

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUIMICA



**Estudio de metales pesados al suroeste del área metropolitana de Caracas empleando *Tillandsia recurvata* (L.) L. como biomonitor de contaminación atmosférica.**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por el Br. José Jesús Pinto Herrera para así optar al título de Licenciado en Química.

Caracas, febrero de 2013

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUIMICA



SEMINARIO DE INVESTIGACION

**Estudio de metales pesados al suroeste del área metropolitana de Caracas empleando *Tillandsia recurvata* (L.) L. como biomonitor de contaminación atmosférica.**

Presentado por: Br. José Jesús Pinto Herrera

Tutor(a): Profesora Raíza Fernández

Caracas, febrero de 2013

Yo Profesora Raiza Fernández, Investigadora del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias en la Universidad Central de Venezuela certificó que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“Estudio de metales pesados al suroeste del área metropolitana de Caracas empleando *Tillandsia recurvata* (L.) L. como biomonitor de contaminación atmosférica”.

Que presenta el Br. José Jesús Pinto Herrera, para aspirar al título de Licenciado en Química, dicho trabajo ha sido realizado en el Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias en la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante el año 2012, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, febrero de 2013.

---

Profesora Raiza Fernández

(Tutor)

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: “Estudio de metales pesados al suroeste del área metropolitana de Caracas empleando *Tillandsia recurvata* (L.) L. como biomonitor de contaminación atmosférica”. Presentado por el Br. José Jesús Pinto Herrera, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

---

Profesora Raiza Fernández  
(Directora)

---

Carlos Barrios

(Jurado)

Karla Quintero

---

(Jurado)

*Dedicado a la persona que me dio la vida, a mi  
hermano y a mi tía Yarli.*

## **Agradecimientos**

Primero le doy gracias a Dios que siempre me ha acompañado en toda mi vida, a mi madre por todo lo que soy hoy en día, a la profesora Raiza Fernández por brindarme la oportunidad de trabajar bajo su tutoría, no tengo palabras para expresarle lo agradecido y feliz que estoy por haber trabajado con una persona tan maravillosa y enamorada de la vida, también a los profesores Yuribia Vivas y Roschman González por su gran ayuda y apoyo, ellos fueron grandes pilares en el desarrollo de esta investigación y son excelentes personas ya que de ellos aprendí muchas cosas, a mis amigos Daniela Toro, Yamelis Sancier, Yeralin Oropeza y Javier González que siempre estuvieron a mi lado y que aún lo están ¡chicos ya nos comimos las verdes ahora nos tocan las maduras!, a todas las demás personas que me brindaron su apoyo para poder culminar mi investigación. Y finalmente a la ilustre Universidad Central de Venezuela por abrirme las puertas y permitirme estudiar en esta casa que vence las sombras.

Dios sin ti soy nada más que vacío.

## Resumen

Diversas investigaciones han demostrado el efecto de los metales pesados sobre el sistema nervioso y respiratorio de los seres humanos. Sin embargo, estudiar el aire en términos de sus contaminantes implica el empleo de equipos de muestreo y monitoreo muy costosos, como es el caso del método clásico con el uso de equipos de captación de altos volúmenes de aire (HI-VOL). Estudios recientes a nivel mundial señalan el uso de musgos, líquenes y *tillandsias* (bromelias) como biomonitores de la contaminación atmosférica para la determinación de estos contaminantes, por ser esta técnica de biomonitoreo ventajosa en términos de costos y sensibilidad en la determinación de elementos traza en comparación a la técnica antes mencionada.

Es por ello que esta investigación tuvo como objetivo determinar la concentración de los metales pesados Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn al suroeste del área metropolitana de Caracas empleando *Tillandsia recurvata* (L). L como biomonitor. Los especímenes fueron colectados en árboles cercanos a cada una de las estaciones de la línea 3 del Metro de Caracas y en las zonas boscosas del Jardín Botánico en la Universidad Central de Venezuela. La determinación de los metales pesados fue realizada empleando una digestión con una mezcla de HNO<sub>3</sub>:HCl (3:1 v/v), los análisis fueron obtenidos por espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES). La validación de la metodología y de los resultados obtenidos fue realizada empleando un material estándar de referencia BCR- 482 (*Community Bureau of reference*) para los metales estudiados. Las concentraciones promedio en microgramos/gramos para cada metal a lo largo de la transecta evaluada fueron: Zn (83-139), Cu (9- 105), Pb (8- 18), Cr (10,4- 16,0), Ni (4,3- 14,0), V (2,9-4,3) y Cd (<LD). La *Tillandsia recurvata* (L). L permitió evidenciar una variabilidad de las concentraciones

de los analitos a la largo de la transecta de estudio desde la zona noreste hasta la suroeste por lo que representa una alternativa para la evaluación de la calidad del aire por metales pesados, debido a su abundancia y distribución en la ciudad.



## 1. INDICE

| Contenido                                                               | Pág. |
|-------------------------------------------------------------------------|------|
| 2. INTRODUCCIÓN                                                         | 15   |
| 3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.                                              | 17   |
| 3. 1 Fundamentos Teóricos.                                              | 17   |
| 3. 1. 1 Atmósfera                                                       | 17   |
| 3. 1. 2 Composición de la atmosfera.                                    | 18   |
| 3. 1. 3 Descripción de las capas de la atmósfera.                       | 18   |
| 3. 1. 4 Contaminación.                                                  | 20   |
| 3. 1. 5 Tipos de contaminantes.                                         | 21   |
| 3. 1. 6 Fuentes de contaminación.                                       | 23   |
| 3. 1. 7 Metales pesados.                                                | 25   |
| 3. 1. 8 Contaminación por metales pesados.                              | 26   |
| 3. 1. 9 Efecto de los metales pesados en la salud.                      | 27   |
| 3. 1. 10 Biomonitorio.                                                  | 28   |
| 3. 1. 11 Biomonitores, bioindicadores, bioacumuladores y biomarcadores. | 30   |
| 3. 1. 12 Criterio de selección de un biomonitor.                        | 31   |
| 3. 1. 13 Bromeliáceas (género <i>Tillandsia</i> (L). L.).               | 32   |
| 3. 1. 14 <i>Tillandsia recurvata</i> (L). L como biomonitor.            | 33   |
| 3. 1. 15 Espectrometría de emisión con fuentes de plasma.               | 34   |
| 3. 1. 16 Fuente de plasma acoplada por inducción.                       | 34   |
| 3. 1. 17 Análisis estadístico de los datos.                             | 34   |
| 4. ANTECEDENTES.                                                        | 37   |

|         |                                                                     |    |
|---------|---------------------------------------------------------------------|----|
| 4. 1    | Antecedentes Nacionales.                                            | 37 |
| 4. 2    | Antecedentes Internacionales.                                       | 40 |
| 5.      | OBJETIVOS                                                           | 46 |
| 5. 1    | Objetivo general.                                                   | 46 |
| 5. 2    | Objetivos específicos.                                              | 46 |
| 6.      | AREA DE ESTUDIO                                                     | 47 |
| 6. 1    | Ubicación geográfica y datos demográficos.                          | 47 |
| 6.2     | Fuentes móviles de contaminación.                                   | 47 |
| 6.3     | Fuentes fijas de contaminación.                                     | 48 |
| 6.4     | Condiciones climáticas                                              | 49 |
| 7.      | METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.                                           | 50 |
| 7.1     | Etapas de pre-campo.                                                | 50 |
| 7.2     | Etapas de campo.                                                    | 52 |
| 7.3     | Etapas de Laboratorio.                                              | 53 |
| 7. 3.1  | Pulverizado.                                                        | 53 |
| 7.3.2   | Digestión.                                                          | 54 |
| 7.3.3   | Análisis Instrumental.                                              | 55 |
| 7.3.4   | Análisis estadístico de los datos.                                  | 57 |
| 8.      | RESULTADOS Y DISCUSIONES                                            | 58 |
| 8. 1    | Tratamiento preliminar.                                             | 58 |
| 8. 2    | Validación de la metodología experimental.                          | 59 |
| 8. 3    | Determinación de los metales estudiados.                            | 61 |
| 8. 4    | Distribución de los metales estudiados a lo largo de la transecta   | 65 |
| 8. 5    | Análisis estadístico de los resultados para los metales estudiados. | 67 |
| 8. 5. 1 | Test de homogeneidad de Brown-Forsythe.                             | 67 |
| 8. 5. 2 | Análisis de varianza (ANOVA).                                       | 68 |
| 8. 5. 3 | Análisis de componentes principales (ACP).                          | 76 |
| 8. 5. 4 | Comparación con investigaciones nacionales e internacionales.       | 79 |

|       |                                                                                            |     |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 9.    | CONCLUSIONES                                                                               | 82  |
| 10.   | RECOMENDACIONES                                                                            | 83  |
| 11.   | REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS                                                                 | 84  |
| 12.   | APENDICE                                                                                   | 90  |
| 12.1  | Apéndice a. Tablas de resultados del tratamiento preliminar.                               | 90  |
| 12. 2 | Apéndice b. Figuras                                                                        | 95  |
| 12. 3 | Apéndice c. Gráficas estadísticas.                                                         | 96  |
| 12. 4 | Apéndice d. Tablas estadísticas.                                                           | 102 |
| 12. 5 | Apéndice e. Tablas de los resultados obtenidos del análisis de los especímenes colectados. | 105 |
| 12. 6 | Apéndice f. Tablas de datos geográficos.                                                   | 109 |
| 12. 7 | Apéndice g. Descripción de la instrumentación.                                             | 110 |

### 1.1 Índice de tablas.

| Tabla                                                                                                                                                                                                                 | Pág. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 1. Características de los principales contaminantes.                                                                                                                                                                  | 22   |
| 2. Emisiones anuales en porcentaje de los cinco principales contaminantes, divididos por fuente                                                                                                                       | 24   |
| 3. Definiciones para metales pesados.                                                                                                                                                                                 | 25   |
| 4. Síntesis de las referencias nacionales e internacionales para la determinación de metales pesados y el empleo de <i>Tillandsia</i> como biomonitor de contaminación atmosférica, reportadas en microgramos/gramos. | 44   |
| 5. Porcentaje de humedad promedio para los especímenes colectados en la transecta de estudio.                                                                                                                         | 58   |

|                                                                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6. Porcentaje de residuo promedio después de la etapa de digestión de los especímenes.                                                                                                     | 59  |
| 7. Concentraciones de los metales estudiados expresadas en microgramos/gramos en el material certificado mediante la metodología experimental empleada.                                    | 60  |
| 8. Concentraciones en (microgramos/gramos) para los metales en cada una de las localidades de estudio.                                                                                     | 63  |
| 9. Análisis de la homogeneidad de varianza para las concentraciones obtenidas para cada uno de los elementos metálicos estudiados.                                                         | 68  |
| 10. Análisis de varianza para las concentraciones obtenidas para cada uno de los elementos metálicos estudiados.                                                                           | 69  |
| 11. Concentraciones en microgramos/gramos de metales pesados obtenidas por diferentes autores mediante el empleo de la <i>Tillandsia recurvata</i> (L).L como biomonitor en zonas urbanas. | 80  |
| 12. Porcentaje de humedad de cada uno de los especímenes colectados en la transecta.                                                                                                       | 90  |
| 13. Pesos de las muestras tomadas de cada uno de los especímenes a lo largo de la transecta.                                                                                               | 92  |
| 14. Porcentaje de residuo en cada una de las muestras después de la etapa de digestión.                                                                                                    | 93  |
| 15. Resultados generales para el análisis de la homogeneidad de varianza para las concentraciones obtenidas para cada uno de los elementos metálicos estudiados.                           | 102 |
| 16. Resultados generales para el análisis de varianza de las concentraciones obtenidas para cada uno de los elementos metálicos estudiados.                                                | 102 |
| 17. Test de comparación de variable independiente para cada uno de los metales estudiados.                                                                                                 | 103 |

|                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 18. Porcentaje de valores representados en el análisis de componentes principales.                              | 103 |
| 19. Coordenadas de los vectores de cada uno de los metales estudiados por análisis de componentes principales.  | 104 |
| 20. Resultados del análisis de componentes principales.                                                         | 104 |
| 21. Concentraciones en miligramos/Litros de los metales estudiados a lo largo de la transecta.                  | 105 |
| 22. Concentraciones en microgramos/gramos de los metales estudiados a lo largo de la transecta.                 | 107 |
| 23. Coordenadas geográficas en unidades UTM de la ubicación exacta para cada uno de los especímenes colectados. | 109 |
| 24. Características del equipo ICP-OES.                                                                         | 110 |

## 1.2 Índice de figuras.

| <b>Figura</b>                                                                                                   | <b>Pág.</b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 1. <i>Tillandsia recurvata</i> (L). L (Fotografía de José Jesús Pinto).                                         | 33          |
| 2. Típica fuente de plasma de acoplamiento inductivo.                                                           | 35          |
| 3. Mapa de la ubicación de fuentes fijas en la transecta de estudio.                                            | 48          |
| 4. Representación de los puntos de muestreo en el área de estudio.                                              | 51          |
| 5a, b. Etapa de campo, recolección de especímenes en el Jardín Botánico.                                        | 52          |
| 6. Pulverización del espécimen.                                                                                 | 54          |
| 7. Representación esquemática de la metodología experimental.                                                   | 56          |
| 8. Concentraciones promedio en (microgramos/gramos) para los metales en cada una de las localidades de estudio. | 64          |
| 9. Distribución de las concentraciones para cada metal.                                                         | 66          |

|                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 10. Representaciones gráficas de bigote para cada uno de los metales estudiados a lo largo de las localidades.                   | 70 |
| 11. Representación gráfica del análisis de componente principal de los metales estudiados a lo largo de la transecta de estudio. | 77 |
| 12. Detalles de los tricomas peltados.                                                                                           | 95 |
| Gráfica 1. Test de homogeneidad de varianza de Brown-Forsythe.                                                                   | 96 |
| Gráfica 2. Representaciones gráficas del Test de Duncan para la comparación entre las localidades.                               | 99 |

## 2. INTRODUCCIÓN

El incremento acelerado del parque automotor en la ciudad de Caracas en los últimos 12 años es preocupante, las investigaciones realizadas por FAVENCA (Cámara de fabricantes venezolanos de productos automotores) en el 2010, apoyados en el censo realizado en el 2001 por el Instituto Nacional de Estadísticas, indican que en la zona metropolitana existían para la fecha, 130 carros por cada kilómetro cuadrado, 372 carros por kilómetro de vía y 4 personas por carro<sup>[1]</sup>. De acuerdo al censo realizado en el 2011 la zona metropolitana cuenta con 952 carros por kilómetro de vía, con un aumento del 255% del parque automotor con lo cual se produce un aumento en las emisiones a la atmósfera principalmente por fuentes móviles, de diversos contaminantes entre ellos los metales pesados.<sup>[2]</sup>

Arguello (2009) empleó líquenes y bromelias del género *Tillandsia* como bioacumuladores y biomonitores de contaminación atmosférica para la determinación de metales pesados en la zona noreste de la ciudad de Caracas con el fin de implementar una metodología de monitoreo más económica que el método clásico de captación de altos volúmenes de aire (HI-VOL). Hasta ahora, no se encuentra ningún tipo de estudio en el lado suroeste del área Metropolitana de la ciudad de Caracas para la determinación de estos contaminantes, pero este estudio preliminar en el valle de Caracas sugiere la posible contaminación en esta zona.<sup>[3]</sup>

La dirección predominante de los vientos en la ciudad de Caracas hace pensar que los contaminantes deben concentrarse en estas áreas<sup>[3]</sup> por lo que se justifica determinar

las variaciones de las concentraciones de los metales, definiendo zonas de menor a mayor grado de contaminación.

La presente investigación tuvo como objetivo determinar los metales pesados Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V y Zn al suroeste del área metropolitana de Caracas empleando *Tillandsia recurvata* (L.) L como biomonitor de la contaminación atmosférica por su abundancia y por estar presente en la ciudad. Para ello, se diseñó un plan de muestreo para la zona de estudio que estuvo orientado en la dirección de la línea 3 del Metro de Caracas, con el fin de utilizar cada una de las estaciones como puntos de referencias para ejecutar un monitoreo pasivo y lograr la determinación de los metales pesados mediante espectrometría de emisión óptica, con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), lo que permitió registrar las concentraciones de cada uno de los metales en el área de estudio y de esta manera se obtuvo una distribución geográfica de estos contaminantes a lo largo de la transecta.



### 3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

La siguiente sección abarcara fundamentos teóricos importantes para la comprensión de lo descrito en este manuscrito.

#### 3. 1 Fundamentos Teóricos.

A continuación se desarrollarán diferentes conceptos teóricos asociados a la investigación:

##### 3. 1. 1 Atmósfera.

La palabra atmósfera proviene del griego “*atmos*” (vapor) y “*sphaira*” (globo). Es una envolvente gaseosa que rodea a la Tierra. Tiene un espesor de unos 2000 kilómetros y está dividida en diferentes regiones como: la troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera y exosfera. Cada una de ellas posee diferentes propiedades relativas a la densidad, temperatura y tipo de actividad química que tienen lugar, así como la energía solar incidente. <sup>[4]</sup>Actúa como un escudo protector contra los meteoritos, además la capa de ozono absorbe gran parte de la radiación solar ultravioleta. Así mismo, permite estabilizar la temperatura de la Tierra que reabsorbe mucha de la radiación infrarroja que es reemitida al espacio. <sup>[5]</sup>

La atmósfera está compuesta principalmente por los siguientes gases: nitrógeno (78%), oxígeno (20%), argón y dióxido de carbono (menos de 1 %), otros gases de interés presentes en la atmósfera son el vapor de agua, el ozono, diferentes óxidos de

nitrógeno y azufre. <sup>[6]</sup> La atmósfera puede ser dividida, de acuerdo a la variación de la temperatura con la altura en las siguientes capas: troposfera, estratosfera, mesosfera y termosfera, para esta investigación será definida de manera ampliada únicamente la primera, debido a que es en ella en la cual ocurre la problemática de estudio. <sup>[7]</sup>

En la atmósfera la densidad disminuye con la altura hasta el extremo de que la mitad de su masa total corresponde a los cinco primeros kilómetros, la temperatura varía también con la altura, hecho que se utiliza para dividir la atmósfera en capas. <sup>[8]</sup>

### **3. 1. 2 Composición de la atmósfera.**

El aire es una mezcla bastante estable de gases, cuyas proporciones relativas varían en las proximidades de la superficie terrestre sólo en unas pocas milésimas del uno por ciento. A este respecto existen algunas excepciones, siendo la más importante la del vapor de agua, limitado casi exclusivamente a la troposfera por los procesos de condensación y precipitación; y es donde puede alcanzar valores de hasta el cuatro por ciento en volumen en algunos puntos, o estar casi ausente en otros. <sup>[8]</sup>

### **3. 1. 3 Descripción de las capas de la atmósfera.**

**Troposfera:** es la capa más próxima a la superficie de la tierra (los primeros 9 a 15 km) y forma el 85 % de la masa total atmosférica. En ella acontece la actividad humana y son producidos los fenómenos meteorológicos que determinan el clima. Es la capa más dinámica, siempre en movimiento (lluvias, vientos, nubes). Asimismo, es donde son

generados la mayoría de los casos de los contaminantes (a excepción de las aeronaves supersónicas que llegan a volar a niveles estratosféricos), teniendo en cuenta que por sobre los 12 km de altura la atmósfera ya no es habitable.<sup>[8]</sup>

Su característica física más importante es que la temperatura disminuye con la altura a razón de 0,6 °C cada 100 m, hasta llegar a los 12 km de altitud, donde la estabilización de la temperatura marca el final de la troposfera, y es donde tiene lugar la tropopausa, que en el Ecuador se puede encontrar a 15 km y a 6 km en los polos.<sup>[6]</sup> La troposfera suele mostrar dos, y a veces tres niveles separados de discontinuidad, a latitudes diferentes en ambos hemisferios: la tropopausa tropical tiene un espesor de unos 16-18 km, la tropopausa polar de 9 y 10 km y la tropopausa de latitud media con un espesor de 10-12 km, estas alturas varían de acuerdo al día y las estaciones del año.<sup>[8]</sup>

A través de la tropopausa se produce un intercambio de materia relativamente lento, en ambas direcciones. El cambio desde la troposfera se produce, principalmente en la tropopausa tropical; mientras que hacia la troposfera ocurre principalmente en la tropopausa de latitud media.<sup>[8]</sup>

**Estratosfera:** las propiedades físicas de esta capa son similares a las de la troposfera, si bien se invierte el gradiente de temperatura, hasta el punto que a 60 km, esta alcanza de 10 a 20 °C. Dentro de la estratosfera la mezcla de gases es muy destacada a causa de las fuertes corrientes horizontales de aire y la considerable mezcla vertical. Su contenido de vapor de agua es muy bajo, por lo que en esta capa no se desarrollan los procesos asociados con la precipitación.<sup>[8]</sup>

**Mesosfera:** en esta capa la temperatura disminuye de nuevo con la altura, llegando a alcanzar 70 °C en la mesopausa. Se cree que la elevación de la temperatura en la estratosfera va asociada con la absorción de la radiación ultravioleta por causa del ozono, como la concentración de ozono en la mesosfera es menor, es probable que el descenso de temperatura en esta capa se deba a la disminución de la absorción de la radiación solar por el ozono.<sup>[8]</sup>

**Termosfera:** se conoce también como ionosfera, y es la capa más alta de la atmósfera admitida hasta ahora. Se caracteriza por su aumento regular de la temperatura con la altura. El aire de la termosfera se ioniza por la acción de la radiación solar y las partículas resultantes se disponen en una serie de subcapas, responsables de la reflexión de las ondas de radio.<sup>[8]</sup>

### 3. 1. 4 Contaminación.

Los contaminantes pueden ingresar al ambiente naturalmente a través de las actividades humanas. La mayoría de los contaminantes provenientes de las actividades humanas ocurren en áreas urbanas e industriales. La ley Orgánica del Ambiente, LOA, en nuestro país define contaminación como la “liberación o introducción al ambiente de materia, en cualquiera de sus estados, que ocasione modificación al ambiente en su composición natural o la degrade”; por otra parte, se puede definir a la contaminación como la presencia de sustancias químicas en niveles altos en el aire, agua, suelos o alimentos, que amenazan la salud, la supervivencia o las actividades del ser humano o de otros organismos. Estos contaminantes son una gama de compuestos, desde una superabundancia de nutrientes que dan lugar a un enriquecimiento del

ecosistema hasta compuestos tóxicos que pueden ser carcinógenos, mutagénicos o teratógenicos.<sup>[9]</sup>

### 3. 1. 5Tipos de contaminantes.

La clasificación más simple que se les da a los contaminantes se divide en dos grupos: los que cambian al medio físico y los que son directamente tóxicos a los organismos.

**Contaminantes que cambian el medio físico:** estas sustancias no tienen ningún efecto directo sobre los organismos vivos, sino que simplemente cambian el medio físico de tal forma que hacen que las condiciones sean menos adecuadas para la vida o inapropiadas para la comunidad presente en el ecosistema en ese momento. Un ejemplo que describe perfectamente este efecto, es el aumento a escala global de las concentraciones de dióxido de carbono atmosférico, aun cuando se trata de un gas esencial para la vida, a elevadas concentraciones actualmente está produciendo el calentamiento global de la Tierra.<sup>[10]</sup>

**Contaminantes tóxicos:** Estos compuestos son los que afectan directamente a la salud de los organismos. Incluye una gama de sustancias desde metales pesados, bifenilospoliclorados (PCB), dioxinas, iones radiactivos e hidrocarburos, entre otros. La concentración a la cual una sustancia provoca contaminación varía mucho y guarda relación con la naturaleza de la misma. Por ejemplo, unos pocos nanogramos de benzo[a]pireno por metro cúbico de aire, originan mayores daños que unos diez miligramos de dióxido de carbono, también por metro cúbico. Adicionalmente los contaminantes atmosféricos, pueden ser divididos en orgánicos e inorgánicos.<sup>[10]</sup> Entre

los orgánicos pueden contarse dibenzodioxinas policloradas, dibenzofuranos policlorados, ácidos grasos, tiofenos e hidrocarburos. Algunos contaminantes inorgánicos importantes son: ozono ( $O_3$ ), amoníaco ( $NH_3$ ), sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ), dióxido de azufre ( $SO_2$ ), óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ), polvo (en algunos casos con altas concentraciones de metales pesados), sulfuro de carbonilo ( $COS$ ), ácido clorhídrico ( $HCl$ ) y ácido fluorhídrico ( $HF$ ).<sup>[10]</sup> La siguiente tabla señala las características principales de los contaminantes en cuanto a su toxicidad y origen.

**Tabla 1.** Características de los principales contaminantes.<sup>[10]</sup>

| Compuesto       | Toxicidad                                                                    | Observaciones                                                                    |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| CO              | Forma carboxihemoglobina que causa envenenamiento de la sangre.              | Es un contaminante típico producido por los medios de transporte.                |
| NO <sub>x</sub> | En forma de dióxido es capaz de causar irritación en las vías respiratorias. | Se produce en todas las combustiones a altas temperaturas.                       |
| Hidrocarburos   | Algunos que son polinucleares son cancerígenos.                              | Causa esmog fotoquímico con otros contaminantes.                                 |
| SO <sub>2</sub> | Aumenta la resistencia al flujo pulmonar.                                    | Se produce en las combustiones de sustancias que contienen azufre.               |
| Partículas      | Toxicidad directa por algunos componentes (metales pesados).                 | Dimensiones entre 0,001 y 10000 micras.                                          |
| Ozono           | Causa congestión pulmonar.                                                   | Se forma a partir del oxígeno en presencia de NO <sub>2</sub> y radiación solar. |

La concentración de dichos contaminantes, junto con la del ozono ( $O_3$ ), estrechamente vinculado a ellos, es la utilizada como índice de calidad del aire. <sup>[10]</sup>

### **3. 1. 6 Fuentes de contaminación.**

Pueden ser clasificadas en fuentes naturales y fuentes antrópicas. La gran mayoría de las especies consideradas como contaminantes de la atmósfera, tienen en buena parte un origen natural, siendo estas fuentes las responsables de las cantidades de sustancias existentes en una atmósfera no contaminada. La vegetación constituye una fuente importante de emisión de hidrocarburos a la atmósfera; por ejemplo, muchas plantas liberan etileno ( $C_2H_4$ ), especialmente algunos tipos de árboles, diferentes terpenos (como  $\alpha$ -pineno, isopreno y limoneno) los cuales, a causa de que tienen doble enlaces en sus moléculas reaccionan con agentes oxidantes atmosféricos como el radical  $\cdot OH$ , formando aerosoles responsables en gran parte de las neblinas azuladas naturales observadas en zonas con grandes masas de vegetación. <sup>[4]</sup>

Algunos mercaptanos y otros compuestos sulfurados son formados a partir de la materia orgánica. Las plantas también emiten gran variedad de ésteres orgánicos; y las algas, constituyen una fuente de compuestos halogenados de cloruro, fluoruro y yoduro de metileno a la atmósfera. Otra importante fuente de emisión de contaminantes a la atmósfera, la constituyen los incendios forestales (procesos de combustión) y las erupciones volcánicas. <sup>[4]</sup>

Las fuentes de emisión antropogénicas de agentes contaminantes en la troposfera han sido clasificadas considerando su localización fija o móvil. Así puede hablarse de:

- Fuentes móviles: incluyen los diversos tipos de vehículos de motor utilizados en el transporte.
- Fuentes fijas: localizadas en un punto determinado. Entre ellas están los focos de contaminación industriales, domésticos y vertederos.<sup>[4]</sup>

La tabla 2 muestra los porcentajes de emisiones anuales de los cinco contaminantes atmosféricos predominantes, divididos por fuente.

**Tabla 2.** Emisiones anuales en porcentaje de los cinco principales contaminantes, divididos por fuente.<sup>[4]</sup>

| Contaminante                    | Combustiones (%) | Transporte (%) | Industria (%) | Tratamiento de desechos (%) | Otras fuentes (%) | Contaminantes totales (%) |
|---------------------------------|------------------|----------------|---------------|-----------------------------|-------------------|---------------------------|
| CO                              | 0,30             | 41,62          | 4,27          | 2,69                        | 6,89              | 55,76                     |
| SO <sub>2</sub>                 | 9,88             | 0,37           | 2,40          | 0,04                        | 0,07              | 12,76                     |
| NO <sub>x</sub>                 | 3,73             | 4,34           | 0,07          | 0,15                        | 0,22              | 8,53                      |
| Hidrocarburos                   | 0,22             | 7,34           | 2,10          | 0,75                        | 2,77              | 13,17                     |
| Partículas                      | 2,54             | 0,30           | 4,94          | 0,52                        | 1,50              | 9,81                      |
| <b>Total de las fuentes (%)</b> | 16,69            | 53,97          | 13,77         | 4,15                        | 11,45             | 100,00                    |



### 3. 1. 7 Metales pesados.

En general, distintas definiciones han sido establecidas para los metales pesados basándose en la densidad, peso atómico (relativo a la masa atómica), número atómico y toxicidad (ver tabla 3).<sup>[11]</sup>

**Tabla 3.** Definiciones para metales pesados.<sup>[11]</sup>

| Propiedades                        | Definiciones                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Densidad                           | 3, 5 - 5 g/cm <sup>3</sup> ; $\geq 5$ g/cm <sup>3</sup> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Peso atómico                       | Metales con peso atómico mayor que el sodio; metales con alto peso atómico (mercurio, cromo, cadmio, arsénico y plomo); elementos metálicos con pesos atómicos mayores a 40; un grupo de metales de elevado peso atómico, particularmente aquellos metales de transición que son tóxicos y que no pueden ser procesados por organismos vivos, tales como el plomo, mercurio y cadmio; metales con elevada masa atómica relativa. |
| Número atómico                     | Cualquier metal con número atómico mayor que el del calcio; cualquier elemento con números atómicos mayores que 20; metales con pesos atómicos entre 21 (escandio) y 92 (uranio); término a menudo utilizado para cualquier metal con número atómico $\geq 20$ .                                                                                                                                                                 |
| Basada en las propiedades químicas | Compuestos inter-metálicos de hierro y estaño; plomo, zinc y metales alcalinos térreos que reaccionan con ácidos grasos para formar jabones, son utilizados en grasas lubricantes, secadores de pinturas, y fungicidas; cualquier metal que reacciona fácilmente con ditizona, como por ejemplo zinc, cobre y plomo.                                                                                                             |
| Basada en la toxicidad             | Elementos utilizados comúnmente en la industria y que genéricamente son tóxicos para animales y para procesos aerobios y anaerobios; término con el cual se denomina a elementos tales como el plomo, cadmio, mercurio; elementos que son de naturaleza tóxica.                                                                                                                                                                  |

Algunos de los metales pesados están entre los más dañinos de los contaminantes elementales, y son de particular interés debido a su toxicidad para los humanos. Estos elementos son, en general, los metales de transición, así como algunos elementos representativos como el plomo y el arsénico. <sup>[5]</sup>

El problema surge cuando prolifera su uso industrial sin controles, y su empleo creciente en la vida cotidiana termina por afectar la salud. De hecho, el crecimiento demográfico en zonas urbanas y la rápida industrialización han provocado serios problemas de contaminación y deterioro del ambiente, sobre todo, en los países en vías de desarrollo. Pero, no todos los metales son peligrosos; algunos, pese a su toxicidad, se presentan de forma muy escasa o poco soluble, por lo que el número de estos productos dañinos para la salud es poco. <sup>[5]</sup>

De entre ellos, destacan el plomo y el mercurio, seguidos por el cadmio, el cobre, el manganeso, el níquel, el estaño, el vanadio y el zinc. Aunque su presencia natural no debería ser peligrosa (es parte del equilibrio de la naturaleza), desde la revolución industrial su producción ha ascendido vertiginosamente (entre 1850 y 1990 la presencia de plomo, cobre y zinc se multiplicó por diez), con el correspondiente incremento de emisiones que ello implica. <sup>[5]</sup>

### **3. 1. 8 Contaminación por metales pesados.**

Los metales pesados se encuentran en forma natural en la corteza terrestre. Estos se pueden convertir en contaminantes si su distribución en el ambiente se altera mediante actividades humanas. En general, esto puede ocurrir durante la extracción minera, el

refinamiento de productos mineros, o por la liberación al ambiente de efluentes industriales y emisiones vehiculares. Además, la inadecuada disposición de residuos metálicos también ha ocasionado la contaminación del suelo, agua superficial y subterránea y de ambientes acuáticos.<sup>[12]</sup>

Tanto las fuentes naturales como antropogénicas pueden contribuir significativamente a la emisión de elementos metálicos a la atmósfera. Cabe señalar, que al comparar las emisiones globales, la emisión de elementos como selenio, mercurio y manganeso se realizan principalmente por fuentes naturales; sin embargo, en el plano regional las fuentes antropogénicas pueden contribuir de manera importante, y estos metales se convierten en contaminantes en la escala local.<sup>[12]</sup>

La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química ni biológicamente degradables. Una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años. De hecho, la toxicidad de estos metales ha quedado documentada a lo largo de la historia: los médicos griegos y romanos ya diagnosticaban síntomas de envenenamientos agudos por plomo, mucho antes de que la toxicología se convirtiera en Ciencia.<sup>[12]</sup>

### **3. 1. 9 Efecto de los metales pesados en la salud.**

Estudios recientes se han enfocado en la repercusión negativa de los metales pesados en los ecosistemas y la salud del ser humano. Actualmente, se conoce mucho más sobre los efectos de estos elementos, relacionados con problemas de salud como retrasos en el desarrollo, varios tipos de cáncer, daños en los riñones, e incluso, con

casos de muerte, elevados niveles de mercurio, oro y plomo están asociados al desarrollo de la autoinmunidad (el sistema inmunológico ataca a sus propias células tomándolas por invasoras).<sup>[13]</sup>

La autoinmunidad puede derivar en el desarrollo de dolencias en las articulaciones (como la artritis reumática), en los riñones y enfermedades del sistema circulatorio y nervioso central. El cadmio, por ejemplo, afecta adversamente los huesos (osteomalasia) y los riñones; el mercurio causa daños al cerebro y los riñones, mientras que el plomo inhibe la síntesis de hemoglobina y tiene un efecto adverso en sistema nervioso central y periférico.<sup>[13]</sup>

### **3. 1. 10 Biomonitorio.**

El biomonitorio es una técnica basada en la reacción y sensibilidad de distintos organismos vivos, a diversas sustancias contaminantes presentes en el ambiente. En otras palabras, es la evaluación de los efectos deletéreos de una sustancia tóxica sobre ciertos organismos. Así, la toxicidad de un compuesto se mide a través de diferentes parámetros biológicos, como las alteraciones en el desarrollo y en funciones vitales. La evaluación de contaminación por biomonitorio puede realizarse de dos modos:

- Mediante el estudio de los efectos sobre los organismos indicadores existentes en el ecosistema de interés.
- Mediante la toma de muestras del ambiente de interés y el análisis en el laboratorio de la presencia de contaminantes sobre organismos indicadores modelo. <sup>[14]</sup>

Estos índices biológicos antes mencionados pueden dar información no sólo de las condiciones momentáneas, sino también de lo sucedido en momentos previos a la toma de las muestras. Junto con la medición de parámetros físicos y químicos, el biomonitorio permite evaluar el impacto que la actividad humana tiene en el medio ambiente, ya sea en ecosistemas abiertos como en efluentes industriales o cloacales.<sup>[14]</sup>

Esta técnica se puede realizar de dos formas: pasiva o activa. En el biomonitorio pasivo se utilizan especies que están presentes en los ecosistemas a evaluar, es generalmente más rápido, simple y puede permitir la evaluación de la exposición a la contaminación a largo plazo. En el biomonitorio activo se introducen o trasplantan especies y son utilizadas en sistemas de exposición controlados por el hombre, representa un seguimiento de la contaminación concluido en un periodo de tiempo corto. Algunas ventajas y aspectos importantes del biomonitorio son:

1. La concentración de contaminantes en el biomonitor es, frecuentemente, mayor cuando aumenta en el sistema que es monitoreado. Esto puede facilitar la exactitud del muestreo y análisis, cuando existen dificultades por otros métodos debido a los muy bajos niveles de contaminantes traza presentes en la atmósfera.
2. Tolerancia a los agentes contaminantes.
3. Abundancia en el área de interés, independientemente de las condiciones meteorológicas.
4. Respuesta a las concentraciones que se presumen serán evaluadas.
5. Captación apreciable del elemento en la atmósfera.
6. Diseño sencillo del muestreo y preparación de la muestra.

7. Acumulación del elemento a niveles accesibles por las técnicas analíticas rutinarias, tomando en consideración las ventajas y desventajas de las mismas.<sup>[14]</sup>

### **3. 1. 11 Biomonitores, bioindicadores, bioacumuladores y biomarcadores.**

Los términos bioindicador, biomonitor, bioacumulador y biomarcador se han utilizado en diferentes formas, para describir los distintos enfoques y técnicas para el estudio de las respuestas biológicas a la contaminación del aire. Sin embargo, el campo de control biológico puede ser visto como un tanto cualitativo (bioindicador) y cuantitativo (biomonitorización) desde un enfoque del control de la contaminación. Los biomonitores permiten obtener información cuantitativa sobre el estado de un ecosistema. Un biomonitor es también un bioindicador, pero cuantifica el impacto o el resultado final de un organismo o ecosistema.<sup>[14]</sup>

Estos son organismos, partes de organismos o una comunidad de ellos que permiten cuantificar la calidad atmosférica, mediante la comparación de rasgos de concentración. Su comportamiento muestra una relación lineal en términos dosis-respuesta, ya sea con la concentración de un contaminante en el aire, con la combinación de ellos o con el tiempo de exposición. Bealey (2008) describe a los bioindicadores, bioacumuladores, y a los biomonitores como organismos, o comunidades de ellos, que pueden responder a la contaminación mediante alteraciones en su fisiología, o a través de su capacidad para acumular contaminantes.<sup>[14]</sup>

### **3. 1. 12 Criterio de selección de un biomonitor.**

El biomonitor u organismo puede ser seleccionado en base a su comportamiento acumulativo y el tiempo de integración. En estudios anteriores, se señala que las especies de biomonitorio de la contaminación del aire, con frecuencia son seleccionadas sobre la base de criterios tales como la especificidad, lo que significa que la acumulación se considera que ocurre en la atmósfera solamente, o una representación bien definida de un sitio de muestreo. Wolterbeek(2002) razonó que la selección debe considerarse sobre la base de las diferencias entre las variaciones locales. El criterio para la selección casi implícito es la ocurrencia de biomonitores comunes.<sup>[15]</sup>

La contaminación del aire fue registrada por las variaciones geográficas en la biodiversidad, y la riqueza de biomonitorización de las especies. El trabajo más reciente está destinado a aclarar el impacto de los diferentes niveles de contaminación atmosférica en las respuestas de la biomonitorización. En este sentido, muchos estudios se dedican a procesos como la fotosíntesis, la respiración, la transpiración y la acumulación de elementos, entre otros.<sup>[15]</sup>

Comparten dos objetivos diferentes: en primer lugar el conocimiento que se recoge en el impacto (ecológico / fisiológico) de la contaminación del aire atmosférico, y en segundo lugar, el impacto de la respuesta en términos de acumulación elemental.<sup>[15]</sup>

### 3. 1. 13 Bromeliáceas (género *Tillandsia*(L).L.).

La familia Bromeliaceae fue nombrada así en honor del botánico sueco Olaf Bromelius, y fue Carl Linneo quien hizo oficial este nombre en 1753. Las bromelias son plantas herbáceas, terrestres, litófitas o epífitas, es decir que crecen sobre piedras o bien son epífitas que se desarrollan sobre árboles, cactus o hasta en cables. Usualmente, tienen forma arrosetada y sin tallo, con la inflorescencia conspicua que emerge generalmente del centro de la roseta, y con flores y frutos de colores muy vistosos. Presentan varias características morfológicas, como un “tanque” formado por las bases de sus hojas, donde acumulan agua de lluvia y materia orgánica, que origina un hábitat en el que se desarrollan insectos y arácnidos, así como ranas y pequeñas serpientes. Además, de servir como fuente de alimento para otros vertebrados, algunas bromelias, particularmente aquellas que crecen en sitios secos, son de apariencia plateada, color que se debe a una capa de pelos absorbentes especializados (tricomas peltados) que capturan agua y nutrientes. <sup>[16]</sup>

La especie *Tillandsia recurvata*(L). Es una hierba perenne que crece principalmente en las ramas de los árboles y arbustos, paredes y cables eléctricos. Es de morfología arrosetada (similar a la rosa) y de unos 10 cm de diámetro en su etapa madura. Por lo general se encuentran muchas plantas juntas en el mismo árbol (ver figura 1). <sup>[16]</sup>





**Figura 1.** *Tillandsia recurvata*(L). L (Fotografía de José Jesús Pinto).

Han sido reportados en la familia aproximadamente 3086 especies organizadas en 56 géneros originarias principalmente de América tropical, desde la Tierra del Fuego en Argentina hasta el sur de los Estados Unidos de América, y una especie en el oeste de África. Ocupan una amplia diversidad de tipos de vegetación, desde matorrales de duna costera hasta los páramos andinos en Sudamérica. <sup>[17]</sup>

### **3. 1. 14 *Tillandsia recurvata*(L). L como biomonitor.**

Los organismos más utilizados como biomonitores (bioacumuladores) de contaminantes atmosféricos son los musgos y los líquenes. Más recientemente, en algunos países centroamericanos (Costa Rica) y suramericanos (Argentina y Brasil) se han utilizado algunas especies de la planta epífita *Tillandsia*(L). L, para biomonitoreo de metales pesados y HAP (hidrocarburos aromáticos policíclicos) aerotransportados. Algunos autores han documentado correlaciones positivas entre la cantidad de contaminantes acumulados por estas plantas y los niveles de contaminación atmosférica (por ejemplo, Wannaz y Pignata (2006)). De manera similar a los musgos y líquenes, la *Tillandsia*(L).

L, obtiene el agua y los nutrientes disueltos en ella a partir de la atmósfera, por lo que les conoce como “plantas atmosféricas”.<sup>[18]</sup>

### **3. 1. 15 Espectrometría de emisión con fuentes de plasma.**

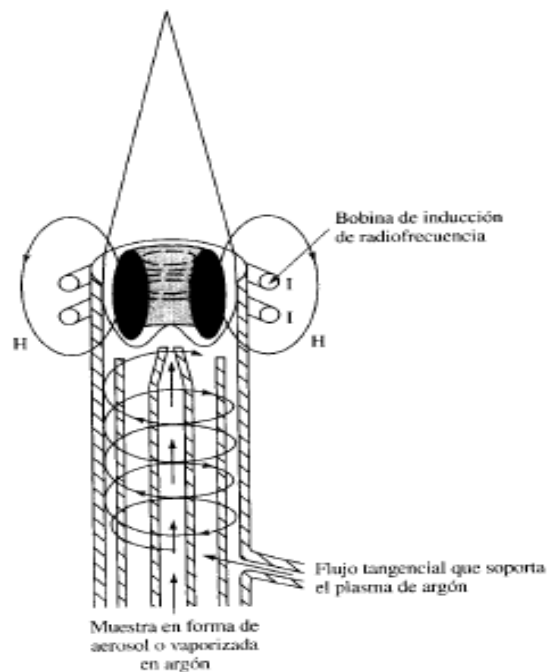
Un plasma es una mezcla gaseosa eléctricamente conductora que contiene una concentración importante de cationes y electrones. Hay tres tipos principales de plasma de alta temperatura: 1) plasma acoplado por inducción, 2) plasma de corriente continua y 3) plasma inducido por microondas. Los dos primeros de estas fuentes se consiguen en varias compañías de instrumentos, la última no se emplea para el análisis de elementos.<sup>[19]</sup>

### **3. 1. 16 Fuente de plasma acoplada por inducción.**

Está formada por tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluye una corriente de argón, la parte superior del tubo de mayor tamaño se encuentra rodeada por una bobina de inducción, refrigerada con agua, que está alineada por un generador de radio frecuencia capaz de producir una potencia. La ionización del argón se inicia con una chispa que proviene de la bobina Tesla, los iones resultantes y sus electrones asociados interaccionan con un campo magnético oscilante producido por la bobina de inducción, esta interacción fuerza a los iones y a los electrones de la bobina a moverse en trayectorias circulares. La resistencia que manifiestan los iones y los electrones a este flujo de carga es la causa del calentamiento óhmico del plasma (ver figura 2).<sup>[19]</sup>

Un sistema de análisis elemental por espectrometría con un plasma con fuente de excitación y atomización está constituido por:

- El plasma que deberá reunir ciertas condiciones de temperatura y confinamiento.
- El generador eléctrico, que aportará la energía externa al plasma que la dispare en forma térmica y radiante.
- El sistema de introducción de la muestra, que deberá permitir un eficaz aporte de la muestra al conjunto.
- El sistema de alimentación de gas que debe asegurar el funcionamiento del plasma.
- El sistema óptico, que permitirá analizar el espectro emitido por el plasma.
- El sistema de tratamiento de la señal, que permitirá el análisis cualitativo y cuantitativo a partir de las radiaciones emitidas <sup>[19]</sup>.



**Figura 2.** Típica fuente de plasma de acoplamiento inductivo. <sup>[19]</sup>

### 3. 1. 17 Análisis estadístico de los datos.

**Análisis de varianza:** Es un método estadístico que se utiliza para comparar dos o más conjuntos de datos mediante la asociación a una probabilidad. Además, puede ser empleado para contrastar la hipótesis de interés mediante un valor conocido como nivel de significancia. Un nivel de significancia mayor a 0,05 nos dice que debemos aceptar la hipótesis nula de independencia entre las variables. Por el contrario, si el valor es menor a 0,05 rechazaremos la hipótesis nula y aceptaremos la hipótesis alternativa, es decir, debe existir una relación de dependencia entre las variables.<sup>[20]</sup>

**Análisis de Componentes Principales (ACP):** Conocido también como análisis de correspondencia, es un método estadístico multivariado que permite explorar un conjunto de datos con muchas variables mediante la reducción o síntesis de las mismas. Los nuevos componentes principales o factores serán una combinación lineal de las variables iniciales, siendo esto un aspecto importante para su interpretación.<sup>[21]</sup>

## 4. ANTECEDENTES.

La siguiente sección describirá las investigaciones previas, abarcando un ámbito internacional y nacional.

### 4. 1 Antecedentes Nacionales.

A continuación se desarrollarán las diferentes investigaciones nacionales en relación a esta investigación.

**Tugues (1976)** empleó por primera vez el género *Tillandsia*(L). L, como indicador de plomo en la atmósfera de Caracas, en sitios como Plaza Venezuela y el centro de la ciudad, a fin de buscar correlaciones con las concentraciones de plomo en el aire. Las concentraciones de las muestras fueron determinadas mediante espectrometría de absorción atómica. El estudio estableció que las concentraciones de plomo en las plantas están muy relacionadas con la distancia a la fuente de contaminación, que la concentración varía dependiendo de las características de la fuente contaminante, es decir, si el tráfico era rápido o lento y el número de vehículos; y que la concentración de plomo en las plantas y en aire depende también de la velocidad y dirección predominante de los vientos.<sup>[22]</sup>

**Jaffé et al. (1992)** realizaron la determinación de compuestos orgánicos alifáticos, aromáticos y metales pesados (Pb, Cu, Ni, Zn, Fe y Cd), estos fueron analizados a partir de partículas atmosféricas en 6 sitios de la zona metropolitana de Caracas, las cuales identificaron como zona industrial, urbana, suburbana y rural, evaluaron la composición y la concentración de los analitos durante 5 meses en las zonas urbanas, de esta manera lograron determinar la variabilidad estacional y temporal. Los análisis de los metales lo realizaron mediante espectrometría de absorción atómica en la llama (FAAS).<sup>[23]</sup>

Por otra parte, en sus resultados señalaron que las concentraciones de contaminantes fueron disminuyendo desde las zonas industriales y urbanas a las suburbanas y rurales; también indicaron que los niveles de concentración de la mayoría de los contaminantes fueron altos para las zonas industriales y urbanas, indicando que estas concentraciones son comparables con los de otras grandes ciudades del mundo. Para el análisis se encontró un rango de concentración para todos los metales entre  $3,8 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$  hasta  $7,93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .<sup>[23]</sup>

**Díaz (2008)** estudió la aplicación de los líquenes *Parmotremasp.* y *Physciasp.* como biomonitores de contaminación para la determinación de los siguientes metales pesados Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn, empleando un muestreo del tipo activo. Estos organismos estuvieron durante períodos de tres y seis meses en las estaciones de calidad de aire a cargo del Ministerio del Poder Popular para el Ambiente, ubicadas en los sectores: Bello Campo, Cementerio, CORE 5 (Tazón) y Los Ruices. La metodología que empleó fue congelar con nitrógeno líquido y pulverizar con la ayuda de un mortero de ágata, el polvo formado fue homogeneizado y secado en la estufa a 60°C durante 2 días luego fueron pesadas submuestras de 250 mg, digeridas en 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado utilizando un bloque digestor a 120 °C y durante 8 h para aforar a 25 mL con agua desionizada luego filtró y por último la determinación de las concentraciones

de los analitos lo realizó mediante ICP-OES encontrando un rango de concentración entre  $(2-1373)\mu\text{g/g}$  con el empleo del líquen *Parmotrema* sp y  $(1-1469)\mu\text{g/g}$  con el empleo del líquen *Physcia* sp.<sup>[24]</sup>

**Arguello (2009)** estudió la distribución de metales pesados en una transecta entre la quebrada Quintero y Altamira (Caracas) con un total de 10 estaciones de muestreo empleando líquenes del género *Pyxine* y la bromelia *Tillandsia recurvata* (L). L como monitores de contaminación atmosférica. La metodología utilizada para la determinación de los elementos consistió en la pulverización del biomaterial con nitrógeno líquido, para su posterior digestión. El análisis se realizó mediante ICP-OES permitiendo registrar las concentraciones de los siguientes metales: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V y Zn. En esta investigación las concentraciones de los metales antes mencionados variaron a lo largo de la transecta, destacando que para alturas entre 890-1200m, se encontraron máximos valores de concentración. Los resultados que obtuvieron con el empleo de líquenes fue en rango de concentración promedio para todos los metales estudiados:  $4,20 \pm 0,75\mu\text{g/g}$  hasta  $760,71 \pm 7,81\mu\text{g/g}$ ; y el rango de concentración promedio obtenida mediante el empleo de *Tillandsia* fue:  $1,66 \pm 0,58\mu\text{g/g}$  hasta  $112,44 \pm 8,60\mu\text{g/g}$ .<sup>[25]</sup>

**Hurtado (2010)** realizó un estudio empleando líquen *Parmotrema sanctiangelii*, empleando un muestreo del tipo activo. Los especímenes fueron trasplantados desde la Universidad Simón Bolívar hasta los alrededores de la población minera de Tiara (5 puntos en una transecta). Adicionalmente fueron tomadas muestras de suelo superficial en la zona más distante y cercana a la minera con la finalidad de realizar estudios sobre el factor de enriquecimiento de los metales.

La metodología empleada para analizar las muestras de liquen consistió en la pulverización inicial con nitrógeno líquido en un mortero de ágata. Posteriormente fueron secados en una estufa por 2 horas y subsiguientemente pesados 350 mg de cada muestra para disolverlas en  $\text{HNO}_3$  concentrado de grado p.abidestilado, empleando para ello un bloque digestor a una temperatura de  $120^\circ\text{C}$  durante 8 horas. La solución resultante fue filtrada y enrasada en 25 mL con agua desionizada para determinar los metales (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, V, Zn y Ti) mediante el uso de espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS), Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES) y el Analizador Directo de Mercurio MA-80. Las muestras de suelo superficial fueron disueltas según la misma metodología descrita anteriormente, pero esta vez empleando 500 mg para cada alícuota. Como resultado obtuvo que las concentraciones de los metales estudiados estaban entre el siguiente rango: 1,50-1270 mg/kg. <sup>[26]</sup>

#### 4. 2 Antecedentes Internacionales.

A continuación se desarrollarán las diferentes investigaciones internacionales en relación a esta investigación.

**Pignataet al.(2002)** investigaron la calidad atmosférica de Argentina, a través de la determinación de los metales pesados utilizando *Tillandsia capillaris* como biomonitor. El estudio se fundamentó en la determinación de los siguientes elementos: Co, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb y Zn, en 80 puntos de muestreo (en un área aproximada de  $50000 \text{ km}^2$ ), Las 80 muestras fueron recogidas de los puntos de muestreo y analizadas mediante la técnica de espectrometría de absorción atómica. <sup>[27]</sup>



En el bioacumulador se encontró un rango de concentración para los metales ya mencionados de  $0,266 \pm 0,111 \mu\text{g/g}$  hasta  $1983,843 \pm 458,456 \mu\text{g/g}$ . De acuerdo a los resultados obtenidos de mapas de distribución geográfica de los metales, la investigación señala que el Ni mostró un origen principalmente antropogénico, con valores más altos en lugares próximos a los centros industriales. Para el Zn los valores más altos se encontraban en zonas de desarrollo agrícola, lo mismo se observó para el Cu, cuya presencia puede estar relacionada al uso de plaguicidas.<sup>[27]</sup>

**Figueiredo et al. (2006)** escogieron la especie *Tillandsia usneoides* como biomonitor, para la determinación de metales pesados en la región metropolitana de São Paulo-Brasil. Se trasplantaron 5 de estos especímenes en cada uno de los 10 sitios de la ciudad escogidos como puntos de muestreo; otros fueron colocados en zonas no contaminadas, tomadas como referencia para ser comparadas con las concentraciones obtenidas en los demás puntos. El tiempo de muestreo fue de 2 meses. La determinación de la concentración de los metales fue mediante la técnica de activación por neutrones con la cual se encontró una concentración mínima en los metales determinados de  $0,48 \pm 0,02 \mu\text{g/g}$  y una máxima de  $1227 \pm 30 \mu\text{g/g}$ .<sup>[28]</sup>

**Bedregal et al. (2009)** emplearon el monitoreo activo en varias ciudades de Perú utilizando el liquen *Usnea* y la bromelia *Tillandsia capillaris*. Los elementos: As, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, La, Na, Rb, Sb, Sc, Sm, Th, Zn, Al, Ca, Cl, V, Mg, Mn y Ti fueron determinados por activación de neutrones. El material vegetal fue recogido en una zona no contaminada y se expuso por tres meses en diferentes puntos de muestreo de la ciudad de Lima, luego fueron colectados, preparados y analizados. Los resultados obtenidos muestran una contaminación significativa en algunas zonas de la ciudad,

procedente de la actividad industrial y de las emisiones vehiculares. Concluyendo que la especie *Tillandsia capillaris* mostró mayor grado de acumulación para la mayoría de elementos cuya fuente de emisión es de origen antropogénico. Sin embargo las muestras del liquen *Usneasp* permitieron la determinación de los 24 elementos antes mencionados, mientras *Tillandsia capillaris* permitió determinar las concentraciones de 23 elementos.<sup>[29]</sup>

**Pignataet al. (2009)** compararon la capacidad de biomonitorero de tres especies de *Tillandsias* a saber: *Tillandsia capillaris*, *Tillandsia recurvata*(L). L., *Tillandsia tricholepis*, y el liquen *Ramalinacelastri* para la determinación de S, Fe, Mn y Zn; mediante el empleo de un muestreo del tipo activo en diferentes zonas de Argentina: urbana, industrial y agrícola en periodos de 3, 6 y 9 meses de exposición. Se tomaron 2,5 g de las muestras y fueron calcinadas en la mufla a una temperatura de 500 °C durante 7 horas, el calcinado se digestó mediante HCl (20%):HNO<sub>3</sub> 5:1 v/v, el residuo se separó de la solución mediante centrifugación y se llevó a un volumen de 25 mL. El análisis se realizó por espectrometría de adsorción atómica obteniéndose rangos de concentración: (1,1- 1511,0)µg/g con el empleo de la *Tillandsia capillaris*, (31,95- 2906,00)µg/g con el empleo de la *Tillandsia recurvata*(L). L., (40,03- 1588)µg/g con el empleo de la *Tillandsia tricholepis* y (28,1- 1580,0)µg/g con el empleo del liquen *Ramalinacelastri* siguiendo este orden de acumulación de metales: *Tillandsia recurvata*(L). L > *Tillandsia tricholepis* > *Ramalinacelastri* > *Tillandsia capillaris*.<sup>[30]</sup>

**Zambrano et al.(2009)** estudiaron las concentraciones de metales pesados como Pb, Ti y V en una zona industrial del valle de Mezquital, México, empleando la especie *Tillandsia recurvata* (L). L como biomonitor activo de la zona. Se sometió a una exposición de 3 meses, ya que este tipo de espécimen no se encontraban en la zona de estudio, para así realizar un muestreo activo. 200 mg de cada muestra fue digestada en

6,0 mL HNO<sub>3</sub> (65%), 4,0 mL HCl (38%) y 0,2 mL HF (48%) en un microondas durante 30 minutos con una temperatura de digestión de 180° C, la solución resultante fue filtrada, llevada a 25 mL con agua desionizada y analizada por ICP-OES. Como resultado encontraron concentraciones de metales que superan entre un 18 a 214% los resultados publicados para otros países. La concentración regional y la variabilidad de las concentraciones de los metales pesados cuantificados fue de (0,8-401,0) µg/g. Como una de las conclusiones se señaló que la especie *Tillandsia recurvata* (L). L es un excelente bioacumulador y biomonitor para la determinación y seguimiento de contaminantes atmosféricos. <sup>[31]</sup>

La tabla 4 presenta una síntesis de todas las referencias antes descritas tanto nacionales como internacionales.

**Tabla 4.** Síntesis de las referencias nacionales e internacionales para la determinación de metales pesados y el empleo de *Tillandsia* como biomonitor de contaminación atmosférica, reportadas en microgramos/ gramos.

| Autor y año                    | Referencia | Muestra                                                | Localidad                     | Especie química             | Instrumentación | Rangos de concentración                                          |
|--------------------------------|------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------|------------------------------------------------------------------|
| <b>Tugues. (1976).</b>         | N          | <i>Tillandsia (L). L</i>                               | Urbana                        | Pb.                         | FAAS            | NR                                                               |
| <b>Jafféet al. (1992)</b>      | N          | Partículas atmosféricas                                | Urbana, rural e industrial    | Pb, Cu, Ni, Zn, Fe y Cd.    | GFAAS           | 7,93 ± 0,35; 0,27 ±0,15*                                         |
| <b>Pignataet al. (2002)</b>    | I          | <i>Tillandsia capillaris</i>                           | Urbana<br>Rural<br>Industrial | Co, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb y Zn | FAAS            | 0,017±0,002;<br>1983,843±458,456                                 |
| <b>Figueiredoet al. (2006)</b> | I          | <i>Tillandsia usneoides</i>                            | Urbana                        | Cr, Fe, Zn                  | AAN             | 2,0±0,2 ; 1222±35                                                |
| <b>Díaz (2008)</b>             | N          | Líquenes<br><i>Parmotremasp.</i><br>y <i>Physciasp</i> | Urbana                        | Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn   | ICP-OES         | 2-1373<br>( <i>Parmotremasp.</i> ) y 1-1469( <i>Physciasp.</i> ) |
| <b>Arguello (2009).</b>        | N          | <i>Tillandsia recurvata (L). L</i><br>pasivo           | Urbana                        | Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn   | ICP-OES         | 1,66±0,58; ;<br>460,71±7,81                                      |

NR: No reporta

I: Internacional N: Nacional

\*µg/m<sup>3</sup>

**Tabla 4.**(Continuación).

| Autor y año                   | Referencia | Muestra                                                                                                                                                   | Localidad  | Especie química                                                                                    | Instrumentación | Rangos de concentración                                          |
|-------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------------------------------------------------------------|
| <b>Bedregal et al. (2009)</b> | I          | Liquen <i>Usnea</i> y <i>Tillandsia capillaris</i>                                                                                                        | Urbana     | As, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, La, Na, Rb, Sb, Sc, Sm, Th, Zn, Al, Ca, Cl, V, Mg, Mn y Ti      | AAN             | NR                                                               |
| <b>Pignataet al. (2009)</b>   | I          | (a) <i>Tillandsia capillaris</i> , (b) <i>Tillandsia recurvata</i> (L). L, (c) <i>Tillandsia tricholepis</i> , (d) liquen <i>Ramalinacelastris</i> activo | Urbana     | S, Fe, Mn, Zn                                                                                      | AAS             | 1,113-1511 (a), 31,95-2906 (b), 40,03-1588(c) y 28,05- 1580 (d). |
| <b>Zambrano et al. (2009)</b> | I          | <i>Tillandsia recurvata</i> (L). L activo                                                                                                                 | Industrial | As, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, La, Na, Rb, Sb, Sc, Sm, Th, Zn, Al, Ca, Cl, V, Mg, Mn y Ti, Cd. | ICP-OES         | 0,2-1398                                                         |
| <b>Hurtado 2010</b>           | N          | Liquen <i>Parmotrema sanctiangeli</i> activo                                                                                                              | Industrial | Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, V, Zn y Ti                                     | FAAS<br>ICP-AES | 1,50-1270                                                        |

I: Internacional N: Nacional

## 5. OBJETIVOS

### 5. 1 Objetivo general.

Estudiar los metales pesados, al suroeste del área metropolitana de Caracas empleando *Tillandsia recurvata*(L). L como biomonitor de la contaminación atmosférica.

### 5. 2 Objetivos específicos.

Diseñar un plan de muestreo para la zona en estudio que está orientado en la dirección de la línea 3 del Metro de Caracas.

Ejecutar un monitoreo pasivo empleando a la *Tillandsia recurvata*(L). L como biomonitor de contaminación.

Determinar los metales pesados Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V y Zn mediante espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).

Diseñar un mapa con la distribución de las concentraciones de los metales a lo largo de la transecta de estudio.

## **6. AREA DE ESTUDIO**

La siguiente sección describirá las características en relación al área en estudio.

### **6.1 Ubicación geográfica y datos demográficos.**

La ciudad de Caracas está situada en la zona centro-norte del país, a unos 15 km del Mar Caribe, localizada geográficamente a la longitud oeste de 66° 55' y latitud norte de 10° 30'. El Municipio Libertador sólo lo constituye el Distrito Capital, y junto con los Municipios Baruta, Chacao, El Hatillo y Sucre, pertenecientes al estado Miranda, conforman el Distrito Metropolitano. Caracas tiene una extensión territorial de 650 km<sup>2</sup>, y una población de 3.220.540 habitantes (sin incluir ciudades periféricas). Posee 1.246.910 vehículos (aproximadamente el 24% del parque automotor en circulación de Venezuela) <sup>[32]</sup>.

### **6.2 Fuentes móviles de contaminación.**

Las vías más importantes de Caracas incluyen las autopistas: del Este, Valle-Coche, Francisco Fajardo, Francisco de Miranda, Boyacá (Cota Mil), Caracas-Baruta y Caracas-La Guaira. Actualmente, no se cuenta con datos de mediciones de flujo vehicular en todas estas vías; sin embargo, los volúmenes de tráfico más grandes están ubicados en la autopista del Este. Otras vías de mediano tráfico, incluyen las avenidas Libertador, Sucre y Bolívar <sup>[33]</sup>.





#### **6.4 Condiciones climáticas.**

El clima de Caracas es de tipo intertropical de montaña, con precipitaciones que varían entre los 900 y 1300 mm anuales en la ciudad, y hasta los 2000 mm en algunas partes de la cordillera. Entre los meses de mayo a diciembre incrementan las precipitaciones, denominada época de lluvia, esta condición se ve reducida entre los meses de enero a abril, denominada época de sequía.<sup>[35]</sup> Las características del terreno hacen que el viento sea canalizado en la dirección Este. La mayor parte del tiempo las masas de aire están calmadas, notándose que en las tardes y temprano en la mañana el aire queda atrapado en la cuenca y se crea una inversión de capas.<sup>[33]</sup>

Los vientos predominantes en el Parque Nacional Warairarepano (El Ávila) y la Cordillera Central son los alisios del N-E, los cuales soplan todo el año. Sin embargo, durante los meses marzo, abril y mayo los vientos alisios confluyen con los vientos que vienen del sur hacia el norte y N-O. La temperatura media anual varía conforme a la ubicación y altitud de la cordillera, teniendo que la temperatura media anual en el valle de Caracas, ronda los 21 °C.<sup>[33]</sup>

## 7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

El primer paso para abordar cada uno de los objetivos propuestos en este trabajo de investigación fue la elaboración de un plan que abarco un diseño que cumplió con las siguientes etapas:



### 7.2 Etapa de pre-campo.

Esta etapa comprendió lo relacionado con la evaluación de la transecta de estudio desde la estación del metro Plaza Venezuela hasta la estación El Mercado la cual corresponde a la línea 3 del Metro de Caracas (ver figura 4) esta etapa fue desarrollada el 21 de abril de 2012. Ya que el monitoreo fue de forma pasiva, cada una de las estaciones se tomaron como punto de referencia y se recorrieron de 100 a 120 metros de distancia para la búsqueda de *Tillandsia recurvata*(L).L en arboles cercanos al punto de referencia. Una vez que se encontraron los individuos de la especie de 5 a 10 cm de diámetro y con flores lo cual representa la madurez de la planta, se anotaron en una hoja de registro los siguientes datos: nombre de la estación del metro, número de muestra, punto de referencia, número de pasos que hay hasta la estación, ubicación en coordenadas desde la estación (Norte, Sur, Este

y Oeste), coordenadas geográficas con un GPS, altura en la que se encontró el espécimen y el número de cada foto asociada a la muestra.

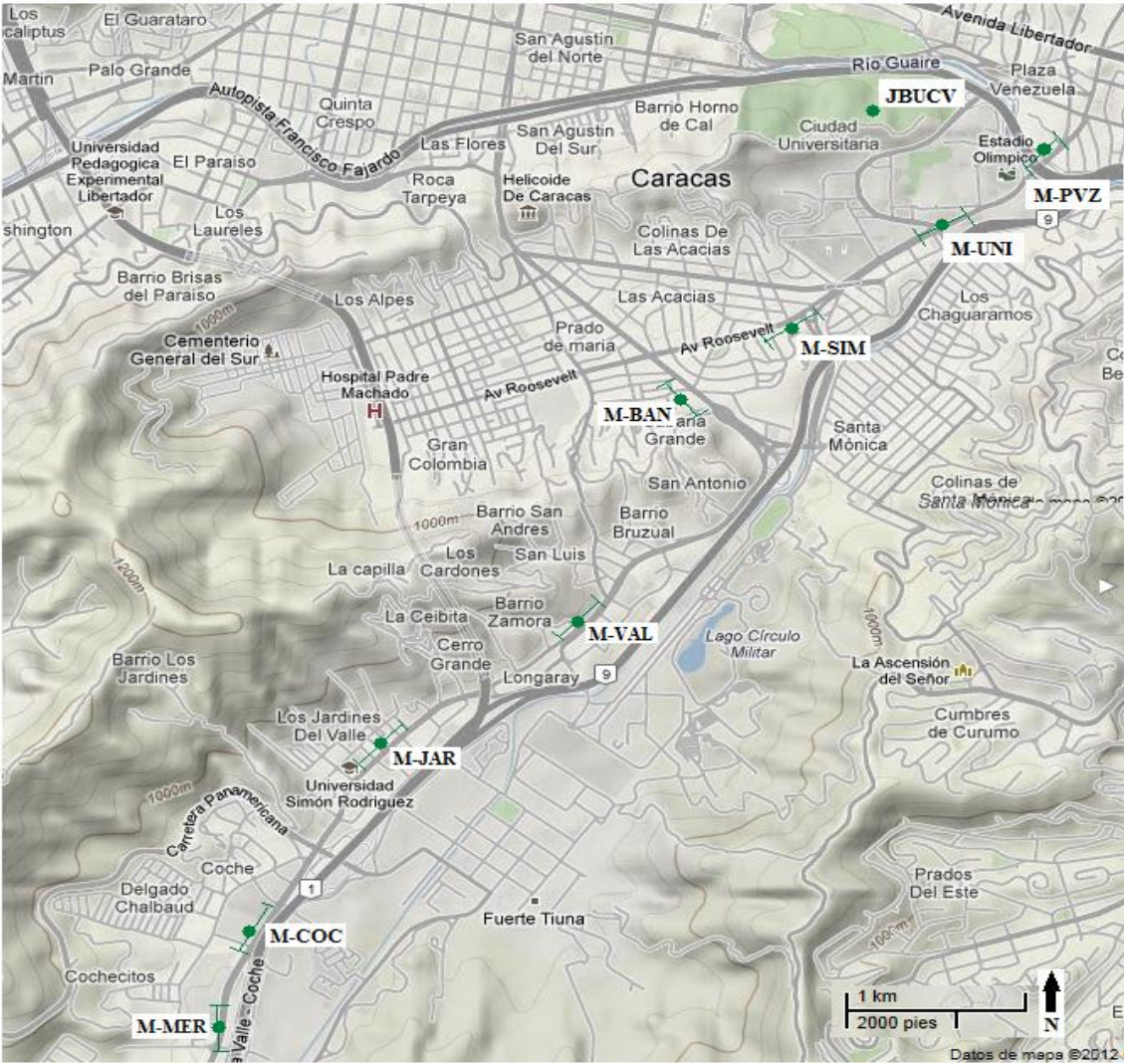


Figura 4. Representación de los puntos de muestreo en el área de estudio. [34]

|                                                                                                             |                      |                |                       |                   |                     |                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------|-----------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|
|  PM,<br>dist a recorrer. | M- MER<br>El Mercado | M-COC<br>Coche | M-JAR<br>Los Jardines | M-VAL<br>El Valle | M-BAN<br>La Bandera | M-SIM<br>Los Símbolos |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------|-----------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|

### 7.3 Etapa de campo.

Esta etapa fue apoyada por la especialista en la familia Bromeliaceae de la Fundación Instituto Botánico de Venezuela “Dr. Tobías Lasser” Prof. Yuribia Vivas. Para la fecha 26 de julio de 2012 se recolectaron 9 especímenes maduros en la zona boscosa del Jardín Botánico (ver figuras 5a, b). Esta zona fue establecida como de referencia, debido a que se encuentra alejada de las vías de tráfico vehicular por lo que se esperaba las concentraciones más bajas de los metales estudiados.



(a)



(b)

**Figura 5.** Etapa de campo, recolección de especímenes en el Jardín Botánico. (Fotografías tomadas por José Jesús Pinto)

El 25 de octubre del 2012 fueron colectados 4 especímenes maduros por cada punto de referencia, según las estaciones del metro de Caracas: Plaza Venezuela, Ciudad Universitaria, Los Símbolos, La Bandera, El Valle, Los Jardines, Coche y El Mercado, para la evaluación de metales pesados lo que correspondió a un total de 36 especímenes. Para la recolección de los individuos de *Tillandsia recurvata* (L). L se utilizaron guantes de látex, lentes de seguridad y una descopadora de 3 metros y medio para con la cual se facilitó la toma de los especímenes ya que estos fueron recolectados a una altura de 3 a 5 metros, basados en estudios previos con líquenes (Fernández et al.(2011)). Finalmente fueron preservados bajo las técnicas de herborización y preservación del material vegetal para su posterior análisis.<sup>[36]</sup>

#### **7.4 Etapa de Laboratorio.**

Esta sección describirá todo el procedimiento experimental desarrollado dentro del laboratorio.

##### **7. 3. 1 Pulverizado.**

Los especímenes fueron sometidos a limpieza para retirar los restos de corteza de árbol e insectos, luego se pulverizaron utilizando nitrógeno líquido en un mortero de ágata dentro de la campana con la ayuda de un recipiente para nitrógeno líquido (Dewar) hasta obtener un polvo homogéneo, posteriormente el material se colocó en la estufa a 60°C durante dos horas, para retirar la humedad de las muestras, estas fueron pesadas nuevamente y se determinó el porcentaje de humedad (ver figura 6).

[26]



**Figura 6.** Pulverización del espécimen.

### **7. 3. 2 Digestión.**

De los especímenes procesados fueron pesados 0,25 gy se vertieron en el tubo de digestión, previamente lavado con agua desionizada y  $\text{HNO}_3$  al 10% v/v. La digestión de la muestra se realizó con 12 mL de una mezcla de  $\text{HNO}_3$  (65%):  $\text{HCl}$  (37%) 3:1 a un rango de temperatura entre 110 y 130 °C dentro de un bloque digestor. Las primeras dos horas se mantuvo a una temperatura de 110° C luego se subió a 120° C durante otras dos horas y al finalizar nuevamente se subió a una temperatura de 130° C durante un aproximado de 3 horas, para un total de 7 horas de digestión. Se filtró el residuo y luego fue secado a 45°C en una estufa durante 4 horas. Posteriormente se pesó y se guardó en bolsas herméticas. Finalmente el volumen se ajustó a 25 mL, la solución fue colocada en recipientes de 50 mL previamente lavados con  $\text{HNO}_3$  al 10% v/v e identificados con el número de la muestra. <sup>[26]</sup>

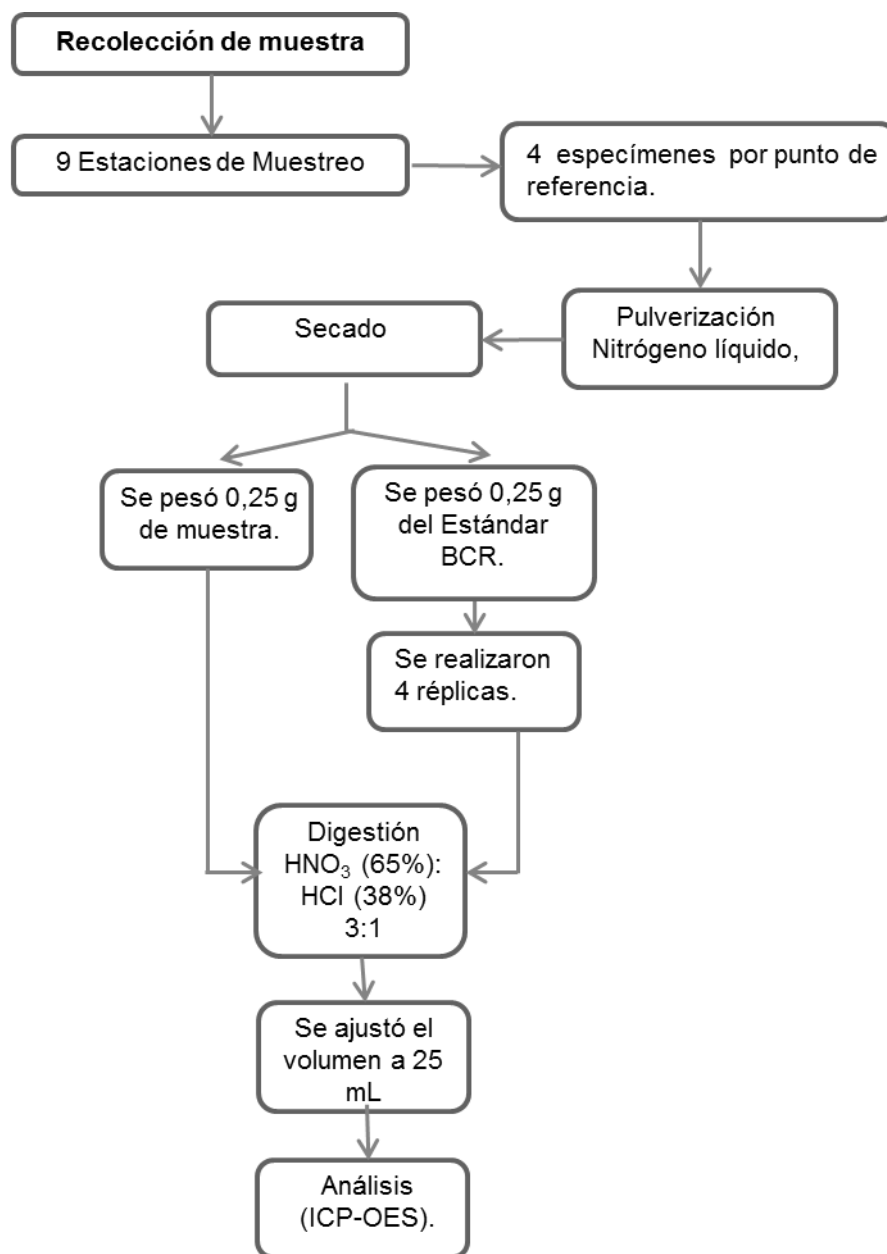


#### 7.4.2 Análisis Instrumental.

Las concentraciones de los metales pesados se determinaron mediante el empleo de la Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES). La obtención de estos análisis (concentraciones en  $\mu\text{g/L}$  de los elementos en las soluciones) fue realizada con la ayuda del Laboratorio de Analítica del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

Para la validación de los resultados de la concentración de cada elemento se empleó el material de referencia N° 482 de la BCR(*Community Bureau of reference*) elementos traza en líquen *Pseudevernia furfurácea*. Se pesaron cuatro réplicas de aproximadamente 0,25 g se llevaron a la estufa durante 4 horas a una temperatura de 100 ° C para retirar la humedad del material y se empleó toda la metodología experimental antes mencionada.<sup>[37]</sup>

La figura 7 presenta de manera esquemática y resumida la metodología experimental para la determinación de los metales pesados.



**Figura 7.** Representación esquemática de la metodología experimental.



#### **7.4.4 Análisis estadístico de datos.**

Los resultados de las concentraciones de metales fueron sometidos a diferentes análisis estadísticos con el fin de clasificar, agrupar y comparar a los mismos. Entre ellos estuvieron: análisis de varianza (ANOVA) y análisis de componentes principales (ACP).

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 8. 1 Tratamiento preliminar.

Los especímenes de *Tillandsia recurvata* (L). L presentan un alto porcentaje de humedad como se puede apreciar en la tabla 5. Para los resultados individuales ver apéndice a, tabla 12. El alto valor obtenido se explica porque este tipo de plantas absorben la humedad de la atmósfera y la depositan en las células presentes en su epidermis denominados “tricomas”, este es su sistema para captar nutrientes disueltos en la humedad del aire y poder sobrevivir en diferentes ambientes. (Ver apéndice b, figura 12)<sup>[38]</sup>

**Tabla 5.** Porcentaje de humedad promedio para los especímenes colectados en la transecta de estudio.

| Espécimen                          | % Humedad | de |
|------------------------------------|-----------|----|
| <i>Tillandsia recurvata</i> (L). L | 70        | 6  |

de: Desviación estándar.

La tabla 6 presenta el porcentaje promedio del residuo una vez finalizada la digestión de cada una de las muestras. Los valores están en el rango de 10 y 25% (ver apéndice a, tabla 14). La presencia de este residuo es atribuible a partículas aerotransportables

depositadas en la epidermis del espécimen que no son solubles en la mezcla ácida empleada.<sup>[26]</sup>

**Tabla 6.** Porcentaje de residuo promedio después de la etapa de digestión de los especímenes.

| Especimen                          | % Residuo | de |
|------------------------------------|-----------|----|
| <i>Tillandsia recurvata</i> (L). L | 17        | 4  |

de: Desviación estándar.

Es por ello que se recomienda el empleo de HF para la disolución total de la muestra. Sin embargo, Tuncel et al. (2004) describieron que la purificación de HF para su posterior uso implica una metodología muy compleja y que al agregar más reactivos a la matriz existe mayor posibilidad de que existan interferencias con los metales a analizar.<sup>[39]</sup>

## 8. 2 Validación de la metodología experimental.

Al aplicar la metodología experimental al material certificado BCR- 482 (elementos traza en liquen *Pseudevernia furfuracea*), se encontró que los metales Cr y Ni están en el rango aceptable, a diferencia del Zn, Pb y Cu cuyas concentraciones están fuera del rango reportado. Permitiendo validar la metodología empleada para el estudio de metales pesados como Cr y Ni en especímenes de *Tillandsia recurvata* (L). L. Es importante destacar que el material certificado empleado no es exactamente de la

misma naturaleza biológica que el utilizado para la determinación de los analitos, ya que no existe aún un estándar para *Tillandsias*, pero funciona efectivamente para la validación de ciertos elementos como se puede observar en la tabla a continuación.

**Tabla 7.** Concentraciones de los metales estudiados expresadas en microgramos/gramos en el material certificado mediante la metodología experimental empleada.

| Concentración<br>certificada |        | Concentración<br>determinada |        |
|------------------------------|--------|------------------------------|--------|
|                              |        | de                           | de     |
| Cr                           | 4,12   | 0,15                         | 4,16   |
| Cu                           | 7,03   | 0,19                         | 5,56   |
| Ni                           | 2,47   | 0,07                         | 2,61   |
| Pb                           | 40,90  | 1,40                         | 34,61  |
| Zn                           | 100,60 | 2,20                         | 114,53 |

de: Desviación estándar

La baja concentración encontrada para el Pb y Cu puede deberse a que no todo el material certificado fue disuelto por la mezcla acida empleada, Tuncel et al. (2004) recomiendan el uso de otros ácidos para lograr la disolución total de la muestra cómo fue mencionado anteriormente, también describen que las bajas recuperación del analito desde el material pueden deberse al uso del bloque digestor y recomiendan el uso del microonda para obtener mayores resultados de recuperación de estos. <sup>[39]</sup>

Por su parte Moreira *et al.* (2005) realizaron un estudio de recuperación de metales sobre muestras de líquenes y señalan que durante el procedimiento experimental pueden existir problemas de contaminación, sobre todo en concentraciones muy bajas de los analitos, esto podría explicar por qué el elemento Zn presenta valores superiores a la concentración reportada para el material. <sup>[40]</sup>

### **8.3 Determinación de los metales estudiados.**

La tabla 8 presenta los valores promedios de concentración calculados para los metales determinados, así como sus valores máximos, mínimos y coeficientes de varianzas respectivamente, en cada una de las localidades evaluadas. En ella se evidencia una variabilidad de las concentraciones promedio para cada metal a lo largo de las localidades. Las concentraciones promedios los metales siguen la secuencia  $Zn > Cu > Pb > Cr > Ni > V$ . El elemento Cd por su parte estuvo por debajo del límite de detección del equipo (ver pie de tabla 8). Los elementos Zn, Cu y Pb presentan la concentración promedio más alta dentro del grupo.

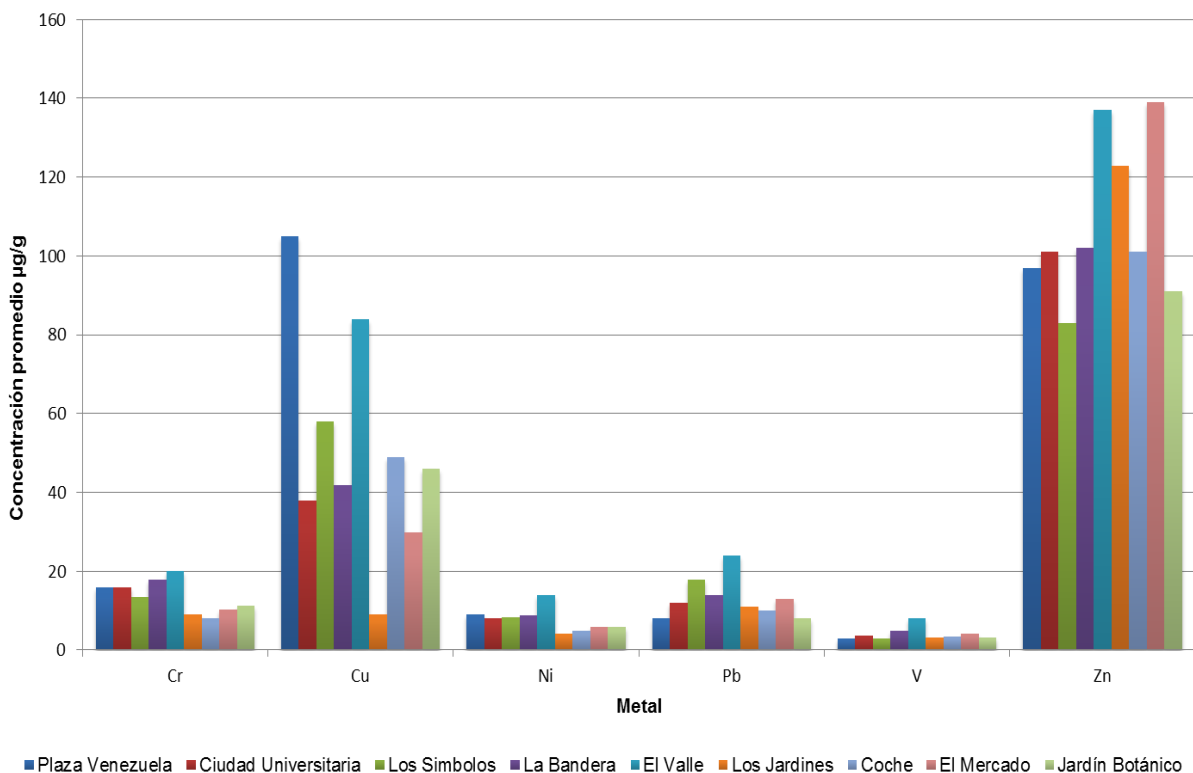
En cuanto a los coeficientes de varianza determinados, estos se encuentran en un rango entre 2 y 90 por ciento, como se puede apreciar en la tabla 8. Estos valores están asociados a la dispersión de los resultados encontrados en cada localidad. Sin embargo, vale la pena destacar que dichos valores son similares a los reportados por autores como Zambrano *et al.* (2009) quienes trabajaron con esta misma especie y describen que no todos los especímenes colectados pueden tener una misma

concentración ya que estos están expuestos a diferentes acontecimientos al azar que el investigador no puede controlar, como la madurez del espécimen y la altura a la cual fue colectado. <sup>[31]</sup>

**Tabla 8.** Concentraciones en (microgramos/gramos) para los metales en cada una de las localidades de estudio.

|                      | Cr                         |    |  | Cu                      |    |  | Ni                        |    |  | Pb                    |    |  | V                          |    |  | Zn                      |    |  |
|----------------------|----------------------------|----|--|-------------------------|----|--|---------------------------|----|--|-----------------------|----|--|----------------------------|----|--|-------------------------|----|--|
|                      | Promedio ± EE              | CV |  | Promedio ± EE           | CV |  | Promedio ± EE             | CV |  | Promedio ± EE         | CV |  | Promedio ± EE              | CV |  | Promedio ± EE           | CV |  |
| Plaza Venezuela      | 16 ± 3 <sup>(ab)</sup>     | 45 |  | 105 ± 57 <sup>(a)</sup> | 25 |  | 9 ± 4 <sup>(b)</sup>      | 90 |  | 8 ± 2 <sup>(a)</sup>  | 48 |  | 3 ± 0,1 <sup>(c)</sup>     | 4  |  | 97 ± 11 <sup>(a)</sup>  | 23 |  |
| Ciudad Universitaria | 16,0 ± 0,5 <sup>(ab)</sup> | 6  |  | 38 ± 21 <sup>(a)</sup>  | 36 |  | 8,0 ± 0,8 <sup>(bc)</sup> | 21 |  | 12 ± 4 <sup>(a)</sup> | 60 |  | 3,7 ± 0,5 <sup>(bc)</sup>  | 24 |  | 101 ± 15 <sup>(a)</sup> | 29 |  |
| Los Simbolos         | 13,4 ± 0,2 <sup>(bc)</sup> | 2  |  | 58 ± 28 <sup>(a)</sup>  | 57 |  | 8,3 ± 0,6 <sup>(bc)</sup> | 15 |  | 18 ± 4 <sup>(a)</sup> | 43 |  | 2,97 ± 0,02 <sup>(c)</sup> | 2  |  | 83 ± 5 <sup>(a)</sup>   | 13 |  |
| La Bandera           | 18 ± 1 <sup>(ab)</sup>     | 13 |  | 42 ± 20 <sup>(a)</sup>  | 13 |  | 8,9 ± 0,5 <sup>(bc)</sup> | 10 |  | 14 ± 2 <sup>(a)</sup> | 31 |  | 5 ± 1 <sup>(b)</sup>       | 37 |  | 102 ± 17 <sup>(a)</sup> | 33 |  |
| El Valle             | 20 ± 1 <sup>(a)</sup>      | 11 |  | 84 ± 10 <sup>(a)</sup>  | 20 |  | 14 ± 1 <sup>(a)</sup>     | 15 |  | 24 ± 7 <sup>(a)</sup> | 51 |  | 8 ± 2 <sup>(a)</sup>       | 41 |  | 137 ± 31 <sup>(a)</sup> | 40 |  |
| Los Jardines         | 9 ± 1 <sup>(c)</sup>       | 21 |  | 9 ± 1 <sup>(a)</sup>    | 25 |  | 4,3 ± 0,5 <sup>(c)</sup>  | 23 |  | 11 ± 4 <sup>(a)</sup> | 71 |  | 3,2 ± 0,2 <sup>(bc)</sup>  | 14 |  | 123 ± 11 <sup>(a)</sup> | 18 |  |
| Coche                | 8 ± 2 <sup>(c)</sup>       | 50 |  | 49 ± 26 <sup>(a)</sup>  | 66 |  | 5 ± 1 <sup>(bc)</sup>     | 39 |  | 10 ± 1 <sup>(a)</sup> | 24 |  | 3,4 ± 0,5 <sup>(bc)</sup>  | 30 |  | 101 ± 26 <sup>(a)</sup> | 51 |  |
| El Mercado           | 10,4 ± 0,9 <sup>(c)</sup>  | 18 |  | 30 ± 19 <sup>(a)</sup>  | 46 |  | 6 ± 1 <sup>(bc)</sup>     | 32 |  | 13 ± 3 <sup>(a)</sup> | 51 |  | 4,3 ± 0,8 <sup>(bc)</sup>  | 38 |  | 139 ± 6 <sup>(a)</sup>  | 9  |  |
| Jardín Botánico      | 11,2 ± 0,8 <sup>(c)</sup>  | 15 |  | 46 ± 35 <sup>(a)</sup>  | 26 |  | 5,9 ± 0,4 <sup>(bc)</sup> | 12 |  | 8 ± 3 <sup>(a)</sup>  | 63 |  | 3,2 ± 0,1 <sup>(bc)</sup>  | 5  |  | 91 ± 6 <sup>(a)</sup>   | 13 |  |
| Max*                 | 26,986                     |    |  | 235,206                 |    |  | 21,975                    |    |  | 35,857                |    |  | 11,175                     |    |  | 178,090                 |    |  |
| Min*                 | 2,889                      |    |  | 5,800                   |    |  | 2,657                     |    |  | 1,862                 |    |  | 2,737                      |    |  | 26,364                  |    |  |

Cd < LD    EE: Error estándar    CV: Coeficiente de Variación; a, b, c: grupos estadísticamente significativas con 95% de confianza según prueba de análisis de la varianza. \* Valores determinados por el programa STATISTICA, máximo y mínimo valor encontrado entre los 36 valores reportado para cada metal estudiado.



**Figura 8.** Concentraciones promedio en (microgramos/gramos) para los metales en cada una de las localidades de estudio.

El Valle es la localidad que presenta las mayores concentraciones de los metales Pb, Cr, Ni y V. El elemento Cu presenta un valor máximo de concentración promedio en Plaza Venezuela y para el elemento Zn su valor máximo se encontró en El Mercado. El Jardín Botánico presentó en efecto los valores más bajos de concentración para la mayoría de los metales como se puede apreciar en la tabla 8. La figura 8 ilustra las concentraciones de cada metal estudiado en cada una de las localidades y permite observar fácilmente el comportamiento de estos en toda la transecta.

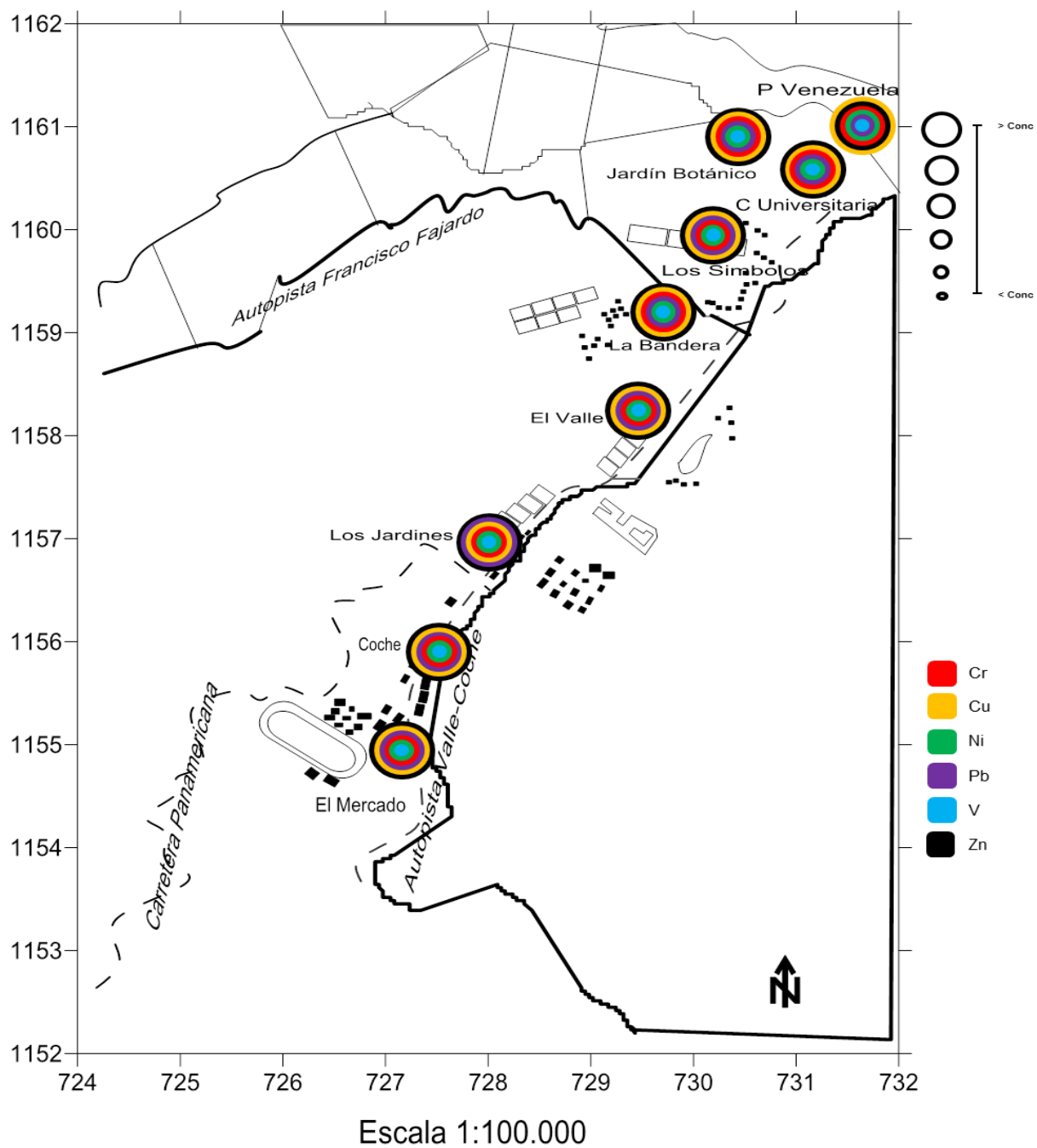


La localidad de El Valle está comprendida entre la autopista Valle-Coche y la carretera intercomunal Valle-Coche las cuales son de tránsito vehicular continuo, los especímenes fueron colectados en las cercanías de la carretera y del centro comercial de El Valle donde el tráfico de vehículos es mayor, es por ellos que los especímenes colectados pudieron estar fuertemente expuestos a altas emisiones vehiculares.

#### **8.4 Distribución de los metales estudiados a los largo de la transecta.**

La figura 9 realizada en SURFER 10 ilustran la distribución de las concentraciones de cada uno de los metales determinados para los especímenes colectados, a lo largo de todas las localidades que conforman la transecta de estudio.<sup>[28]</sup> Dicha distribución es representada por círculos de colores de diferentes tamaños que indican que tan concentrados están estos elementos en la localidad estudiada.

La aplicación de los mapas de distribución de concentración permite de una forma rápida e ilustrativa ver la variación de las concentraciones de cada uno de los metales, como también establecer la concentración determinada en la localidad estudiada y a fin de poder comparar entre ellas.



**Figura 9.** Distribución de las concentraciones para cada metal.

Un estudio más detallado de las localidades implicaría estudiar cada una por separado, como un área específica, con un número mayor de puntos de muestreo, realizar un mapa para cada localidad y finalmente emplear isolíneas de concentración que permitan observar un degrade de colores a lo largo de las localidades.

## **8. 5 Análisis estadístico de los resultados para los metales estudiados.**

A continuación se presentarán los resultados y análisis para cada una de las pruebas estadísticas realizadas.

### **8. 5. 1 Test de homogeneidad de Brown-Forsythe.**

Para verificar la homogeneidad de los datos obtenidos para cada metal estudiado se empleó la prueba a priori de Brown-Forsythe donde se tienen como hipótesis nula que todos los datos no presentan dispersión de homogeneidad cuando  $p > 0,05$ . Por otra parte se rechaza dicha hipótesis si  $p < 0,05$  donde los datos serían no homogéneos y se emplearía el análisis de varianza no paramétrico.

La tabla 9 presenta los resultados para la prueba de Fisher y los valores de probabilidad (p) para cada metal, donde se puede apreciar que las probabilidades están por encima de 0,05 aceptando la hipótesis nula de la prueba aplicada y permitiendo al empleo del ANOVA de una vía, ya que los resultados obtenidos para esta prueba a priori están por encima de 0,05 por ende los datos presentan una distribución normal con respecto a la tendencia lineal determinada por el programa STATISTICA, representada por el eje

horizontal en la gráfica de homogeneidad (ver apéndice c, gráficas 1a-1f) con lo cual se cumple el supuesto de distribución normal de la población para aplicar el análisis de varianza como se mencionó anteriormente.

**Tabla 9.** *Análisis de la homogeneidad de varianza para las concentraciones obtenidas para cada uno de los elementos metálicos estudiados.*

|    | <b>F</b> | <b>p</b> |
|----|----------|----------|
| Cr | 0,981261 | 0,472330 |
| Cu | 1,773968 | 0,128438 |
| Ni | 0,602370 | 0,767252 |
| Pb | 0,837985 | 0,578182 |
| V  | 1,736442 | 0,137025 |
| Zn | 0,796013 | 0,611179 |

F: Valor obtenido mediante la prueba de Fisher

p: Probabilidad de significancia

### 8. 5. 2 Análisis de varianza (ANOVA).

El análisis de varianza (ANOVA) de una vía para las concentraciones obtenidas de los metales estudiados a lo largo de la transecta, se basa en dos hipótesis para permitir diferenciar entre las localidades, donde se tiene como hipótesis nula que todas las localidades estudiadas sean iguales para una probabilidad  $p > 0,05$ , por lo que no presentan diferencias significativas estadísticamente. Pero, si  $p < 0,05$  se rechaza la primera hipótesis y se obtiene que al menos una localidad es diferente estadísticamente.

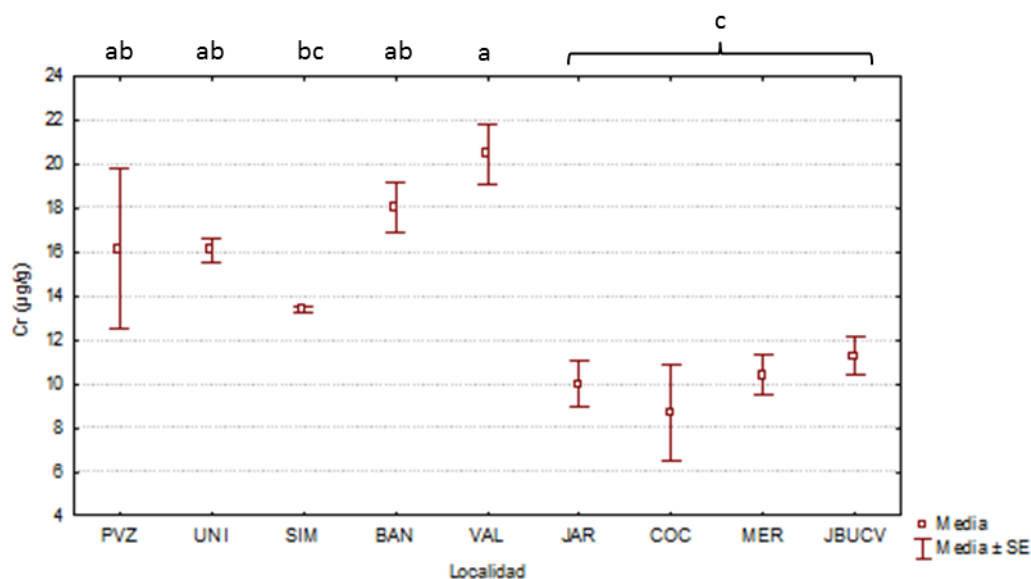
**Tabla 10.** *Análisis de varianza para las concentraciones obtenidas para cada uno de los elementos metálicos estudiados.*

|    | <b>F</b> | <b>p</b> |
|----|----------|----------|
| Cr | 5,635813 | 0,000339 |
| Cu | 0,940659 | 0,501087 |
| Ni | 3,081367 | 0,013973 |
| Pb | 1,888143 | 0,105439 |
| V  | 5,804545 | 0,000273 |
| Zn | 1,575064 | 0,180732 |

F: Valor obtenido mediante la prueba de Fisher      p: Probabilidad de significancia

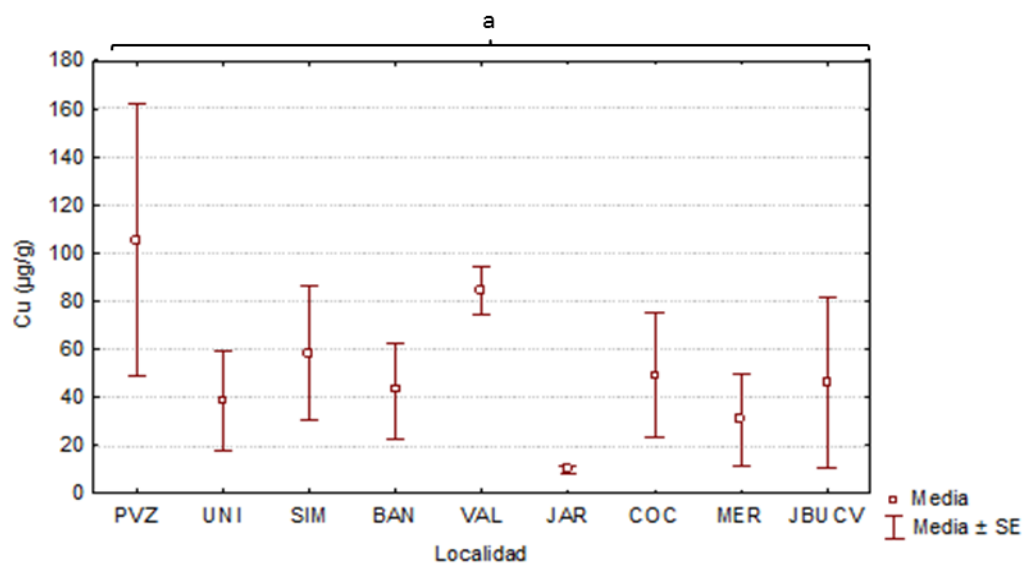
La tabla 10 presenta los resultados obtenidos de la prueba de Fisher para cada metal, las probabilidades de los análisis con  $p > 0,05$  para los metales Zn, Pb y Cu permiten aceptar la hipótesis nula, indicando que para estos metales las concentraciones son uniformes a lo largo de la transecta estudiada. Las probabilidades con  $p < 0,05$  para los metales Cr, V y Ni, indican que al menos una de las localidades donde fueron estudiados estos metales es estadísticamente diferente, lo que señala que la distribución de las concentraciones de estos metales no son uniformes a lo largo de la transecta en comparación de los metales Zn, Pb y Cu, cabe destacar que estos son los que presentan las concentraciones promedios más altas a lo largo de la transecta, lo que puede dar una explicación del porque para estos metales las localidades en conjunto son una sola.

Las figuras a continuación (10a-10f) representan gráficas de cajas y bigotes, esta herramienta estadística permite estudiar las diferencias entre las localidades bajo las varianzas o errores estándar hallados para cada concentración de los metales estudiados. Al observar las seis figuras puede interpretarse que la localidad con mayores concentraciones para la mayoría de los metales estudiados es El Valle. Por otra parte el Cu y Zn presentaron su máxima concentración promedio en Plaza Venezuela y El Mercado.

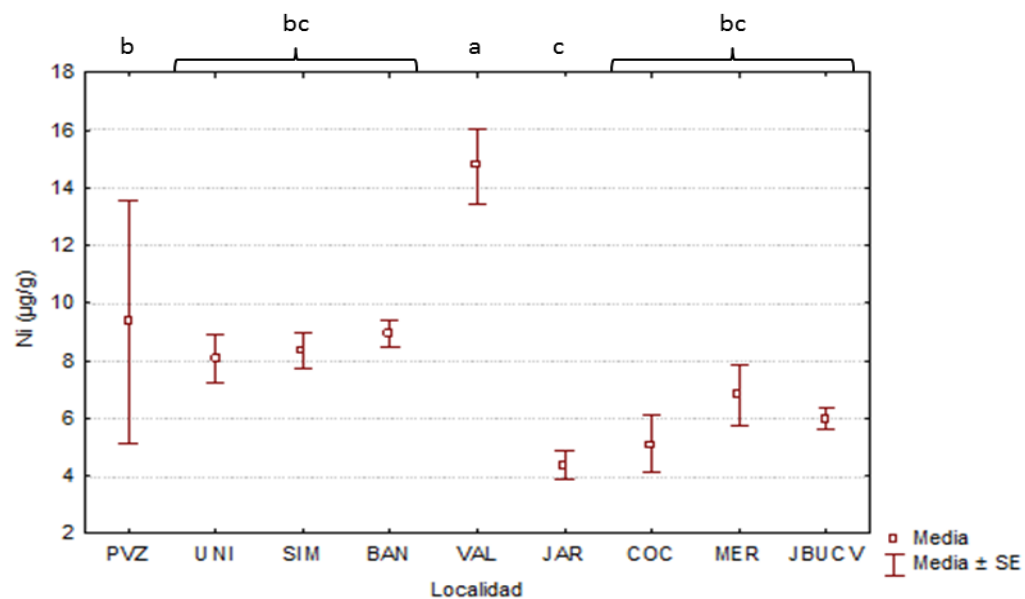


**Figura 10a.** Caja gráfica para Cr.

a, b, c, ab, bc : grupos estadísticamente significativos con 95% de confianza según prueba de análisis de la varianza. PVZ: Plaza Venezuela, UNI: Ciudad Universitaria, SIM: Los Símbolos, BAN: La Bandera, VAL: El Valle, JAR: Los Jardines, COC: Coche, JBUCV: Jardín Botánico.

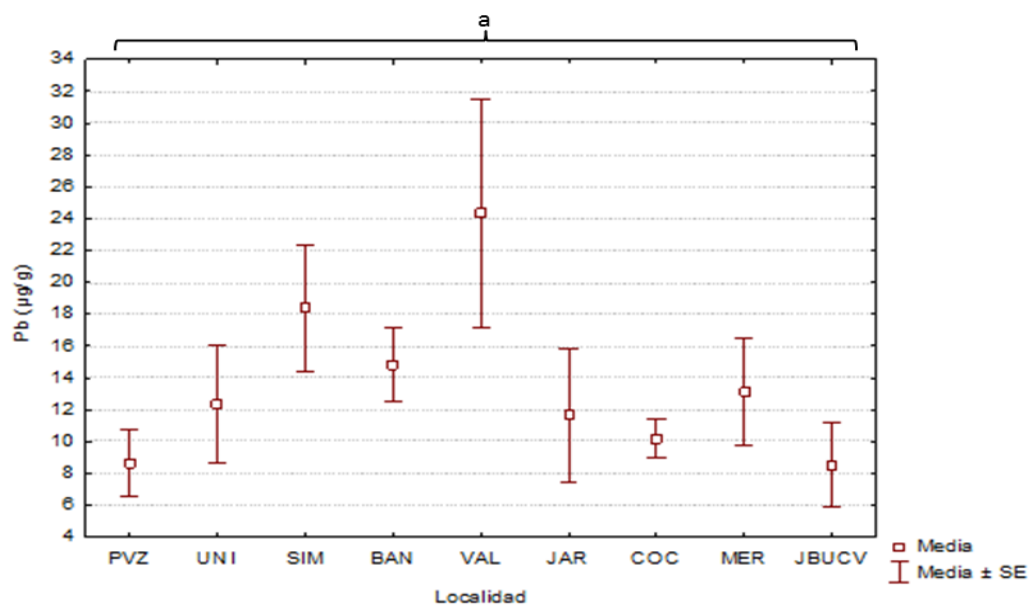


**Figura 10b.** Caja gráfica para Cu.

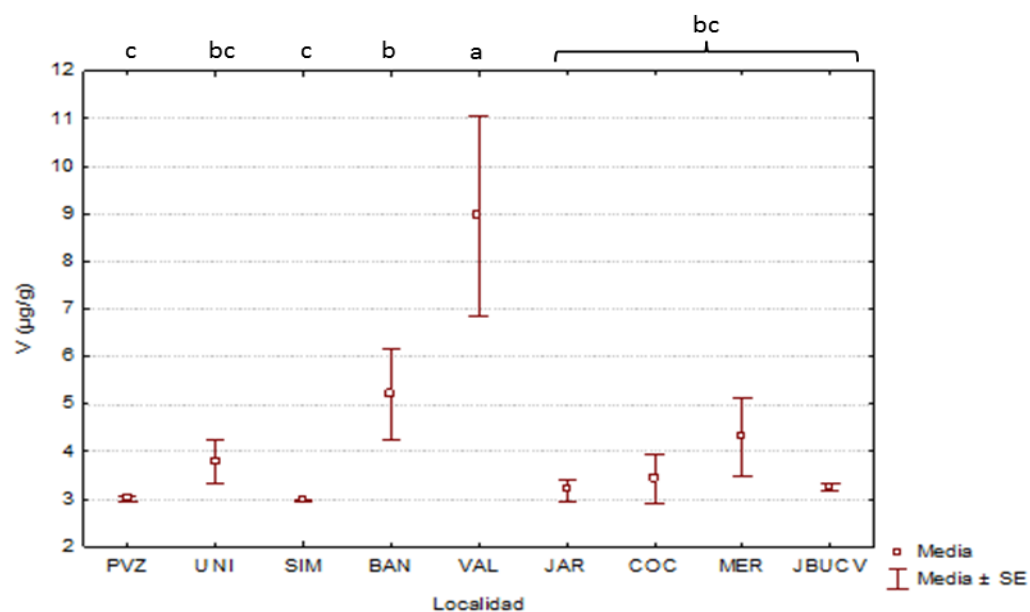


**Figura 10c.** Caja gráfica para Ni.

a,b,c, ab, bc: grupos estadísticamente significativos con 95% de confianza según prueba de análisis de la varianza. PVZ: Plaza Venezuela, UNI: Ciudad Universitaria, SIM: Los Símbolos, BAN: La Bandera, VAL: El Valle, JAR: Los Jardines, COC: Coche, JBUCV: Jardín Botánico.



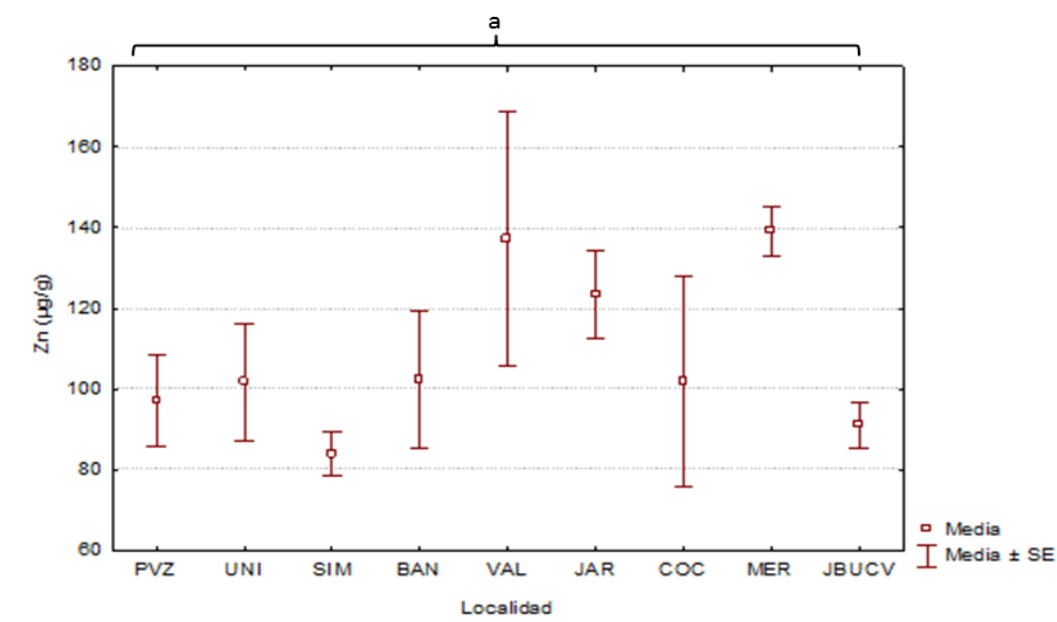
**Figura 10d.** Caja gráfica para Pb.



**Figura 10e.** Caja gráfica para V.

a,b,c, ab, bc: grupos estadísticamente significativos con 95% de confianza según prueba de análisis de la varianza. PVZ: Plaza Venezuela, UNI: Ciudad Universitaria, SIM: Los Símbolos, BAN: La Bandera, VAL: El Valle, JAR: Los Jardines, COC: Coche, JBUCV: Jardín Botánico.





**Figura 10f.** Caja gráfica para Zn.

a,b,c, ab, bc: grupos estadísticamente significativos con 95% de confianza según prueba de análisis de la varianza. PVZ: Plaza Venezuela, UNI: Ciudad Universitaria, SIM: Los Símbolos, BAN: La Bandera, VAL: El Valle, JAR: Los Jardines, COC: Coche, JBUCV: Jardín Botánico.

**Figura 10.** Representaciones gráficas de bigote para cada uno de los metales estudiados a lo largo de las localidades.

Los metales Zn y Pb no presentan diferencias estadísticamente significativas entre las localidades ya que las concentraciones determinadas pueden moverse en un mismo rango según el error estándar representado para cada metal, determinado a lo largo de la transecta como se puede apreciar en las figuras (10a, 10b), entonces se podría decir que todas las localidades se comportan como una sola.

Algo similar ocurre con el elemento Cu, ya que la localidad de Los Jardines no entra entre el rango de ninguna de las demás localidades (ver figura 10f), es por ello que mediante este gráfico se podría decir que todas las localidades estudiadas para este metal son iguales a excepción de esta localidad. Aunque ciertamente la prueba de varianza señala que para este metal no existe diferencias significativas entre las localidades, esto se debe a que esta prueba no solo toma en consideración el error estándar en cada localidad sino que también promedia estos errores y busca diferencias entre las variables dependientes.

Los metales Cr, Ni y V son los que presentan diferencias debido a que varias concentraciones en diferentes localidades no se mueven dentro del rango del error de otra localidad tal y como es el caso de Plaza Venezuela y El Valle en la figura 10e en la determinación de V.

En lo que respecta al test de Duncan es una herramienta que permite hallar la mínima diferencia entre las localidades estudiadas para cada metal de acuerdo a la concentración y al error estándar reportado, si existe diferencia agrupa las localidades e indica cuáles de ellas son iguales y cuáles son diferentes. La tabla 8 indica a qué grupo pertenece cada localidad para cada metal (ver página 63).

Los metales Zn, Cu y Pb pertenecen al mismo grupo (a) permitiendo señalar que no hay diferencias entre las localidades y que las concentraciones encontradas para estos metales es uniforme e igual estadísticamente a lo largo de la transecta de estudio, como se estableció mediante la prueba de análisis de varianza y los gráficos de cajas y bigotes antes descritos. Los metales Cr, Ni y V pertenecen a diferentes grupos.

El elemento Cr mediante la caja gráfica de bigotes se encuentra que la transecta está conformada por dos localidades. Sin embargo, mediante el test de Duncan se encontró cuatro diferentes grupos: (a) conformado por la localidad de El Valle, el grupo (ab) conformado por las localidades Plaza Venezuela, Ciudad Universitaria y La Bandera, el grupo (bc) por la localidad de Los Símbolos y el grupo (c) conformado por las localidades Jardín Botánico, El Mercado, Coche y Los Jardines, como se puede apreciar en la figura 10a.

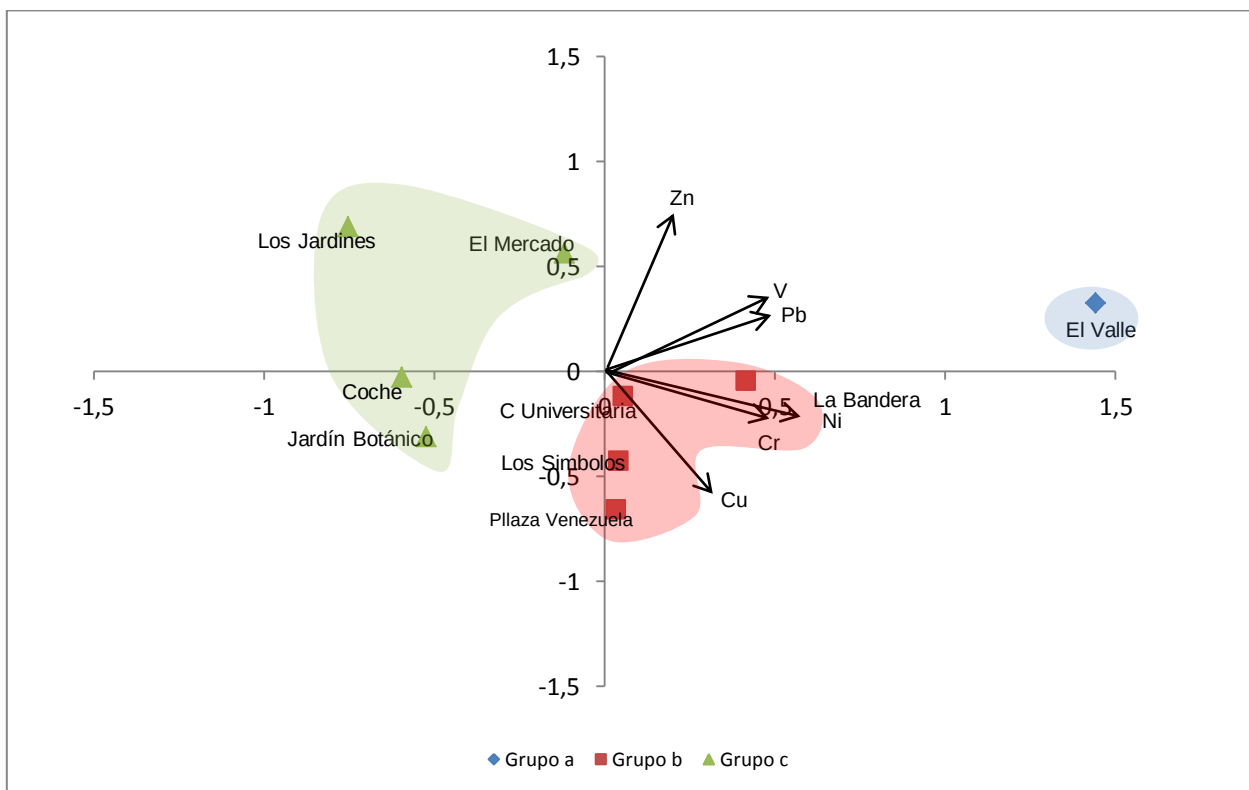
El elemento V mediante la caja gráfica de bigote se observan cuatro grupos significativos lo cual corresponde al número de grupos que el test de Duncan señala: (a) conformado por la localidad de El Valle, un grupo (b) conformado por la localidad de La Bandera, un grupo (bc) constituido por las localidades Plaza Venezuela, Ciudad Universitaria, Los Símbolos, Coche, El Mercado y Jardín botánico y un grupo (c) constituido por la localidad de Los Jardines.

Finalmente, en caso del elemento Ni se observan tres grupos significativos estadísticamente al visualizar la caja gráfica de bigote, en comparación del test de Duncan donde se aprecian 4 grupos: un grupo (a) nuevamente conformado por la localidad de El Valle, un grupo (b) conformado por la localidad de Plaza Venezuela, un grupo (bc) conformado por las localidades de El Mercado, Coche, La Bandera, Los Símbolos, Ciudad Universitaria y Jardín Botánico y para culminar un grupo (c) conformado por la localidad de Los Jardines. De manera ilustrativa se puede apreciar el test de Duncan en las gráficas 2a-2f, apéndice c.

La diferencia entre estas dos pruebas es que mediante las cajas gráficas de bigote se puede ver que grupos son estadísticamente diferentes o iguales mediante el error estándar encontrado para cada concentración promedio en las localidades que conforman la transecta. Por su parte el test de Duncan no sólo toma en cuenta el error estándar sino que también promedia estos errores y de allí halla la diferencia entre las localidades como se mencionó anteriormente al comparar el análisis de varianza con las cajas gráficas de bigote.

### **8. 5. 3 Análisis de componentes principales (ACP).**

La figura 11 representa de manera gráfica los resultados obtenidos para el análisis multivariado de componentes principales. En ella se muestran las seis variables involucradas (Cr, Cu, Ni, Pb, V y Zn) en sólo dos dimensiones con un 85 % de los datos (ver tabla 18, apéndice d). Esta herramienta estadística también permite determinar si las localidades estudiadas son estadísticamente diferentes o iguales.



**Figura 11.** Representación gráfica del análisis de componentes principales de los metales estudiados a lo largo de la transecta de estudio.

En este caso se observan tres grupos: (a) que está compuesto por la localidad de El Valle con las concentraciones más altas de los metales estudiados; (b) conformado por las localidades Plaza Venezuela, Ciudad Universitaria, Los Símbolos y La Bandera con concentraciones intermedias; y (c) que agrupa las localidades Jardín Botánico, El Mercado, Coche y Los Jardines con los valores más bajos de concentración.

Los vectores que representan a cada uno de los metales señalan las localidades en donde los elementos están más acumulados, siendo Zn, Pb y V los más acumulados hacia el grupo (a) conformado por la localidad de El Valle, mientras que Cr, Cu y Ni son más acumulados hacia el grupo (b) y menos acumulados hacia las localidades que conforman el grupo (c). Estos metales son más acumulados hacia estos grupos ya que estos dos están conformados por la carretera Valle-Coche y cabe destacar que desde la localidad de El Valle hasta la localidad de Plaza Venezuela el tráfico vehicular es mayor y los embotellamientos de las vías son continuos, diariamente, lo cual hace que los especímenes estén más fuertemente expuestos a las emisiones vehiculares.

En comparación con la herramienta estadística ANOVA, el análisis de componentes principales permite agrupar todas las variables y presentarlas en dos dimensiones y de esta forma obtener un resultado más concreto, en cuanto a las localidades estudiadas englobando las concentraciones de todos los metales. El ANOVA por su parte permite diferenciar las localidades para cada metal por separado.

En lo que respecta a las fuentes de los metales Zn, Cu, Ni y Cr estos están principalmente relacionadas con emisiones en condiciones de altas temperaturas en actividades antrópicas (industria y transporte) y biogénicas.<sup>[41]</sup> Estos metales pueden considerarse característicos en las emisiones vehiculares, por ser el resultado de un proceso de combustión a altas temperaturas de aceites de motor<sup>[42]</sup>. Alguna cantidad del aceite usado por el motor entra al aire proveniente del tubo de escape del vehículo, este aceite contiene diferentes compuestos orgánicos provenientes del petróleo como hidrocarburos alifáticos, aditivos anticorrosivos como sulfonatos de metales pesados y alquilo-ditiofosfatos de zinc, estos metales también pueden provenir del desgaste de las partes metálicas del motor.<sup>[43, 44]</sup>

Los niveles de Zn también están estrechamente relacionados con el empleo y el desgaste de los cauchos de los vehículos como consecuencia del constante frenado en las colas de alto tráfico vehicular, estos están constituidos por acelerantes como lo es el óxido de zinc. Las concentraciones de Ni y V pueden deberse al tipo de combustible y a la composición de los tubos escapes de los vehículos, en especial los de transporte público que emplean combustible diésel, este está constituido por una pequeña fracción de asfaltenos que tienen metales pesados como níquel, hierro y vanadio.<sup>[45, 46, 47]</sup>

Por otra parte, el Pb es el principal marcador de emisiones vehiculares debido a la combustión incompleta de combustible fósil <sup>[48]</sup>, ya que este presenta tetrametilo de plomo en su composición química como antidetonante.<sup>[49]</sup> Pero para el año 2005 mediante el informe de calidad del aire realizado por MARN-PDVSA establecieron que la gasolina comercializada en nuestro país no contiene plomo, es por ello que este elemento encontrado en los especímenes puede ser atribuido a la remoción de polvo en las avenidas por parte del tráfico vehicular.<sup>[50]</sup>

#### **8. 5. 4 Comparación con investigaciones nacionales e internacionales.**

A continuación en la tabla 11 se presentan las concentraciones promedio de metales pesados determinados en una zona urbana en la ciudad de Caracas para el año 2009 y concentraciones reportadas internacionalmente para otras zonas con el fin de comparar los resultados.

**Tabla 11.** Concentraciones en microgramos/gramos de metales pesados obtenidas por diferentes autores mediante el empleo de la *Tillandsia recurvata* (L).L como biomonitor.

|                        | Cr |    | Cu  |    | Ni |    | Pb |    | V  |    | Zn  |    |
|------------------------|----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|
|                        |    | CV |     | CV |    | CV |    | CV |    | CV |     | CV |
| Estudio Actual         | 20 | 11 | 105 | 25 | 14 | 15 | 24 | 51 | 8  | 41 | 139 | 9  |
| Arguello (2009)        | 33 | 2  | 27  | 2  | 1  | 71 | 34 | 16 | 4  | 10 | 224 | 3  |
| Zambrano et al. (2009) | 6  | 96 | 7   | 72 | 16 | 60 | 33 | 92 | 43 | 86 | 42  | 57 |

En esta investigación se encontraron valores superiores para los metales Cu, Ni y V, y menores concentraciones promedio de Pb, Zn y Cr con respecto a los resultados obtenidos por Arguello (2009), claramente se aprecia que las concentraciones actuales de Pb son menores ya que en la actualidad no se emplea el tetrametilo de plomo como antidetonante, debido a la toxicidad del Pb cuando está presente en el aire<sup>[49]</sup>, con una comparación estadística con respecto a los coeficientes la concentración reportada en este estudio y Arguello (2009) son iguales ya que ambas se pueden mover entre los rangos, la zona de estudio en esta investigación se encuentra mucho más afectada por el continuo tráfico vehicular a diferencia de la zona estudiada por Arguello (2009) es por ello que se aprecia mayores concentraciones para los metales Cu, Ni y V asociados a la quema del combustible diésel y aceites de motor como se mencionó anteriormente.

Al comparar los resultados obtenidos con los encontrados por Zambrano *et al.* (2009) en una zona industrial, se observa que las concentraciones promedio son mayores para la mayoría de los metales pesados a excepción del V, los autores señalan que la alta concentración de estos metales se debe a la que quema de residuos de petróleo como asfáltenos en esta zona industrial, las concentraciones de Ni y Pb son estadísticamente



iguales ya que ambas concentraciones se pueden mover entre los rangos de los coeficientes de varianza, pero el hecho de que la mayoría de las concentraciones encontradas en esta investigación sean mayor que en una zona industrial es preocupante, esto hace pensar que las localidades donde fueron encontradas las mayores concentraciones promedio de estos metales presentan emisiones de estos contaminantes como si fueran zonas industriales a las cuales los habitantes de estas zonas urbanas están expuestos diariamente.

En resumen los resultados obtenidos permiten evidenciar la variabilidad de las concentraciones de los metales estudiados a lo largo de la transecta. Los metales Zn, Cu y Pb No presentan diferencias significativas entre las localidades, en comparación con los metales Cr, Ni y V. Lo anterior pone en manifiesto el potencial de la *Tillandsia recurvata* (L.) L como eficiente biomonitor de metales pesados en la atmosfera.

## 9. CONCLUSIONES

- Las concentraciones promedios de los metales pesados estudiados siguen el orden  $Zn > Cu > Pb > Cr > Ni > V$ . Los valores promedio expresados en microgramos/gramos para cada metal estudiado a lo largo de la transecta de estudio fueron: Zn (83-139), Cu (9- 105), Pb (8- 18), Cr (10,4- 16), Ni (4,3- 14), V (2,97-4,3) y Cd (<LD).
- El análisis de varianza (ANOVA) indicó diferencias estadísticamente significativas con un  $p < 0.05$  para los metales cromo, níquel y vanadio. Los elementos zinc, cobre, plomo no presentan diferencias estadísticamente significativas.
- El análisis de componentes principales permitió definir tres grupos para las localidades estudiadas de acuerdo a las concentraciones y errores estándar determinados. Los metales zinc, plomo y vanadio están más acumulados hacia la localidad de El Valle y cromo, cobre y níquel hacia las localidades comprendidas entre La Bandera y Plaza Venezuela.
- *Tillandsia recurvata* (L). L representa una alternativa para la evaluación de la calidad del aire por metales pesados, debido a su abundancia y distribución en la ciudad así como por su facilidad de colección y tratamiento químico.

## 10. RECOMENDACIONES

- Emplear a la *Tillandsia recurvata* (L.) en un biomonitoreo activo a fin de evaluar su capacidad de acumulación como biomonitor.
- Evaluar otras metodologías alternativas de disolución de la muestra que sean igualmente validas ya que actualmente es difícil encontrar los ácidos necesarios.
- Utilizar a la *Tillandsia recurvata* (L.) para la determinación de otros contaminantes atmosféricos como los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP).

## 11. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Cámara de Fabricantes Venezolanos de Productos Automotores. [Internet]. Venezuela: Parque automotor venezolano 2010 [Consulta el 23 de Marzo de 2012]. Disponible en: <http://www.favenpa.org/index.php/parque>.
- (2) Pignata M, Gudiño G, Wannaza E, Plab R, González C, Carrerasa H, Orellana L. Atmospheric quality and distribution of heavy metals in Argentina employing *Tillandsia capillaris* as a biomonitor. *Environmental Pollution* 120; 2002. 59–68 pp.
- (3) Ponce, D. Contaminantes aéreos y sus efectos en pacientes alérgicos del Valle de Caracas. *Gaceta Médica de Caracas* 117(4); 2009. 274-313.
- (4) Orozco C, Pérez A, González M, Rodríguez F, Alfayate J. Contaminación Ambiental (Una visión desde la Química). 1a edición. Madrid: Thomson Editores; 2004. 301, 326, 680 pp.
- (5) Manahan S. Introducción a la Química Ambiental. 1a Edición. Barcelona: Editorial Reverté; 2007. 667 pp.
- (6) Glynn H y Heinke G. Ingeniería Ambiental. 2a Edición. México: Prentice Hall; 1999.
- (7) Martínez E y Díaz Y. Contaminación Atmosférica (Colección Ciencia y Técnica 45). 1a Edición. España: Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha; 2004. 289 pp.
- (8) Spedding D. Contaminación Atmosférica. 1a Edición. España: Editorial Reverté; 2002. 1-3 pp.
- (9) Miller T. Ciencia Ambiental: preservemos la Tierra. 5a Edición: Ciencias e Ingeniería; 2005. 12 pp.

- (10) Kiely G. Ingeniería Ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión. Volumen I y II. Madrid: McGraw Hill; 1999. 996 pp.
- (11) Duffus J. Heavy metals-a meaningless term. Pure and Applied Chemistry 74. 2002; 793-807.
- (12) Instituto Nacional de Ecología [Internet]. Mexico [Consulta el 6 de Junio de 2012]. Disponible en: [www.ine.gob.mx/sqre-temas/763-sqre-metales](http://www.ine.gob.mx/sqre-temas/763-sqre-metales).
- (13) Migaszewski Z, Galuszka A, Paslawski P. Polynuclear aromatic hydrocarbons, phenols, and trace metals in selected soil profiles and plant bioindicators in the Holy Cross Mountains, South - Central Poland. Environment International 28; 2002.303-313 pp.
- (14) Bealey W, Long S, Spurgeon D, Leith, Cape J. Review and implementation study of biomonitoring for assessment of air quality outcomes. Environment Agency;2008.1-181 pp.
- (15) Wolterbeek B. Biomonitoring of trace element pollution: principles, possibilities and perspectives. Environmental Pollution. 2002; 120. 11-21 pp.
- (16) Mondragón D, Ramírez I, Flores M, García J. La familia Bromeliaceae en México. 1ª Edición. México: Universidad Autónoma Chapingo. 2011; 103 pp.
- (17) Luther H. Alphabetical list of Bromeliad binomials. The Marie Selby Botanical Gardens. Sarasota, Florida, USA. 7th edition. The Bromeliad Society International; 2006. 124 pp.
- (18) Zambrano, A. Estudio de las emisiones de la zona industrial de Tula y su impacto en la calidad del aire regional. Dirección de seguridad y medio ambiente; 2006. B1-B60 pp.
- (19) Skoog D, Holler F, Nieman T. Principios de Análisis Instrumental. 5a Edición. Madrid: Mc Graw Hill; 2001. 1028 pp.

- (20) Vicéns J, Herrarte A, Medina E. Análisis de la Varianza (ANOVA). Universidad Autónoma de Madrid. ISSN 1697-5731, Vol. 26, Nº 1; 2005. 285-286 pp.
- (21) Baró J y Alemany R. Estadística II. Ed. Fundació per a la Universitatoberta de Catalunya. Barcelona. 2000.
- (22) Tugues J. Las plantas como indicadores de plomo en la atmósfera. ActaBotánica de Venezuela;1976.107-173 pp.
- (23) Jaffé R, Carrero H, Cabrera A, Alvarado J. Organic compounds and heavy metals in the atmosphere of the city of Caracas, Venezuela. I Atmosphericparticles, Water, Air and SoilPollution 71; 1992. 293-313.
- (24) Díaz J. Aplicación de los líquenes *Parmotremasp* y *Physciasp* como biomonitores de contaminación por metales pesados, en algunas localidades de la Ciudad de Caracas. Tesis de pregrado en Química, no publicada. Caracas, Venezuela. Universidad Central de Venezuela. 2008.
- (25) Arguello E. Distribución de metales pesados entre la Quebrada Quintero y Altamira- Caracas empleando líquenes y Bromeliáceas como biomonitores de contaminación atmosférica. Tesis de pregrado en Química, no publicada. Caracas, Venezuela. Universidad Central de Venezuela. 2009.
- (26) Hurtado W. Evaluación de la calidad del aire en los alrededores de la población minera de Tiara empleando líquenes como biomonitores de metales. Tesis de pregrado en Química, no publicada. Caracas, Venezuela. Universidad Central de Venezuela. 2010.
- (27) Pignata M, Gudiñoa G, Wannaza E, Pla R, Gonzalez M, Carrerasa H; Orellanac L. Atmospheric quality and distribution of heavy metals in Argentina employing *Tillandsia capillaris* as a biomonitor. Environmental Pollution 120; 2002.56-68 pp.

- (28) Figueiredo A, Nogueira C, Saiki M, Milian F, Domingos M. Assessment of atmospheric metallic pollution in the metropolitan region of Sao Paulo, Brazil, employing *Tillandsia usneoides* L. as biomonitor. *Environmental Pollution* 145; 2007. 279-292 pp.
- (29) Bedregal P, Mendoza P, Ubillús M, Torres B, Hurtado J, Maza L, Espinoza R. El uso de *usneasp* y *tillandsiacapillaris*, como biomonitores de la contaminación ambiental en la ciudad de lima, Perú. *Revista de la Sociedad Química del Perú* 75; 2009. 479-487 pp.
- (30) Gonzalo M, Bermudez H, Rodriguez M, Pignata L. Comparison of the air pollution biomonitoring ability of three *Tillandsia* species and the lichen *Ramalinacelastris* in Argentina. *Environmental Research* 109; 2009. 6-14 pp.
- (31) Zambrano A, Medina C, Rojas A, López D, Chang L, Sosa G. Distribution and sources of bioaccumulative air pollutants at Mezquital Valley, Mexico, as reflected by the atmospheric plant *Tillandsia recurvata* L. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 9; 2009. 5809–5852 pp.
- (32) Instituto Nacional de Estadística. [Internet]. Venezuela: Demografía y Vehículos en el Distrito Capital [Consulta 23 de Marzo de 2012]. Disponible en: <http://www.ine.gov.ve>.
- (33) MARN-PDVSA. Informe de la calidad del aire en las principales ciudades de Venezuela (periodo enero- agosto). Dirección general de calidad ambiental. 2005.
- (34) Google Maps. [Internet]. Venezuela: Ciudad de Caracas [Consulta el 2 de Junio de 2012]. Disponible en: [www.maps.google.com/](http://www.maps.google.com/).
- (35) Observatorio ARVAL. [Internet]. Venezuela: Lluvia y temperatura en Venezuela [Consulta el 14 de Mayo de 2012]. Disponible en: <http://www.oarval.org/PluvVNZ.htm>.
- (36) Fernández R, Galarraga F, Benzo Z, Márquez G, Fernández A, Requiz M; Hernández J. Lichen as biomonitors for the determination of

polycyclicaromatichydrocarbons (PAHS) in Caracas Valley, Venezuela. International Journal of Environmental Analytical Chemistry Vol91; 2011.230-240 pp.

(37) Institute for reference materials and massurements. Certified reference material BCR-482 n°438.2009

(38) Hornung C. Anatomía foliar de *Tillandsia complanata*Benth.Pittieria 35.2011; 133-142

(39)Tuncel S, Yenisoay-Karakas S, Dogangün A. Determination of metal concentrations in lichen samples by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy technique after applying different digestion procedures.Talanta63; 2004.273-277 pp.

(40) Moreira F, Borges R, Oliveira R. Comparison of two digestion procedures for the determination of lead in lichens by electrothermal atomic absorption spectrometry. SpectrochimActa Part B 60; 2005. 755-758 pp.

(41) Morales J, Pirela D y Durán J. (1995). Determinations of levels of Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn and Cu in aerosols of the western Venezuelan Savannah Region.Science ofthe Total Environment180; 1995.155-164 pp.

(42) Hung X, Olmez I, Aras N y Gordon G. Emissions of trace elements from motor vehicles potential marker elements and sources composition profile. AtmosphericEnvironment28; 1994. 1385-1391 pp.

(43) Agencia para sustancias toxicas y registro de enfermedades. Resumen de salud pública: aceite para carros. CAS# 8002-05-9; 1997.

(44) Aceites para motor. [Internet]. Venezuela: aceites [Consulta el 30 de enero de 2013]. Disponible en: file:///H:/Referencias/Aceites/de/motor/tipos/aditivos.htm



(45) Friedlander S. Chemical element balances and identification of air pollution sources. *Environmental Science & Technology* 7; 1993. 235-240 pp.

(46) Scribd. [Internet]. Venezuela: combustible diesel [Consulta el 30 de enero de 2013]. Disponible en: <http://es.scribd.com/doc/6560452/El-Combustible-Diesel-CAT>.

(47) Largerwerff V y Specht W. Contamination of roadside soil and vegetation with cadmium, nickel, lead and zinc. *Env. Sci. Tech.* 4; 1970. 583-586 pp.

(48) Machado A, García N, García C, Acosta L, Córdova A, Linares M, Giraldoth D y Velásquez H. Contaminación por metales (Pb, Zn, Ni y Cr) en aire, sedimentos viales y suelo en una zona de alto tráfico vehicular. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 24; 2008. 171-182 pp.

(49) Hill J. Química para el nuevo milenio. 8va Edición. México: Prentice Hall: 1999. 651 pp.

(50) Kakulu S. Trace Metal Concentration in Roadside Surface Soil and Tree Bark: A Measurement of Local Atmospheric Pollution in Abuja, Nigeria. *Environmental Monitoring and Assessment* Volume 89, Number 3; 2003. 233-242 pp.

## 12. APENDICE

### 12.1 Apéndice a. Tablas de resultados del tratamiento preliminar.

**Tabla 12.** Porcentaje de humedad de cada uno de los especímenes colectados en la transecta.

| N°Crisol | Muestra | Wc $\pm$ 0,0001 | Wm $\pm$ 0,0001 | Wcm $\pm$ 0,0001 | Wms $\pm$ 0,0001 | %h      |
|----------|---------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|---------|
| 1        | UNI-03  | 19,6213         | 1,0066          | 20,0540          | 0,4327           | 57,0137 |
| 2        | UNI-04  | 21,4086         | 1,0302          | 21,7246          | 0,3160           | 69,3263 |
| 3        | UNI-05  | 22,3015         | 1,0877          | 22,5307          | 0,2292           | 78,9280 |
| 4        | UNI-06  | 31,8326         | 0,9982          | 32,0543          | 0,2217           | 77,7900 |
| 5        | SIM-03  | 20,2973         | 1,0118          | 20,5153          | 0,2180           | 78,4542 |
| 6        | SIM-04  | 22,0891         | 1,0069          | 22,3290          | 0,2399           | 76,1744 |
| 7        | SIM-05  | 25,2249         | 1,0212          | 25,4915          | 0,2666           | 73,8935 |
| 8        | SIM-06  | 23,8077         | 1,0132          | 24,0874          | 0,2797           | 72,3944 |
| 9        | MER-03  | 23,7126         | 1,0300          | 23,9454          | 0,2328           | 77,3981 |
| 10       | MER-04  | 29,6024         | 1,0832          | 29,8483          | 0,2459           | 77,2987 |
| 11       | MER-05  | 28,3783         | 1,0042          | 28,6185          | 0,2402           | 76,0805 |
| 12       | MER-06  | 19,2743         | 1,0416          | 19,5106          | 0,2363           | 77,3137 |
| 13       | PVZ-03  | 19,4552         | 1,0745          | 19,7560          | 0,3008           | 72,0056 |
| 14       | PVZ-04  | 24,5354         | 1,0113          | 24,7907          | 0,2553           | 74,7553 |
| 15       | PVZ-05  | 21,2295         | 1,0698          | 21,5307          | 0,3012           | 71,8452 |
| 16       | PVZ-06  | 17,4333         | 1,0025          | 17,7299          | 0,2966           | 70,4150 |

Wc: peso del crisol      Wm: peso de la muestra      Wcm: peso del crisol + muestra      Wms: peso de la muestra  
seca      %h: porcentaje de humedad

**Tabla 12.** Continuación.

| N°Crisol            | Muestra  | Wc ± 0,0001               | Wm ± 0,0001 | Wcm ± 0,0001                   | Wms ± 0,0001 | %h                      |
|---------------------|----------|---------------------------|-------------|--------------------------------|--------------|-------------------------|
| C1                  | BAN-03   | 70,5510                   | 1,0230      | 70,7838                        | 0,2328       | 77,2434                 |
| C2                  | BAN-04   | 51,0952                   | 1,0739      | 51,4349                        | 0,3397       | 68,3676                 |
| C3                  | BAN-05   | 39,8144                   | 1,0624      | 40,2243                        | 0,4099       | 61,4175                 |
| C4                  | BAN-06   | 65,2826                   | 1,0413      | 65,6313                        | 0,3487       | 66,5130                 |
| 1                   | JAR-03   | 19,6154                   | 1,0143      | 19,9099                        | 0,2945       | 70,9652                 |
| 2                   | JAR-04   | 21,3977                   | 1,0039      | 21,6970                        | 0,2993       | 70,1863                 |
| 3                   | JAR-05   | 22,2994                   | 1,0105      | 22,6471                        | 0,3477       | 65,5913                 |
| 4                   | JAR-06   | 31,8321                   | 1,0012      | 32,1887                        | 0,3566       | 64,3827                 |
| 5                   | VAL-03   | 20,2755                   | 1,0131      | 20,6872                        | 0,4117       | 59,3624                 |
| 6                   | VAL-04   | 22,0813                   | 1,0001      | 22,4834                        | 0,4021       | 59,7940                 |
| 7                   | VAL-05   | 25,2247                   | 1,0305      | 25,5741                        | 0,3494       | 66,0941                 |
| 8                   | VAL-06   | 23,8009                   | 1,0396      | 24,1504                        | 0,3495       | 66,3813                 |
| 9                   | COC-03   | 23,7125                   | 1,0398      | 24,0516                        | 0,3391       | 67,3880                 |
| 10                  | COC-04   | 19,5993                   | 1,0300      | 20,0623                        | 0,4630       | 55,0485                 |
| 11                  | COC-05   | 28,3702                   | 1,0216      | 28,7579                        | 0,3877       | 62,0497                 |
| 12                  | COC-06   | 19,2702                   | 1,0287      | 19,5541                        | 0,2839       | 72,4021                 |
| 13                  | JBUCV-08 | 19,4144                   | 1,0111      | 19,7223                        | 0,3079       | 69,5480                 |
| 14                  | JBUCV-09 | 24,5319                   | 1,1092      | 24,8257                        | 0,2938       | 73,5124                 |
| 15                  | JBUCV-10 | 21,2320                   | 1,0370      | 21,5031                        | 0,2711       | 73,8573                 |
| 16                  | JBUCV-11 | 17,4327                   | 1,0068      | 17,7521                        | 0,3194       | 68,2757                 |
| Wc: peso del crisol |          | Wm: peso de la muestra    |             | Wcm: peso del crisol + muestra |              | Wms: peso de la muestra |
| seca                |          | %h: porcentaje de humedad |             |                                |              |                         |

**Tabla 13.** Pesos de las muestras tomadas de cada uno de los especímenes a lo largo de la transecta.

| Muestra | Wms $\pm$ 0,0001 | Muestra  | Wms $\pm$ 0,0001 |
|---------|------------------|----------|------------------|
| UNI-03  | 0,2467           | BAN-05   | 0,2483           |
| UNI-04  | 0,2472           | BAN-06   | 0,2491           |
| UNI-05  | 0,2450           | JAR-03   | 0,2489           |
| UNI-06  | 0,2495           | JAR-04   | 0,2484           |
| SIM-03  | 0,2492           | JAR-05   | 0,2506           |
| SIM-04  | 0,2491           | JAR-06   | 0,2479           |
| SIM-05  | 0,2488           | VAL-03   | 0,2485           |
| SIM-06  | 0,2505           | VAL-04   | 0,2491           |
| MER-03  | 0,2471           | VAL-05   | 0,2469           |
| MER-04  | 0,2477           | VAL-06   | 0,2478           |
| MER-05  | 0,2499           | COC-03   | 0,2450           |
| MER-06  | 0,2484           | COC-04   | 0,2496           |
| PVZ-03  | 0,2475           | COC-05   | 0,2464           |
| PVZ-04  | 0,2478           | COC-06   | 0,2496           |
| PVZ-05  | 0,2489           | JBUCV-07 | 0,2474           |
| PVZ-06  | 0,2422           | JBUCV-08 | 0,2497           |
| BAN-03  | 0,2471           | JBUCV-09 | 0,2499           |
| BAN-04  | 0,2456           | JBUCV-10 | 0,2464           |

Wms: peso de la muestra seca

**Tabla 14.** Porcentaje de residuo en cada una de las muestras después de la etapa de digestión.

| Muestra | (Wr $\pm$ 0,0001) g | (Wms $\pm$ 0,0001) g | (Wm $\pm$ 0,0001) g | %residuo |
|---------|---------------------|----------------------|---------------------|----------|
| PVZ-03  | 0,0395              | 0,2467               | 0,2072              | 16,0126  |
| PVZ-04  | 0,0335              | 0,2472               | 0,2137              | 13,5534  |
| PVZ-05  | 0,0425              | 0,2450               | 0,2025              | 17,3469  |
| PVZ-06  | 0,0345              | 0,2495               | 0,2150              | 13,8288  |
| UNI-03  | 0,0602              | 0,2492               | 0,1890              | 24,1573  |
| UNI-04  | 0,0619              | 0,2491               | 0,1872              | 24,8465  |
| UNI-05  | 0,0626              | 0,2488               | 0,1862              | 25,1628  |
| UNI-06  | 0,0588              | 0,2505               | 0,1917              | 23,4768  |
| SIM-03  | 0,0329              | 0,2471               | 0,2142              | 13,3144  |
| SIM-04  | 0,0382              | 0,2477               | 0,2095              | 15,4244  |
| SIM-05  | 0,0382              | 0,2499               | 0,2117              | 15,2861  |
| SIM-06  | 0,0419              | 0,2484               | 0,2065              | 16,8707  |
| BAN-03  | 0,0541              | 0,2475               | 0,1934              | 21,8568  |
| BAN-04  | 0,0605              | 0,2478               | 0,1873              | 24,4149  |
| BAN-05  | 0,0539              | 0,2489               | 0,1950              | 21,6596  |
| BAN-06  | 0,0544              | 0,2422               | 0,1878              | 22,4608  |
| VAL-03  | 0,0548              | 0,2471               | 0,1923              | 22,1773  |
| VAL-04  | 0,0608              | 0,2456               | 0,1848              | 24,7527  |
| VAL-05  | 0,0568              | 0,2483               | 0,1915              | 22,8765  |
| VAL-06  | 0,0383              | 0,2491               | 0,2108              | 15,3778  |

Wr: peso del residuo

Wm: peso de la muestra

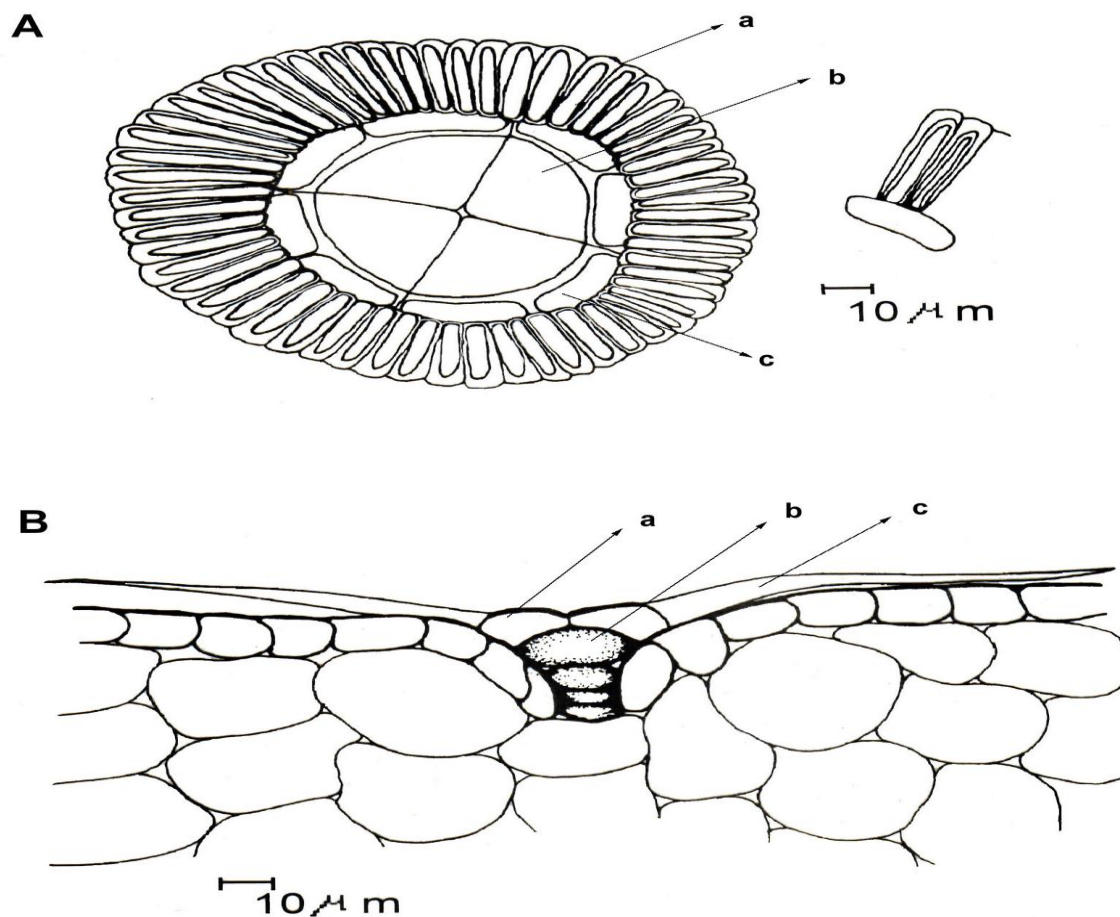
Wms: peso de la muestra seca

**Tabla 14.**Continuación.

| Muestra  | (Wr $\pm$ 0,0001) g | (Wms $\pm$ 0,0001) g | (Wm $\pm$ 0,0001) g | %residuo |
|----------|---------------------|----------------------|---------------------|----------|
| JAR-03   | 0,0364              | 0,2489               | 0,2125              | 14,6273  |
| JAR-04   | 0,0330              | 0,2484               | 0,2154              | 13,2872  |
| JAR-05   | 0,0368              | 0,2506               | 0,2138              | 14,6848  |
| JAR-06   | 0,0427              | 0,2479               | 0,2052              | 17,2219  |
| COC-03   | 0,0422              | 0,2485               | 0,2063              | 16,9819  |
| COC-04   | 0,0398              | 0,2491               | 0,2093              | 15,9801  |
| COC-05   | 0,0330              | 0,2469               | 0,2139              | 13,3625  |
| COC-06   | 0,0378              | 0,2478               | 0,2100              | 15,2542  |
| MER-03   | 0,0360              | 0,2450               | 0,2090              | 14,6939  |
| MER-04   | 0,0337              | 0,2496               | 0,2159              | 13,5043  |
| MER-05   | 0,0373              | 0,2464               | 0,2091              | 15,1380  |
| MER-06   | 0,0396              | 0,2496               | 0,2099              | 15,8686  |
| JBUCV-08 | 0,0344              | 0,2474               | 0,2129              | 13,9057  |
| JBUCV-09 | 0,0336              | 0,2497               | 0,2161              | 13,4567  |
| JBUCV-10 | 0,0340              | 0,2499               | 0,2159              | 13,6054  |
| JBUCV-11 | 0,0419              | 0,2464               | 0,2045              | 17,0049  |

Wr: peso del residuo      Wm: peso de la muestra      Wms: peso de la muestra seca.

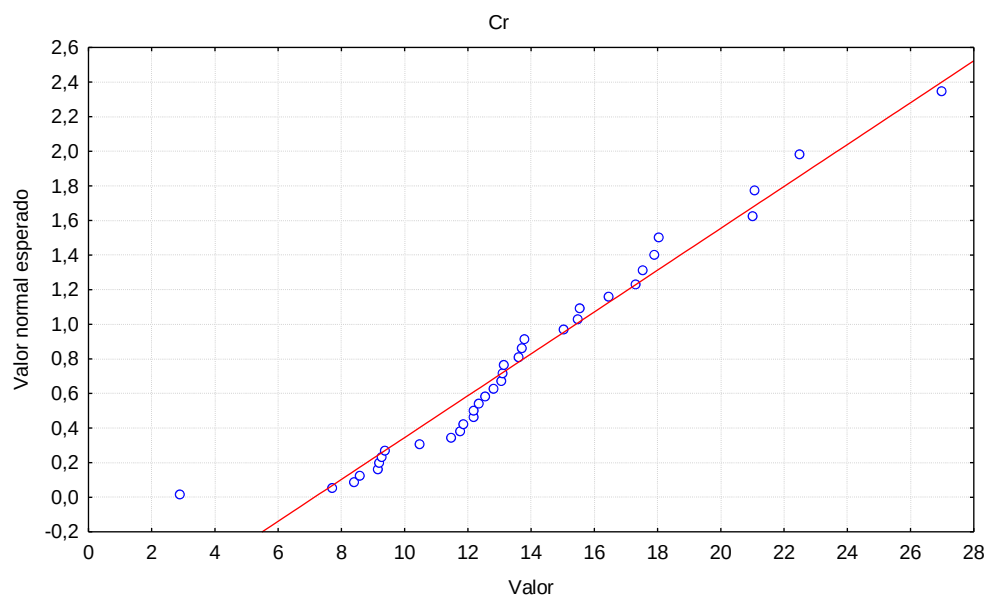
## 12.2 Apéndice b. Figuras



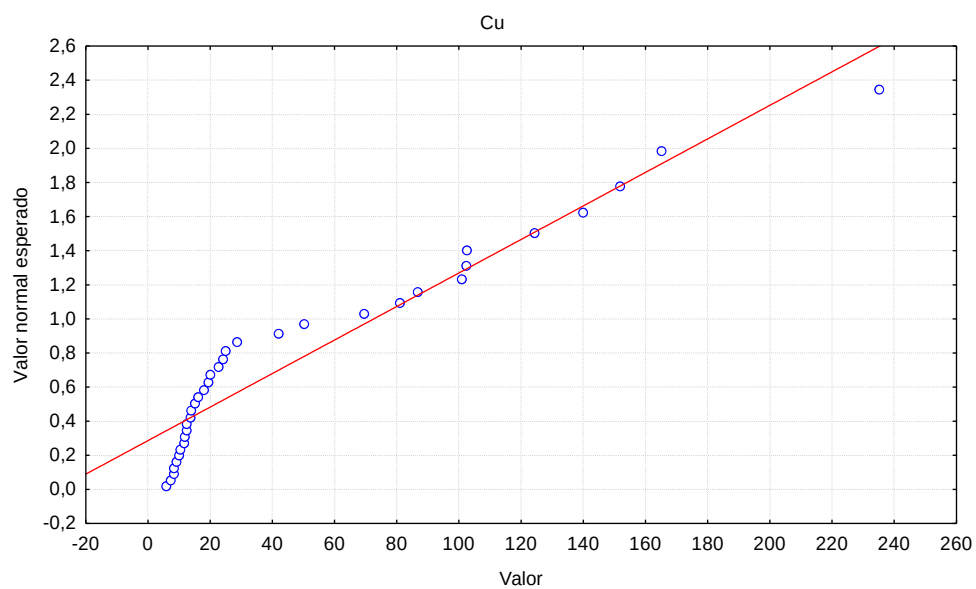
**Figura 12.** Detalles de los tricomas peltados. A) vista general de la escama. (a)Células del ala, (b)células del disco, (c)célula de la periferia del disco. B) corte transversal de la escama (a)célula del disco, (b)célula del pedúnculo, (c)célula del ala.<sup>[38]</sup>

### 12.3 Apéndice c. Gráficas estadísticas.

**Gráfica 1. Test de homogeneidad de varianza de Brown-Forsythe.**

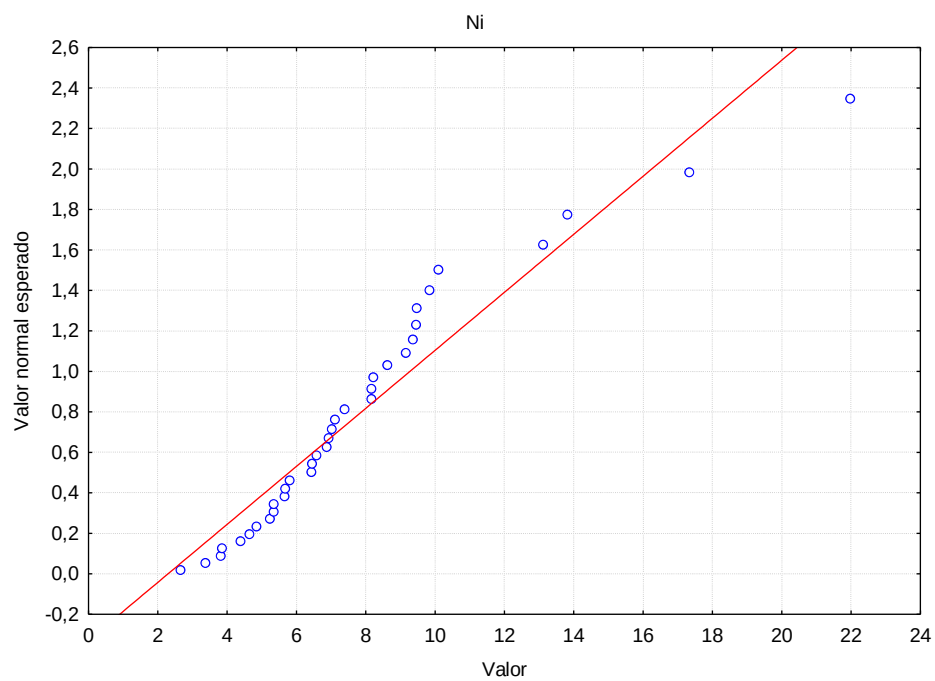


**Grafica1 a. Test de homogeneidad para Cr.**

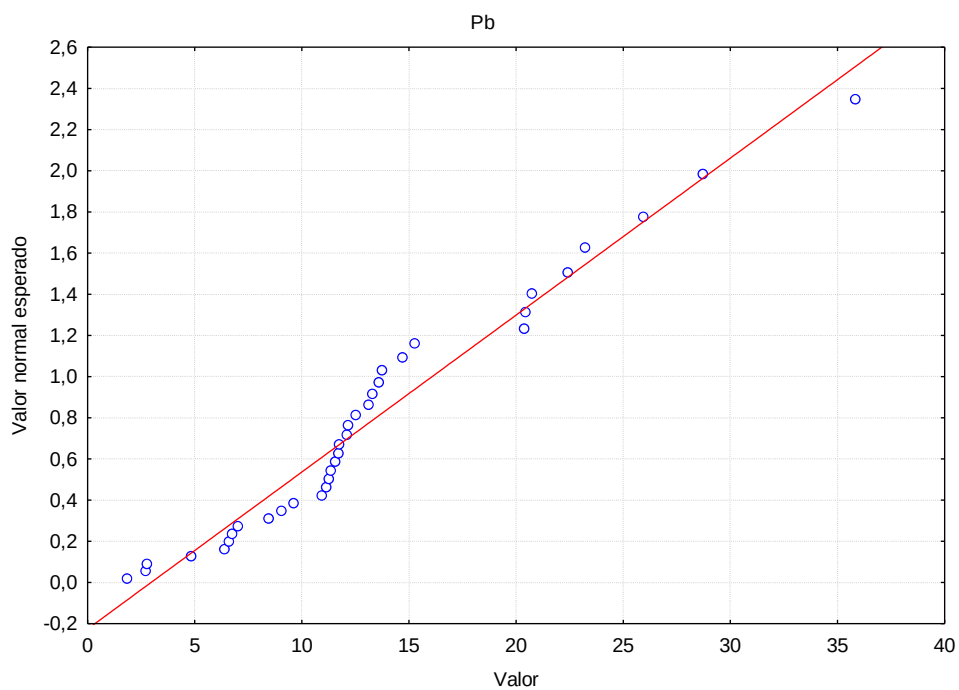


**Gráfica1 b. Test de homogeneidad para Cu.**

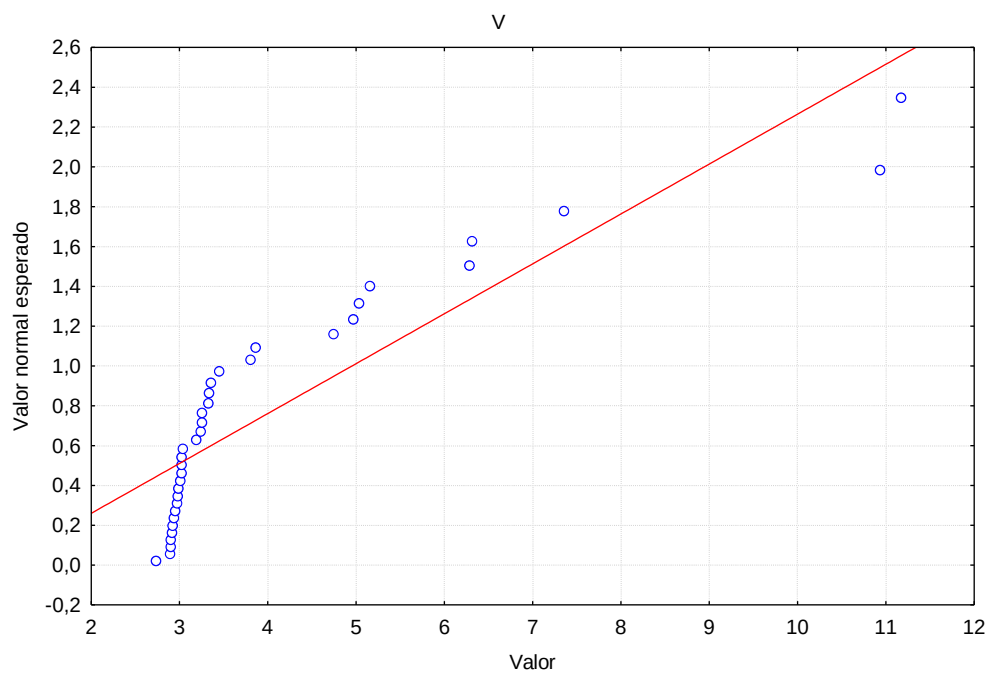




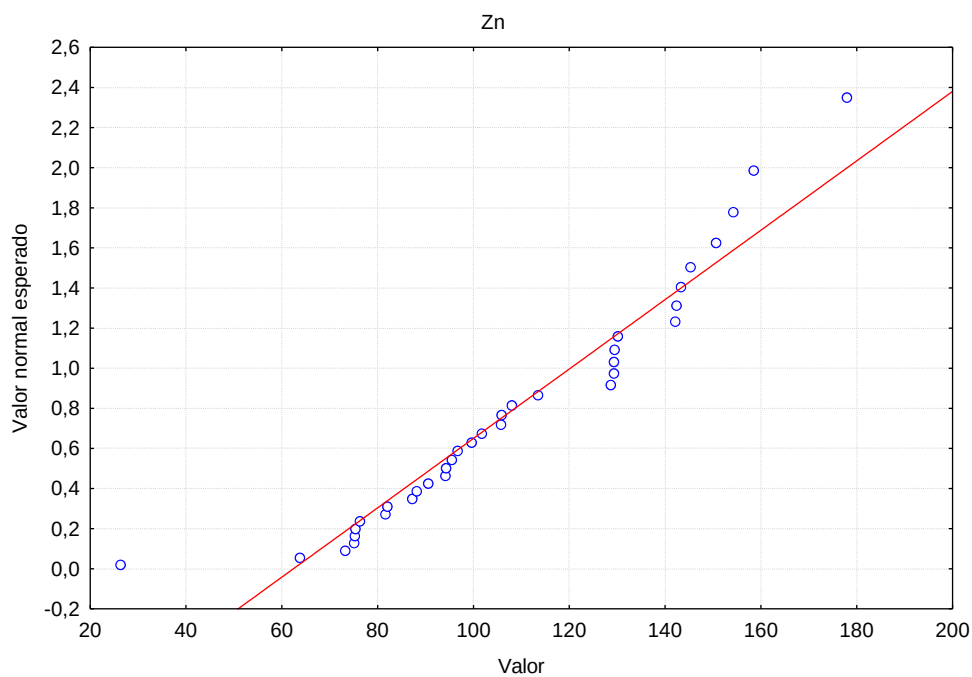
Gráfica1 c. Test de homogeneidad para Ni.



Gráfica1 d. Test de homogeneidad para Pb.

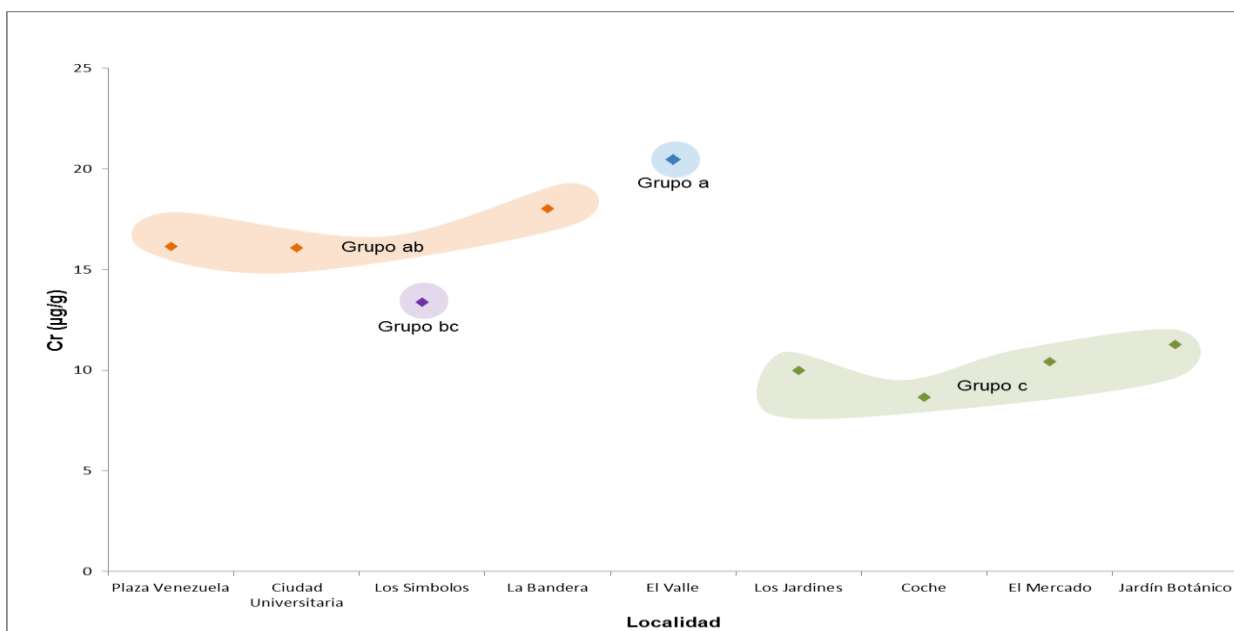


Gráfica1 e. Test de homogeneidad para V.

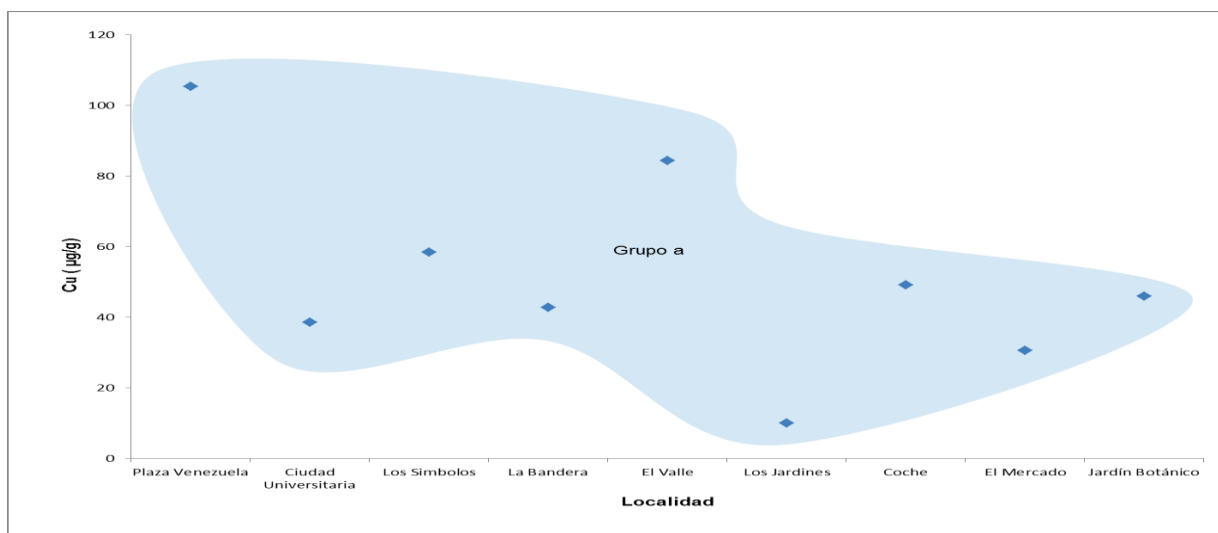


Gráfica1 f. Test de homogeneidad para Zn.

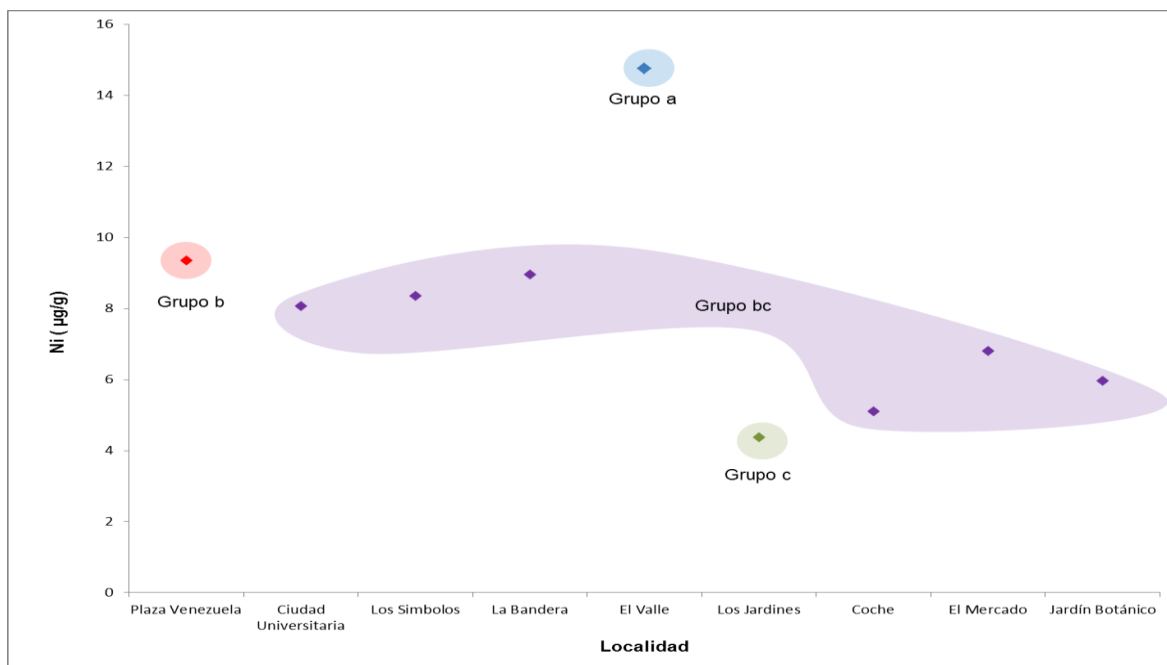
**Grafica 2.** Representaciones gráficas del Test de Duncan para la comparación entre las localidades.



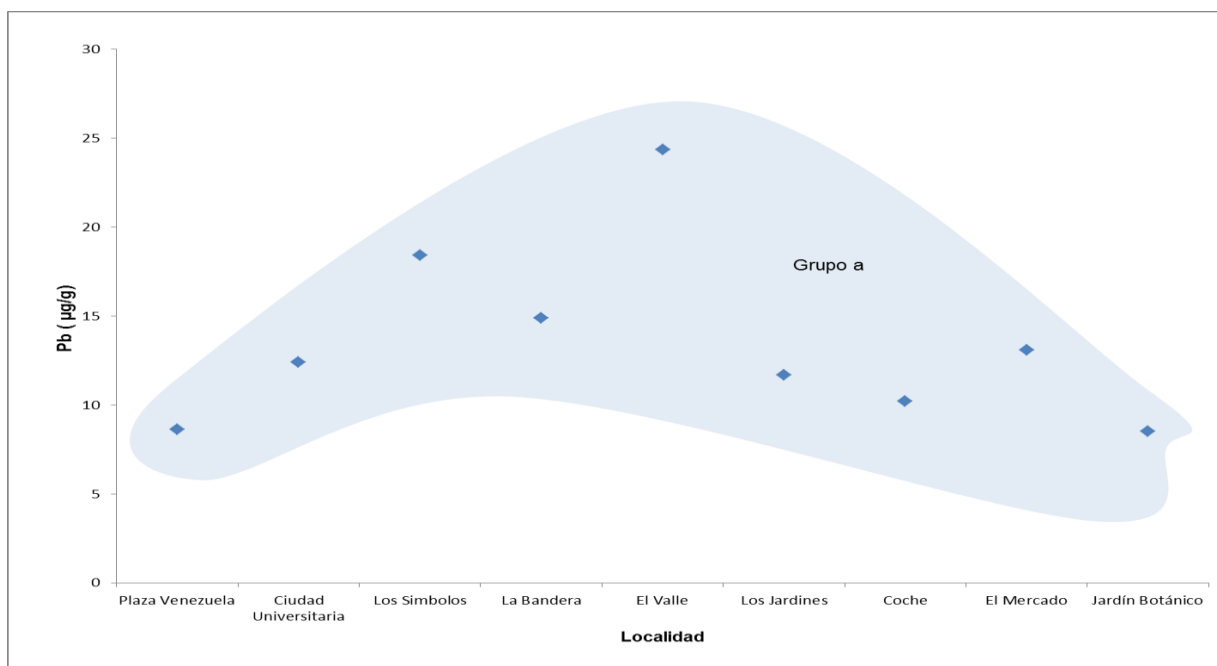
**Gráfica 2a.** Test de Duncan para Cr.



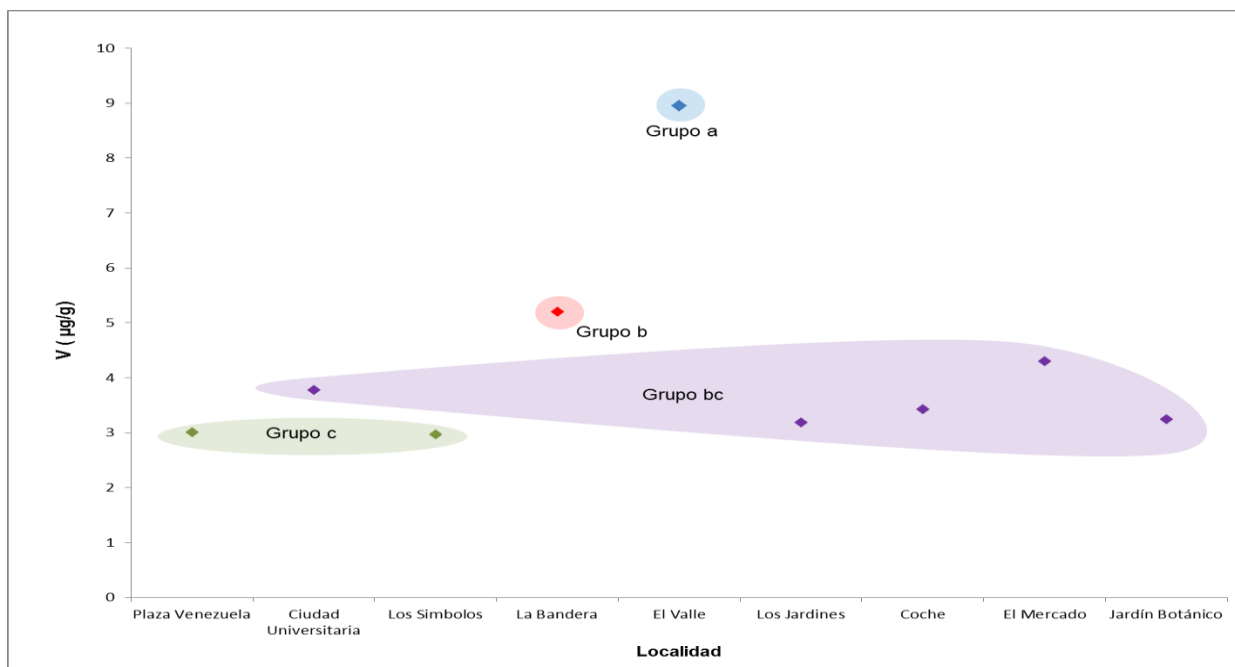
**Gráfica 2b.** Test de Duncan para Cu



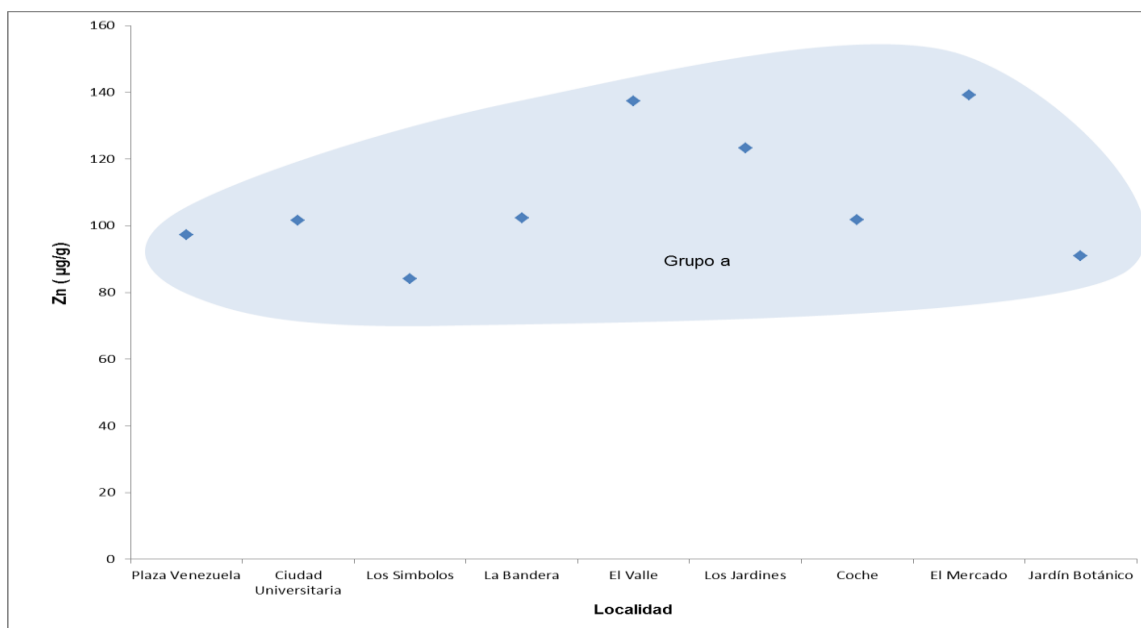
**Gráfica 2c.** Test de Duncan para Ni.



**Gráfica 2d.** Test de Duncan para Pb.



**Gráfica 2e.** Test de Duncan para V.



**Gráfica 2f.** Test de Duncan para Zn.

## 12.4 Apéndice d. Tablas estadísticas.

**Tabla 15.** Resultados generales para el análisis de la homogeneidad de varianza para las concentraciones obtenidas para cada uno de los elementos metálicos estudiados.

|    | SC       | GL | SCM      | ESC      | EGL | ESM      | F        | p        |
|----|----------|----|----------|----------|-----|----------|----------|----------|
| Cr | 50,18    | 8  | 6,272    | 166,20   | 26  | 6,392    | 0,981261 | 0,472330 |
| Cu | 22108,47 | 8  | 2763,559 | 40503,86 | 26  | 1557,841 | 1,773968 | 0,128438 |
| Ni | 40,90    | 8  | 5,113    | 220,68   | 26  | 8,488    | 0,602370 | 0,767252 |
| Pb | 117,97   | 8  | 14,746   | 457,52   | 26  | 17,597   | 0,837985 | 0,578182 |
| V  | 17,11    | 8  | 2,139    | 32,02    | 26  | 1,232    | 1,736442 | 0,137025 |
| Zn | 2936,02  | 8  | 367,002  | 11987,31 | 26  | 461,050  | 0,796013 | 0,611179 |

SC: Sumatoria de cuadrados GL: Grados de libertad SCM: Varianza del tratamiento y del error

ESC: Error de la sumatoria de cuadrados EGL: Error de los grados de libertad ESCM: Error de la varianza del tratamiento y del error F: Prueba de Fisher p: Probabilidad

**Tabla 16.** Resultados generales para el análisis de varianza para las concentraciones obtenidas de cada uno de los elementos metálicos estudiados.

|    | SC       | GL | SCM      | ESC      | EGL | ESCM     | F        | p        |
|----|----------|----|----------|----------|-----|----------|----------|----------|
| Cr | 482,00   | 8  | 60,250   | 277,95   | 26  | 10,691   | 5,635813 | 0,000339 |
| Cu | 24801,98 | 8  | 3100,247 | 85691,41 | 26  | 3295,823 | 0,940659 | 0,501087 |
| Ni | 255,15   | 8  | 31,894   | 269,11   | 26  | 10,350   | 3,081367 | 0,013973 |
| Pb | 711,34   | 8  | 88,917   | 1224,41  | 26  | 47,093   | 1,888143 | 0,105439 |
| V  | 94,01    | 8  | 11,751   | 52,64    | 26  | 2,025    | 5,804545 | 0,000273 |
| Zn | 11766,92 | 8  | 1470,866 | 24279,97 | 26  | 933,845  | 1,575064 | 0,180732 |

**Tabla 17.** Test de comparación de variable independiente para cada uno de los metales estudiados.

| Variable independiente | Cr |   |   | Cu |   |   | Ni |   |   | Pb |   |   | V |   |   | Zn |   |   |
|------------------------|----|---|---|----|---|---|----|---|---|----|---|---|---|---|---|----|---|---|
|                        | a  | b | c | a  | b | c | a  | b | c | a  | b | c | a | b | c | a  | b | c |
| Plaza Venezuela        | *  | * |   | *  |   |   |    | * |   | *  |   |   |   |   | * | *  |   |   |
| Ciudad Universitaria   | *  | * |   | *  |   |   |    | * | * | *  |   |   |   | * | * | *  |   |   |
| Los Símbolos           |    | * | * | *  |   |   |    | * | * | *  |   |   |   |   | * | *  |   |   |
| La Bandera             | *  | * |   | *  |   |   |    | * | * | *  |   |   |   | * |   | *  |   |   |
| El Valle               | *  |   |   | *  |   |   | *  |   |   | *  |   |   | * |   |   | *  |   |   |
| Los Jardines           |    |   | * | *  |   |   |    |   | * | *  |   |   |   | * | * | *  |   |   |
| Coche                  |    |   | * | *  |   |   |    | * | * | *  |   |   |   | * | * | *  |   |   |
| El Mercado             |    |   | * | *  |   |   |    | * | * | *  |   |   |   | * | * | *  |   |   |
| Jardín Botánico        |    |   | * | *  |   |   |    | * | * | *  |   |   |   | * | * | *  |   |   |

a: Localidad de concentración alta b: Localidad de concentración intermedia c: Localidad de concentración baja.

**Tabla 18.** Porcentaje de valores representados en el análisis de componente principal.

|                      | Eje 1  | Eje 2  | Eje 3  | Eje 4  | Eje 5  | Eje 6 |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Valores propios      | 3,464  | 1,63   | 0,478  | 0,309  | 0,116  | 0,003 |
| Porcentaje           | 57,727 | 27,17  | 7,964  | 5,151  | 1,933  | 0,055 |
| porcentaje acumulado | 57,727 | 84,897 | 92,861 | 98,012 | 99,945 | 100   |

**Tabla 19.**Coordenadas de los vectores de cada uno de los metales estudiados por análisis de componente principal.

|    | Eje 1 | Eje 2  | Eje 3  | Eje 4  | Eje 5  | Eje 6  |
|----|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Cr | 0,466 | -0,215 | -0,118 | -0,731 | -0,046 | -0,431 |
| Cu | 0,308 | -0,55  | 0,449  | 0,509  | -0,062 | -0,372 |
| Ni | 0,517 | -0,187 | 0,064  | -0,055 | -0,33  | 0,763  |
| Pb | 0,418 | 0,245  | -0,696 | 0,445  | -0,19  | -0,215 |
| V  | 0,464 | 0,315  | 0,184  | 0,066  | 0,798  | 0,098  |
| Zn | 0,174 | 0,676  | 0,512  | -0,026 | -0,46  | -0,197 |

**Tabla 20.**Resultados del análisis de componente principal.

| Columna1 | Eje 1  | Eje 2  | Eje 3  | Eje 4  | Eje 5  | Eje 6  |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| PVZ      | 0,035  | -0,658 | 0,33   | -0,133 | -0,155 | -0,014 |
| UNI      | 0,055  | -0,119 | -0,09  | -0,223 | -0,015 | 0,002  |
| SIM      | 0,041  | -0,426 | -0,481 | 0,227  | -0,11  | 0,006  |
| BAN      | 0,416  | -0,045 | -0,14  | -0,197 | 0,148  | -0,012 |
| VAL      | 1,441  | 0,328  | 0,081  | 0,098  | 0,035  | 0,001  |
| JAR      | -0,753 | 0,69   | -0,163 | -0,18  | -0,047 | -0,012 |
| COC      | -0,595 | -0,027 | 0,147  | 0,308  | 0,119  | -0,03  |
| MER      | -0,118 | 0,566  | 0,209  | 0,119  | -0,128 | 0,021  |
| JBUCV    | -0,524 | -0,31  | 0,107  | -0,02  | 0,154  | 0,038  |



## 12.5 Apéndice e. Tablas de los resultados obtenidos del análisis de los especímenes colectados.

**Tabla 21.** Concentraciones en miligramos/Litros de los metales estudiados a lo largo de la transecta.

| Columna1             | Cr    | Cu    | Ni    | Pb    | V      | Zn    |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| Plaza Venezuela      | 0,095 | 1,368 | 0,044 | 0,097 | <0,025 | 0,731 |
|                      | 0,231 | 0,078 | 0,188 | 0,024 | <0,025 | 1,100 |
|                      | 0,112 | 1,905 | 0,042 | 0,094 | 0,026  | 0,610 |
|                      | 0,106 | 0,107 | 0,042 | 0,073 | <0,025 | 0,832 |
| Ciudad Universitaria | 0,118 | 0,172 | 0,074 | 0,157 | 0,039  | 1,077 |
|                      | 0,123 | 0,078 | 0,048 | 0,094 | <0,025 | 0,562 |
|                      | 0,112 | 0,752 | 0,051 | 0,020 | <0,025 | 0,650 |
|                      | 0,133 | 0,154 | 0,070 | 0,104 | <0,025 | 0,780 |
| Los Símbolos         | 0,113 | 0,430 | 0,081 | 0,097 | <0,025 | 0,628 |
|                      | 0,115 | 1,172 | 0,060 | 0,171 | 0,025  | 0,760 |
|                      | 0,111 | 0,127 | 0,063 | 0,111 | 0,025  | 0,647 |
|                      | 0,112 | 0,237 | 0,078 | 0,237 | <0,025 | 0,789 |
| La Bandera           | 0,120 | 0,151 | 0,063 | 0,070 | 0,029  | 0,494 |
|                      | 0,158 | 0,182 | 0,070 | 0,153 | 0,055  | 0,706 |
|                      | 0,141 | 0,195 | 0,064 | 0,115 | 0,049  | 1,134 |
|                      | 0,132 | 0,770 | 0,076 | 0,115 | <0,025 | 0,796 |
| El Valle             | 0,173 | 0,536 | 0,101 | 0,276 | 0,086  | 1,370 |
|                      | 0,155 | 0,757 | 0,128 | 0,083 | 0,081  | 1,172 |
|                      | 0,137 | 0,621 | 0,106 | 0,199 | 0,036  | 0,578 |

**Tabla 21.**Continuación.

| Columna1        | Cr    | Cu    | Ni    | Pb     | V      | Zn    |
|-----------------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|
| Los Jardines    | 0,073 | 0,071 | 0,048 | 0,041  | 0,025  | 0,847 |
|                 | 0,079 | 0,063 | 0,033 | 0,055  | 0,025  | 0,978 |
|                 | 0,112 | 0,107 | 0,040 | 0,199  | 0,033  | 1,290 |
|                 | 0,075 | 0,096 | 0,028 | <0,100 | 0,025  | 1,062 |
| Coche           | 0,024 | 0,348 | 0,022 | <0,100 | <0,025 | 0,218 |
|                 | 0,099 | 0,100 | 0,058 | 0,055  | 0,023  | 1,090 |
|                 | 0,104 | 0,155 | 0,037 | 0,094  | 0,043  | 1,218 |
|                 | 0,065 | 1,044 | 0,054 | 0,094  | 0,025  | 0,908 |
| El Mercado      | 0,078 | 0,114 | 0,068 | 0,059  | <0,025 | 1,081 |
|                 | 0,073 | 0,050 | 0,033 | 0,083  | 0,025  | 1,118 |
|                 | 0,098 | 0,136 | 0,055 | 0,111  | 0,042  | 1,199 |
|                 | 0,102 | 0,729 | 0,072 | 0,188  | 0,053  | 1,296 |
| Jardín Botánico | 0,079 | 1,294 | 0,048 | 0,117  | 0,029  | 0,804 |
|                 | 0,108 | 0,073 | 0,046 | 0,058  | 0,028  | 0,710 |
|                 | 0,090 | 0,086 | 0,050 | 0,101  | 0,028  | 0,706 |
|                 | 0,105 | 0,114 | 0,057 | 0,015  | 0,025  | 0,866 |

**Tabla 22.** Concentraciones en microgramos/gramos de los metales estudiados a lo largo de la transecta.

|                      | Cr     | Cu      | Ni     | Pb     | V     | Zn      |
|----------------------|--------|---------|--------|--------|-------|---------|
| Plaza Venezuela      | 11,479 | 165,118 | 5,348  | 11,735 | 3,017 | 88,174  |
|                      | 26,986 | 9,080   | 21,975 | 2,776  | 2,925 | 128,714 |
|                      | 13,795 | 235,206 | 5,237  | 11,574 | 3,191 | 75,361  |
|                      | 12,348 | 12,404  | 4,845  | 8,459  | 2,907 | 96,783  |
| Ciudad Universitaria | 15,544 | 22,706  | 9,829  | 20,737 | 5,162 | 142,404 |
|                      | 16,449 | 10,465  | 6,425  | 12,518 | 3,338 | 75,101  |
|                      | 15,021 | 100,983 | 6,869  | 2,715  | 3,357 | 87,293  |
|                      | 17,313 | 20,097  | 9,148  | 13,598 | 3,261 | 101,799 |
| Los Símbolos         | 13,144 | 50,201  | 9,470  | 11,350 | 2,918 | 73,346  |
|                      | 13,701 | 139,865 | 7,102  | 20,383 | 2,984 | 90,688  |
|                      | 13,094 | 15,034  | 7,386  | 13,138 | 2,952 | 76,419  |
|                      | 13,596 | 28,657  | 9,458  | 28,734 | 3,027 | 95,539  |
| La Bandera           | 15,484 | 19,520  | 8,155  | 9,056  | 3,811 | 63,878  |
|                      | 21,073 | 24,239  | 9,361  | 20,458 | 7,359 | 94,297  |
|                      | 18,039 | 25,053  | 8,215  | 14,716 | 6,318 | 145,388 |
|                      | 17,519 | 102,555 | 10,094 | 15,276 | 3,328 | 105,935 |

**Tabla 22.** Continuación.

|                 | <b>Cr</b> | <b>Cu</b> | <b>Ni</b> | <b>Pb</b> | <b>V</b> | <b>Zn</b> |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| El Valle        | 22,495    | 69,636    | 13,115    | 35,857    | 11,175   | 178,090   |
|                 | 21,005    | 102,445   | 17,342    | 11,260    | 10,937   | 158,576   |
|                 | 17,892    | 81,012    | 13,815    | 25,952    | 4,749    | 75,448    |
| Los Jardines    | 8,579     | 8,412     | 5,662     | 4,852     | 2,942    | 99,641    |
|                 | 9,147     | 7,322     | 3,823     | 6,412     | 2,902    | 113,492   |
|                 | 13,048    | 12,562    | 4,650     | 23,244    | 3,866    | 150,789   |
| Coche           | 9,193     | 11,689    | 3,364     | 12,181    | 3,045    | 129,349   |
|                 | 2,889     | 42,115    | 2,657     | 12,118    | 3,030    | 26,364    |
|                 | 11,866    | 11,921    | 6,928     | 6,599     | 2,737    | 130,216   |
| El Mercado      | 12,190    | 18,092    | 4,380     | 10,954    | 4,975    | 142,260   |
|                 | 7,701     | 124,303   | 6,451     | 11,160    | 2,976    | 108,038   |
|                 | 9,373     | 13,673    | 8,162     | 7,026     | 2,990    | 129,349   |
| Jardín Botánico | 8,403     | 5,800     | 3,858     | 9,641     | 2,896    | 129,476   |
|                 | 11,758    | 16,227    | 6,570     | 13,302    | 5,039    | 143,401   |
|                 | 12,180    | 86,819    | 8,622     | 22,420    | 6,290    | 154,265   |
|                 | 9,283     | 151,836   | 5,680     | 13,741    | 3,455    | 94,320    |
|                 | 12,551    | 8,465     | 5,348     | 6,746     | 3,246    | 82,128    |
|                 | 10,467    | 9,940     | 5,803     | 11,741    | 3,262    | 81,708    |
|                 | 12,820    | 13,925    | 7,026     | 1,862     | 3,026    | 105,863   |

## 12.6 Apéndice f. Tablas de datos geográficos.

**Tabla 23.** *Coordenadas geográficas en unidades UTM de la ubicación exacta para cada uno de los especímenes colectados.*

| <b>Muestra</b> | <b>SUR</b> | <b>NORTE</b> | <b>Muestra</b> | <b>SUR</b> | <b>NORTE</b> |
|----------------|------------|--------------|----------------|------------|--------------|
| PVZ-03         | 731,834    | 1161,021     | VAL-03         | 729,440    | 1158,122     |
| PVZ-04         | 731,547    | 1161,09      | VAL-04         | 729,408    | 1158,109     |
| PVZ-05         | 731,549    | 1161,073     | VAL-05         | 729,401    | 1158,085     |
| PVZ-06         | 731,628    | 1161,057     | VAL-06         | 729,381    | 1158,053     |
| UNI-03         | 730,944    | 1160,101     | JAR-03         | 728,004    | 1156,860     |
| UNI-04         | 730,925    | 1160,059     | JAR-04         | 727,940    | 1156,776     |
| UNI-05         | 730,904    | 1160,040     | JAR-05         | 728,079    | 1156,910     |
| UNI-06         | 730,877    | 1160,052     | JAR-06         | 728,119    | 1156,957     |
| SIM-03         | 730,529    | 1159,798     | COC-03         | 727,220    | 1155,557     |
| SIM-04         | 730,493    | 1159,768     | COC-04         | 727,163    | 1155,441     |
| SIM-05         | 730,484    | 1159,747     | COC-05         | 727,210    | 1155,474     |
| SIM-06         | 730,424    | 1159,703     | COC-06         | 727,248    | 1155,546     |
| BAN-03         | 729,735    | 1159,159     | MER-03         | 727,027    | 1154,905     |
| BAN-04         | 729,723    | 1159,156     | MER-04         | 726,933    | 1154,905     |
| BAN-05         | 729,713    | 1159,176     | MER-05         | 726,978    | 1154,697     |
| BAN-06         | 729,733    | 1159,150     | MER-06         | 727,011    | 1154,798     |
|                |            |              | JBUCV-01       | 729,835    | 1160,783     |

## 12.7 Apéndice g. Descripción de la instrumentación.

### 12.7. 1 Espectrómetro de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado.

Se empleó el espectrómetro óptico con plasma inductivamente acoplado del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), modelo Optima 3000-Perkin Elmer, las características del equipo son:

**Tabla 24.** Características del equipo ICP-OES.

|                       |      |        |
|-----------------------|------|--------|
| PLASMA                | 12   | L/min  |
| FLUJO AUXILIAR        | 0,5  | L/min  |
| FLUJO<br>NEBULIZADOR  | 0,6  | L/min  |
| POTENCIA              | 1500 | W      |
| ALTURA<br>OBSERVACION | 5    | mm     |
| VELOCIDAD<br>BOMBA    | 1,5  | mL/min |