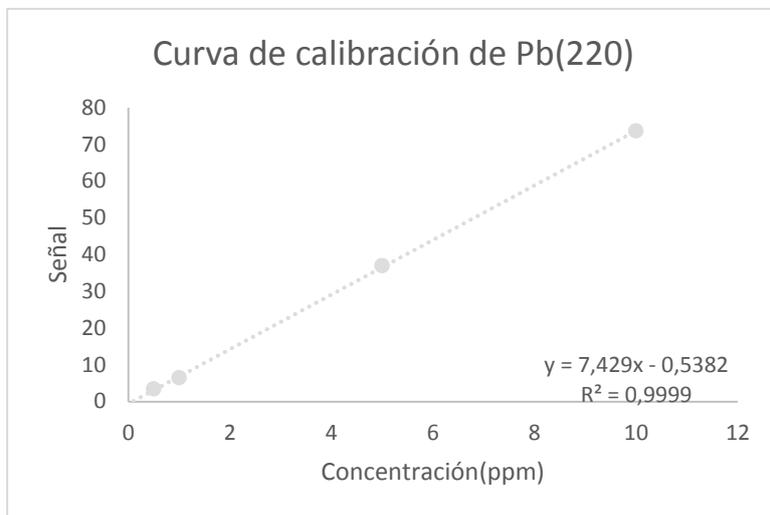
Ni(231)

[](ppm)	Señal
0,1	2,3284
0,5	11,516
1	22,024
5	122,88
10	250,23
δ	0,02273
K'	10
k	3
m	24,59
LD	$K\delta/m$
LD	0,002773078
LC	0,009243595



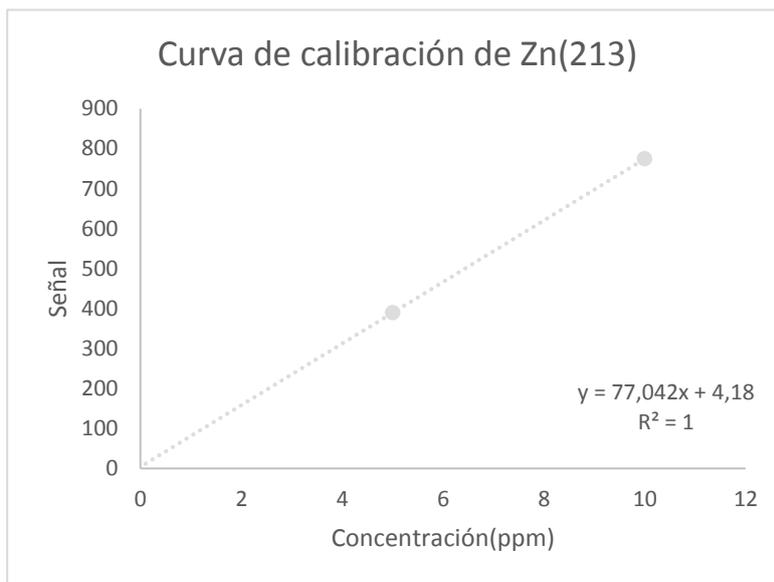
Pb(220)

[](ppm)	Señal
0,1	
0,5	3,4124
1	6,4315
5	36,985
10	73,597
δ	0,1395
K'	10
k	3
m	7,3265
LD	$K\delta/m$
LD	0,057121409
LC	0,190404695



Zn(213)

[](ppm)	Señal
0,1	
0,5	
1	
5	389,39
10	774,6
δ	0,000156
K'	10
k	3
m	68,817
LD	$K\delta/m$
LD	6,80065E-06
LC	2,26688E-05



El límite de cuantificación se halló de la siguiente manera:

$LC = K\sigma/m$; donde K es una constante, en este caso es igual a 10;

σ ; es la desviación estándar arrojada por el equipo

m; es la pendiente de la recta.