

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



**“ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE MERCURIO EN MUESTRAS DE
SUELOS Y MATERIAL PARTICULADO SEDIMENTADO, PRODUCTO DE LA
ACTIVIDAD INDUSTRIAL EN LA ZONA CHARALLAVE-OCUMARE, ESTADO
MIRANDA”**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por la **Br. Steffany
Andreina Sánchez Martínez**
como requisito para aprobar la
asignatura Proyecto Geoquímico
II y optar al Título de Licenciada
en Geoquímica

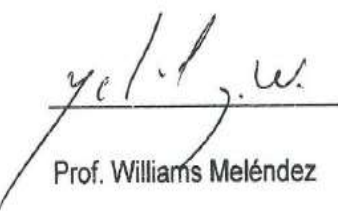
Caracas, marzo 2016

Dedicatoria

*A quien me ha amado, escuchado,
comprendido y consolado como nadie, a
mi gran Amado y amigo JESÚS.*

A Ti con todo mi corazón.

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Estudio de la concentración de mercurio en muestras de suelos y material particulado sedimentado, producto de la actividad industrial en la zona Charallave-Ocumare, estado Miranda", presentado por la Br. Steffany Andreina Sánchez Martínez, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciada en Geoquímica.



Prof. Williams Meléndez

Tutor



Prof. Adolfo Girón

Jurado



Prof. Santiago Marrero

Jurado

Agradecimientos

Mi Amado Señor, sin Ti esto no sería posible, nunca hubiese podido sola, fue tu amor, tu apoyo, tu compañía, tu amistad y tu gracia inmerecida que me permiten hoy alcanzar una meta; este logro es para Ti, haz como quieras, mi vida es tuya. Gracias te amo.

A mis amados padres, Trina de Sánchez y Ulises Sánchez, fueron los perfectos instrumentos de Dios para que esto hoy fuera posible, los amo estoy orgullosa de ser su hija, ustedes me han demostrado que con esfuerzo todo se puede; nunca habrán limitaciones económicas para estudiar, gracias a ustedes yo hoy soy un ejemplo de eso. No me canso de decirles LOS AMO. Gracias por nunca haberme dado la espalda, gracias por siempre estar allí, gracias por cada palabra de aliento.

A mi hermano Ulises, gracias por amarme a tu modo, gracias por brindarme tu apoyo, durante tan tiempo tu estuviste allí gracias te amo hermano.

A mi hermosísima Abuela Trina, te amo viejita, gracias por apoyarme, gracias por estar allí cada vez que lo necesito, gracias por creer en mí, en que podía lograr esto.

A mis bellos tíos Carolina de Parra y Gustavo Parra, los amo, fueron incondicionales en este trayecto, nunca me dieron la espalda, siempre me animaron y confiaron en que podía, gracias ustedes saben lo mucho que significan para mí.

A mis dos loquitos, Rosmary y Gustavo, los amo, gracias por amarme así de imperfecta, sigan adelante mis chiquitos y siempre busquen de Dios.

A mis amigos y compañeros de camino, gracias por sus oraciones solo Dios sabe cuánto pesan hoy para que esto sea un hecho, que honor correr con ustedes, que honor servir junto a ustedes a Cristo.

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la determinación de mercurio en muestras de suelos y material particulado sedimentado en la zona industrial Charallave-Ocumare, estado Miranda, con el fin de establecer posibles zonas contaminadas por las actividades antrópicas que se llevan a cabo en los alrededores.

La metodología planteada consistió en recolectar muestras de material particulado depositado en calles, techos de vehículos, hojas y árboles, menores a $63\ \mu\text{m}$ en 16 puntos diferentes; así mismo fueron captadas 19 muestras de suelos menores a 2 mm, a tres profundidades (5, 10 y 15 cm) en la mayoría de los casos, la campaña de muestreo fue realizada el 3 de junio de 2014, a lo largo de la zona industrial Charallave-Ocumare, dividida en zona Norte y zona Sur. Ambos tipos de muestras fueron sometidas al analizador de mercurio modelo *DMA-80*.

Las concentraciones de mercurio obtenidas por zonas, muestran un mayor contenido de este metal en las muestras de material particulado sedimentado en la zona Sur (44 ng Hg/g) con respecto a la zona Norte (18 ng Hg/g), mientras que para las muestras de suelos se aprecia lo opuesto; es decir, un incremento en las concentraciones de Hg en la Zona Norte (de 10 – 15 cm, 85 ng Hg/g), con respecto a la zona Sur (de 0 – 5 cm, 51 ng Hg/g). Para los dos tipos de muestras empleados en esta investigación fueron generados los mapas de concentración correspondientes, en los cuales se aprecia que las mayores concentraciones de Hg se encuentran ubicadas alrededor de las fuentes de emisión principales de ambas zonas, una industria cementera (zona Sur) y una industria de agregados livianos (zona Norte), debido a esto y al hecho de que en la zona no existen yacimientos de sulfuros masivos o erupciones volcánicas, como un aporte natural de Hg, se puede inferir que los valores encontrados de este metal son asociados a fuentes antrópicas.

Así mismo, las concentraciones de mercurio obtenidas para los suelos fueron comparadas con los estándares internacionales propuestos por Canadá, China,

EEUU, el Reino Unido y el PNUMA, con el objeto de identificar zonas contaminadas con este metal, puesto que en Venezuela no existe una regulación en cuanto a la cantidad máxima permisible de Hg en los suelos; se obtuvo que todas las concentraciones de Hg ya se encuentran dentro de los límites máximos establecidos por el Reino Unido, lo que conlleva a una situación de alerta, ya que es a partir de estos límites de Hg, cuando los suelos pueden empezar a perder su funcionalidad, atacando primero la capacidad de estos de sustentar organismos vivos (Santos *et al.*, 2010).

INDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. REVISION BIBLIOGRAFICA	3
2.1 Marco teórico	3
2.1.1 Historia del mercurio.....	3
2.1.2 Propiedades Físicas y químicas	5
2.1.3 Fuentes del mercurio.....	6
2.1.3.1 Fuentes naturales:.....	6
2.1.3.2 Fuentes antrópicas:.....	7
2.1.4 Contaminación ambiental por mercurio	9
2.1.5 Toxicología del mercurio y sus especies.....	13
2.1.6 Bioacumulación y biomagnificación de mercurio	14
2.1.7 Ciclo biogeoquímico del mercurio	14
2.1.8 Suelos y tipos de suelos.....	17
2.1.9 Material particulado.....	20
2.1.10 Técnicas de análisis para la determinación de mercurio	20
3. ANTECEDENTES.....	23
4. ZONA EN ESTUDIO	27
4.1 Ubicación	27
4.2 Clima.....	28
4.3 Relieve	28
4.4 Suelos	29
5. MARCO EXPERIMENTAL.....	30
5.1 Etapa de campo	30
5.2 Etapa de laboratorio.....	36
5.3 Tratamiento de los datos obtenidos	38
6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	39

7	CONCLUSIONES	71
8	RECOMENDACIONES.....	73
9	BIBLIOGRAFÍA.....	74

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Mercurio en la atmósfera.	16
Ecuación 2. Reacción del mercurio con el Ozono atmosférico.....	16
Ecuación 3. Cambio de estado del mercurio.	16
Ecuación 4. Reacción del mercurio con sulfito.	16
Ecuación 5. Kolmogorov-Smirnov	45

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Usos históricos del mercurio..	4
Tabla 2. Propiedades físicas del mercurio.....	5
Tabla 3. Valores máximos permitidos para la concentración de mercurio en suelos en diferentes países	10
Tabla 4. Clasificación de los horizontes del suelo.....	18
Tabla 5. Ubicación geográfica de los puntos de muestreo de material particulado sedimentado en la zona de Charallave-Ocumare.	34
Tabla 6. Ubicación geográfica de los puntos de muestreo de suelos en la zona de Charallave-Ocumare.	34
Tabla 7. Condiciones experimentales del analizador de Hg <i>DMA-80</i>	37
Tabla 8. Parámetros estadísticos calculados para el patrón <i>NCS DC 73307</i>	39
Tabla 9. Concentración de Hg en las muestras de material particulado sedimentado de la zona industrial Charallave-Ocumare.	40
Tabla 10. Parámetros estadísticos calculados para el material particulado sedimentado.....	44
Tabla 11. ANOVA para las concentraciones de Hg en las muestras de material particulado sedimentado.	46
Tabla 12. Concentración de Hg en muestras de suelos de la zona Sur (Ocumare).	48
Tabla 13. Concentración de Hg en muestras de suelos de la zona Norte (Charallave).....	48
Tabla 14. Parámetros estadísticos calculados para las concentraciones de Hg en muestras de suelos de la zona Sur (Ocumare).	49
Tabla 15. Estadísticos calculados para las concentraciones de Hg en muestras de suelos de la zona Norte (Charallave).	56
Tabla 16. ANOVA para las concentraciones de Hg en las muestras de suelos. ...	67

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución global de las emisiones antropogénicas de Hg al aire de diferentes sectores..	9
Figura 2. Ciclo biogeoquímico del mercurio.	15
Figura 3. Técnicas analíticas para la determinación de mercurio en suelos.	21
Figura 4. Ubicación geográfica de la zona en estudio.	28
Figura 5. Distribución de los puntos de muestreo en la zona en estudio.	31
Figura 6. Distribución geográfica de los puntos en la zona en estudio.	32
Figura 7. Distribución geográfica de los puntos en la zona en estudio.	33
Figura 8. Tubo de PVC empleado para la toma de muestras de suelos.	35
Figura 9. Toma de muestras de suelos en campo.	36
Figura 10. Analizador de mercurio DMA-80.	37
Figura 11. Esquema experimental.	37
Figura 12. Mapa de la distribución de la concentración de Hg en las muestras de material particulado sedimentado en la zona Norte (Charallave).	41
Figura 13. Mapa de la distribución de la concentración de Hg en las muestras de material particulado sedimentado en la zona Sur (Ocumare).	42
Figura 14. Mapa de la distribución de la concentración de Hg en las muestras de suelos de 0-5 cm, en la zona Sur (Ocumare).	51
Figura 15. Mapa de la distribución de la concentración de Hg en las muestras de suelos de 5-10 cm, en la zona Sur (Ocumare).	52
Figura 16. Mapa de la distribución de la concentración de Hg en las muestras de suelos de 10-15 cm, en la zona Sur (Ocumare).	53
Figura 17. Mapa de la distribución de la concentración de Hg en las muestras de suelos de 0-5 cm, en la zona Norte (Charallave).	59
Figura 18. Mapa de la distribución de la concentración de Hg en las muestras de suelos de 5-10 cm, en la zona Norte (Charallave).	60
Figura 19. Mapa de la distribución de la concentración de Hg en las muestras de suelos de 10-15 cm, en la zona Norte (Charallave).	61

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Histograma de las concentraciones de Hg en el material particulado sedimentado de la zona industrial Charallave-Ocumare.....	46
Gráfico 1. Diagrama de cajas y bigotes obtenido para las concentraciones de Hg en el material particulado sedimentado de la zona industrial Charallave-Ocumare.....	47
Gráfico 2. Concentración de Hg en los suelos de la zona industrial Charallave-Ocumare.....	58
Gráfico 3. Histograma de las concentraciones de Hg en muestras de suelos de 0-5 cm.....	64
Gráfico 4. Histograma de las concentraciones de Hg en muestras de suelos de 5-10 cm.....	64
Gráfico 5. Histograma de las concentraciones de Hg en muestras de suelos de 10-15 cm.....	65
Gráfico 6. Diagrama de cajas y bigotes para las concentraciones de Hg en muestras de suelos de 0-5 cm.....	65
Gráfico 7. Diagrama de cajas y bigotes para las concentraciones de Hg en muestras de suelos de 5 -10 cm.....	66
Gráfico 9. Diagrama de cajas y bigotes para las concentraciones de Hg en muestras de suelos de 10 - 15 cm.....	66
Gráfico 10. Concentración de Hg en suelos y límites máximos permitidos.....	69

1. INTRODUCCIÓN

Los suelos son la fina capa superior de la corteza terrestre (litosfera), situada entre el lecho rocoso y la superficie. Estos están compuestos por partículas minerales, materia orgánica, agua, aire y organismos vivos (Sabroso y Pastor, 2004), haciéndolos fundamentales para el establecimiento y desarrollo de la vida por su participación activa y esencial en el equilibrio dinámico entre la litosfera, biosfera e hidrosfera. Así mismo, ofrecen el soporte ecológico para las actividades realizadas por las diversas plantas y animales, y proporcionan sustento y materia prima vitales para la población humana (Álvarez *et al.*, 2007).

Sin embargo, el acelerado crecimiento poblacional e industrial ha traído como consecuencia que exista una acumulación importante de elementos químicos en los suelos, los cuales representan un riesgo para el desarrollo y sustento de la biosfera, generando así una pérdida potencial del uso destinado a los suelos por parte del hombre; entre estos elementos se encuentran compuestos orgánicos e inorgánicos, y entre estos últimos se pueden mencionar los metales pesados, los cuales han sido considerados de mucha toxicidad y peligro medioambiental. De ellos, el mercurio es uno de los más alarmantes de acuerdo a la capacidad que posee de bioacumulación y biomagnificación en la cadena trófica (Álvarez *et al.*, 2007). Además, este elemento llega a los suelos por diversas fuentes, entre las cuales destacan las industrias de, cloro, pinturas, pulpa y papel, cementeras, así como procesos industriales que utilizan hornos de “incineración” en sus procesos de fabricación y que arrojan a la atmósfera cantidades importantes de este metal (Xu *et al.*, 2014), sino disponen de mecanismos de control de emisiones. De igual forma las actividades mineras, específicamente las relacionadas con la extracción ilegal de oro, representa un verdadero peligro ambiental.

En Venezuela existen localidades industriales que generan gran cantidad de emisiones a la atmósfera, producto de la combustión de una vasta variedad de materiales, pudiendo destacar la incineración de residuos provenientes de la industria de jabón, pintura, billetes viejos del banco de Venezuela, bombillos

ahorradores y cauchos, que pueden ser una fuente potencial de mercurio al ambiente, lo que ha llevado a realizar estudios destinados a evaluar las concentraciones de este metal en los suelos (Lima, 2010), no obstante la gran mayoría de las investigaciones se han abocado primordialmente en las regiones mineras del país, ignorando casi en su totalidad los focos industriales en las diversas ciudades.

En la región de Ocumare-Charallave estado Miranda, existen industrias, que utilizan hornos rotatorios como incineradores para completar sus procesos de manufactura y en la mayoría de los casos estas emisiones no son controladas y pudieran contribuir con liberaciones de mercurio al ambiente a través de materiales particulados que finalmente pueden sedimentarse sobre diferentes superficies entre estas, techos y patios de casas, en escuelas, plantas y carreteras. De acuerdo a lo anteriormente indicado, la presente investigación se enfoca en la determinación del mercurio presente en los suelos y material particulado sedimentado, producto de la actividad industrial en la zona de Ocumare-Charallave, con la finalidad de demostrar la necesidad de iniciar estudios en todas las áreas que poseen emisiones de mercurio riesgosas para la vida y para el normal funcionamiento de los suelos.

En este sentido el presente trabajo tiene como objetivo general:

- Evaluar la concentración de mercurio en muestras de suelos y material particulado sedimentado, producto de la actividad industrial en la zona Charallave-Ocumare, estado Miranda.

Los objetivos específicos que ayudaran al cumplimiento de la investigación son:

1. Determinar la concentración de mercurio a tres profundidades (5, 10 y 15 cm), en muestras de suelos captadas alrededor la zona industrial de Charallave–Ocumare.
2. Determinar el contenido de mercurio en la fracción menor a 63 μm , en muestras de material particulado sedimentado recolectado en diversas

superficies (techos de vehículos y casas, a orillas de la carretera y sobre las hojas de plantas).

3. Comparar las concentraciones de mercurio obtenidas en muestras de suelos con los valores de referencia internacionales.

2. REVISION BIBLIOGRAFICA

A continuación serán descritos los fundamentos teóricos que están relacionados con la investigación planteada, así como algunos antecedentes y características de la zona de estudio, los cuales sirven de soporte para la elaboración de la siguiente propuesta, y que además servirán de ayuda en la interpretación de los resultados a obtener.

2.1 Marco teórico

2.1.1 Historia del mercurio

El mercurio es un metal que existe a temperatura ambiente en estado líquido forma compuestos a partir de sus dos estados de oxidación, monovalente y divalente (Berlín *et al.*, 2014). Este metal ha sido usado desde tiempos antiguos por diversas culturas, algunos pueblos como Asiria, Egipto y China lo empleaban como pintura en forma de bermellón o polvo de cinabrio que es la principal especie del mercurio (Gaona, 2004). Algunos usos dados al mercurio alrededor del mundo por diversas culturas se indican en la tabla 1 (Gaona, 2004).

Tabla 1. Usos históricos del mercurio. (Gaona, 2004).

Culturas	Año	Usos
China	1200 a.C	Extracción de mercurio en las minas de Kwichan.
Fenicia	700 a.C	Extracción y purificación de oro.
Inca	-----	Empleaban el cinabrio como pintura.
Griega y Romana	400 a.C	Lo empleaban como ungüento y el cinabrio como pintura.

Así mismo, el consumo de mercurio hasta finales del siglo XV había sido escaso y empleado casi exclusivamente como bermellón (polvo de pintura), y menos frecuente en la medicina, como ungüento. Fue el sevillano Bartolomé Medina, quien propuso, en 1557, el método del Beneficio del Patio para la amalgama en frío de los minerales de plata, marcando a partir de ese momento el gran auge para el empleo del mercurio. Luego Paracelso en el siglo XVI, introdujo su empleo en el tratamiento de la sífilis; Torricelli, en 1643, lo utilizó en su barómetro; mientras que Fahrenheit, en 1720, lo empleó en su termómetro; para finalmente Priestley, a finales del siglo XVIII le sirvió de fundamento para el análisis de gases (Gaona, 2004).

El desarrollo cada vez mayor de técnicas científicas y el interés perenne por el mercurio, debido a su utilidad en diversos aparatos y materiales, condujo a la investigación de sus propiedades físicas y químicas, ocasionando que prontamente ocurriera la diversificación de sus usos industriales después de 1900. En este siglo, surgió el gran avance en la industria eléctrica, en donde la creación de la pila de mercurio en 1944, impulsó el consumo de este metal. Además, durante la primera mitad del siglo XX los usos dados al mercurio en medicina, también contribuyeron a su fama, incluyendo su uso como bactericida en su forma

de cloruro de mercurio, oxicianuro de mercurio y óxido de mercurio; así como en la fabricación de diuréticos (Yarto *et al.*, 2004). Al transcurrir del tiempo el uso de mercurio en productos medicinales e industriales fue disminuyendo paulatinamente, debido al descubrimiento de sus efectos nocivos para la biota en general; actualmente el mercurio es usado en la extracción legal e ilegal de oro, en la industrias eléctrica, de pintura, de pulpa y papel, de cloro-alcalí, entre otras, (Pose *et al.*, 2011).

2.1.2 Propiedades Físicas y químicas

El símbolo químico del mercurio es Hg, su número atómico es 80 (Berlín *et al.*, 2014), y sus principales características se encuentran en la tabla 2.

Tabla 2. Propiedades físicas del mercurio (Berlín *et al.*, 2014).

Peso atómico	200.6 g/mol
Punto de fusión	-38,9 °C
Punto de ebullición	356,6 °C
Densidad	13,6 g/cm ³

El mercurio es un metal líquido plateado, altamente volátil, forma un vapor monoatómico y tiene una presión de vapor de $1,3 \times 10^{-3}$ mm a 20 °C; es muy soluble tanto en líquidos polares como en no polares y es inerte frente a los ácidos no oxidantes (Cotton y Wilkinson, 2004).

En presencia de oxígeno, el mercurio metálico es rápidamente oxidado a su forma iónica, posee dos estados de oxidación, 1+ y 2+; también existen sales, sulfatos y nitratos de este metal, que son solubles en agua. En soluciones acuosas, existe un equilibrio establecido entre el Hg^0 , el Hg^+ (ión mercurioso) y el Hg^{2+} (ión mercúrico), donde la proporción de estos tres está determinada por el potencial redox de la solución y por la presencia de compuestos que poseen el poder de formar complejos con los iones encontrados de este metal (Berlín *et al.*, 2014).

El ion mercurioso (Hg^+) es algo inestable en presencia de moléculas biológicas. Mientras que en presencia del grupo tiol, este ion tiende a desprotonarse en un átomo de mercurio metálico y un átomo de mercurio Hg^{2+} (Berlín *et al.*, 2014). Ahora, el ion Hg^{2+} es estable formando muchos complejos con moléculas biológicas. Además, puede combinarse con el azufre formando sulfuro mercúrico (HgS), que es un compuesto negro muy insoluble e inestable frente a la especie roja idéntica al mineral cinabrio, el cual se puede transformar en este último al calentar o digerir con polisulfuros alcalinos o cloruro mercurioso. Finalmente puede formar haluros mercúricos que muestran un carácter covalente marcado, a excepción del haluro formado con el flúor (Berlín *et al.*, 2014).

Además de compuestos inorgánicos, el mercurio forma compuestos orgánicos del tipo: RHg_x y RHgR^* , donde R y R^* representan a las cadenas de carbono de longitud variable enlazadas al metal; este enlace carbono-mercurio es químicamente estable y no se rompe en presencia de agua ni de ácidos débiles o bases, esta estabilidad se debe a la poca afinidad del mercurio con el oxígeno. De estos compuestos orgánicos formados, en orden de toxicidad, son los alquilmercuriales de cadena corta los más alarmantes y dentro de estos el metilmercurio y el fenilmercurio están de primeros debido a la facilidad que poseen de estar biodisponibles en la cadena alimenticia (Yarto *et al.*, 2004).

2.1.3 Fuentes del mercurio

2.1.3.1 Fuentes naturales:

Las fuentes naturales de mercurio comprenden los volcanes, la evaporación de superficies terrestres y acuáticas, la degradación de minerales y los incendios forestales (PNUMA, 2005). El mercurio se produce en la corteza principalmente en forma de sulfuros, el sulfuro rojo, cinabrio, es el principal componente de los minerales ricos en mercurio que se extraen, y puede contener hasta un 70% del metal (Berlín *et al.*, 2014).

En todos los medios geológicos se pueden encontrar concentraciones variables de mercurio, aunque a pequeñas escalas. Continuamente, existe una entrada a la atmósfera de mercurio elemental y de sus formas oxidadas debido a su gran volatilidad. El mercurio cuenta con una gran movilidad y se difunde hacia la superficie de manera constante, producto de las altas temperaturas del manto terrestre. En las zonas de fracturas geológicas profundas, esos procesos tienen mayor intensidad. Allí se encuentran los llamados cinturones geoquímicos de mercurio, en cuya capa superior las concentraciones de ese metal exceden apreciablemente los valores medios (PNUMA, 2005).

2.1.3.2 Fuentes antrópicas:

Las fuentes relacionadas a las actividades del hombre que generan la incorporación del mercurio al medio ambiente son numerosas, pero las de mayor preocupación son las atmosféricas (Fitzgerald y Lamborg, 2014). Estas fuentes no naturales, emiten mercurio en forma metálica, también como mercurio inorgánico gaseoso y mercurio particulado, los cuales una vez que se encuentran circulando en la atmósfera se transforman y terminan depositándose casi en su totalidad como ion mercúrico (Hg^{2+}) (Mayasa, 2002). Entre las actividades antrópicas que liberan mercurio, se pueden mencionar:

- ❖ **Industria minera:** en la extracción de mercurio se realiza la combustión a temperaturas superiores a 600 °C del cinabrio, produciendo la descomposición térmica del mineral y liberando mercurio en forma de vapor, que luego es enfriado para condensar y recuperar (Higueras *et al.*, 2007). También la extracción del oro comprende un aporte significativamente importante de este metal al ambiente, debido a que en este proceso se forma una amalgama entre los dos metales, que posteriormente por calentamiento produce la volatilización del mercurio (empleado en exceso) que da a parar a los suelos, las atmósfera y los cuerpos de agua (Carrasquero y Adams, 2002).

- ❖ **Industrias de cloro-álcali:** utilizaban en principio mercurio elemental como cátodo para producir cloro y sosa cáustica, en 2008 se prohibió este proceso en Europa, más sin embargo los efectos al medio ambiente continuarán por varios años, ya que estas plantas conducen a la liberación de este metal a la atmósfera y al agua (Guèdronet *et al.*, 2012).
- ❖ **Industria de la pulpa y papel:** se utilizan en sus procesos de manufactura una gama amplia de compuestos orgánicos (fenilmercúricos) como conservadores. Algunos estudios señalan que del 5 al 20% del mercurio utilizado por estas industrias, son acumulados en los cuerpos de agua, mientras que el resto es liberado finalmente a la atmósfera cuando se lleva a cabo la quema del papel (Yarto *et al.*, 2004).
- ❖ **Industrias cementeras:** las principales fuentes de emisión de mercurio ocurren en el empleo de hornos de calcinación de la caliza, en donde son utilizados combustibles fósiles y desechos de diferentes tipos, que pueden contener este metal, cuyo destino final es la atmósfera donde comienza una serie de transformaciones (Gaona, 2004).
- ❖ **Industria eléctrica:** estas emplean mercurio en la fabricación de lámparas fluorescentes, rectificadoras, osciladores, contactos de control de energía y tubos de cátodo caliente. De igual forma, al desechar las pilas que utilizan un ánodo de zinc y un cátodo de mercurio con grafito, este último puede transformarse en metilmercurio (Gaona, 2004).
- ❖ **Industria de pintura:** se emplean los oleatos, fenilmercuriales y dodecilsuccinatos como bactericidas y fungicidas en las pinturas. El mercurio contenido en estos compuestos orgánicos puede llegar al ambiente mediante los procesos de fabricación de las pinturas o de manera secundaria mediante las siguientes formas: a) por la volatilización del mercurio de las superficies pintadas; b) por la liberación lenta de las pinturas del fondo de las embarcaciones; c) por la descarga del mercurio al drenaje procedente del

lavado de las brochas, rodillos y demás implementos usados a la hora de aplicar la pintura (Yarto *et al.*, 2004).

Otras fuentes potencialmente contaminantes involucran la utilización de algunas sales de mercurio para la producción de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y acetaldehído a partir del acetileno. Así mismo este metal tóxico sigue siendo usado aunque cada vez en menor proporción en amalgamas dentales y en termómetros así como en barómetros, siendo el destino final de estos instrumentos las incineradoras de basura, que emiten latentemente mercurio a la atmósfera (Gaona, 2004). Las emisiones antropogénicas de Hg al aire son resumidas y cuantificadas en la figura 1

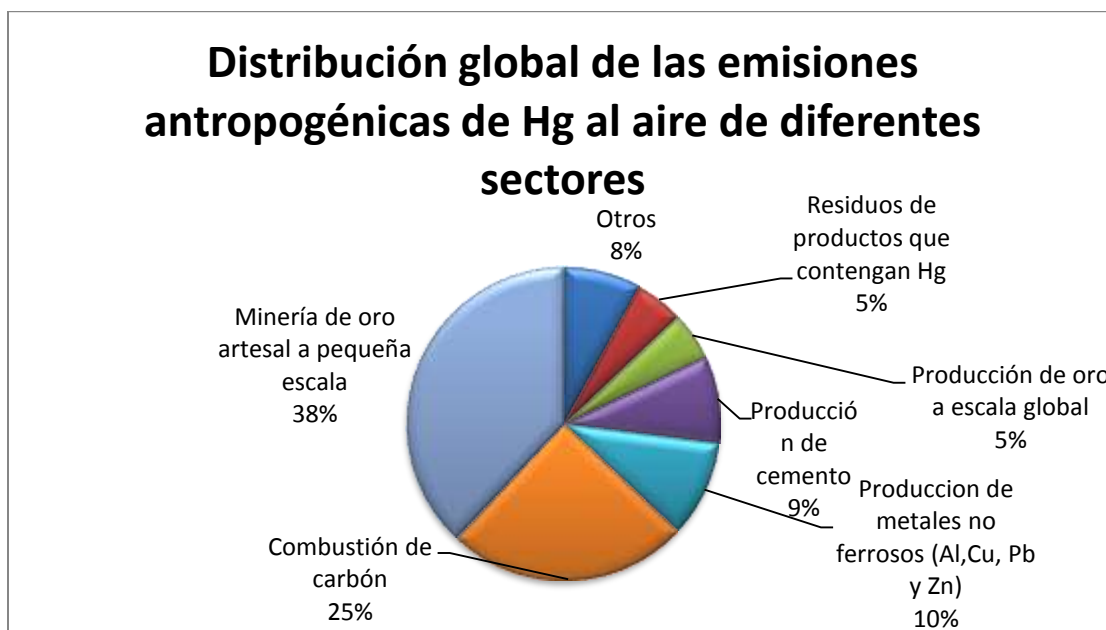


Figura 1. Distribución global de las emisiones antropogénicas de Hg al aire de diferentes sectores. Tomada de Xu, 2014.

2.1.4 Contaminación ambiental por mercurio

En los últimos 100 años ha existido un aumento significativo de los niveles de mercurio en el ambiente como consecuencia del crecimiento industrial, y aunque se han adoptado medidas legales para disminuir el uso de este metal tóxico en

diferentes rubros industriales, los efectos perduraran muchos años (Álvarez et al., 2007).

Aunque los riesgos de contaminación por mercurio se limitan a zonas de exposición donde se manipule este metal, su ascenso en la cadena trófica lo sitúa como un contaminante con mucho alcance (PNUMA, 2005).

Los niveles más elevados de mercurio se han registrado en zonas mineras, pero alrededor de muchas plantas de cloro-álcali, estos han sido notoriamente preocupantes (Guèdron *et al.*, 2012), debido a las implicaciones tóxicas que pueden llegar a producir en los seres vivos, puesto que es un metal que se acumula en los tejidos blandos y provoca enfermedades irreversibles e incluso la muerte. Por esta razón, es necesario conocer las concentraciones de este elemento en los ecosistemas, a fin de identificar oportunamente posibles focos de contaminación y de esta forma establecer medidas para la remediación o inmovilización de este elemento (Carrasquero y Adams, 2002).

Las concentraciones de mercurio en los suelos, emitido por fuentes naturales, están en un rango de (20–150) µg Hg/Kg de suelo (Álvarez et al., 2007), en la tabla 3 se muestran los valores máximos establecidos por diferentes países, para este metal en los suelos:

Tabla 3. Valores máximos permitidos para la concentración de mercurio en suelos en diferentes países. Tomada de Inácio *et al.*, (1998), Xi *et al.*, (2009), Santos *et al.*, (2010).

País u organización	Concentración de Hg (mg/kg)	Tipo de suelo
Canadá	0,8	Agrícola
	0,2	Residencial
	1	Industrial
China	1	Espacios abiertos
Estados Unidos	1	Agrícola/Industrial
Reino Unido	0,01-0,2	Espacios abiertos

Programa de las Naciones Unidas para el Medioambiente (PNUMA)	0,07-0,3	---
---	----------	-----

En Venezuela, por su parte se han establecido paulatinamente los principios rectores para garantizar la protección y conservación del ambiente a fin de disminuir los efectos existentes de contaminación. Encontrados desde la constitución nacional hasta en leyes ordinarias y decretos que establecen las normativas que rigen la protección, conservación y recuperación del suelo y subsuelo en el país (Montilla, 2010).

De acuerdo a la ley penal del ambiente 2012:

Artículo 102. Manejo indebido de sustancias o materiales peligrosos:

“Serán sancionadas con prisión de cuatro a seis años y multa de cuatro mil unidades tributarias (4.000 U.T) a seis mil unidades tributarias (6.000 U.T.), las personas naturales o jurídicas que en contravención a las disposiciones de la reglamentación técnica sobre la materia:

1. Desechen o abandonen sustancias o materiales peligrosos, en forma tal, que puedan contaminar la atmósfera, las aguas superficiales o subterráneas, los suelos o el ambiente en general.
2. Generen o manejen sustancias o materiales peligrosos provocando riesgos a la salud y al ambiente.
3. Omitan las acciones previstas en los planes para el control de emergencias.
4. Instalen plantas, fábricas, establecimientos o instalaciones que procesen, almacenen o comercialicen sustancias o materiales peligrosos contra viniendo normas legales expresas sobre la materia.
5. Incumplan las normas que rigen la materia sobre traslado o manipulación de sustancias o materiales peligrosos.

El juez o jueza ordenará la adecuación de equipos e instalaciones a las disposiciones de los permisos o autorizaciones, si estos son otorgados por la autoridad correspondiente; o la clausura de tales lugares si los permisos o autorizaciones fueren negados. En los dos últimos casos se impondrá la suspensión de las actividades de la persona jurídica hasta por un año.”

Así mismo de acuerdo con la ley sobre sustancias, materiales y desechos peligrosos 2001, que en su artículo 67 declara:

“Las personas naturales o jurídicas, públicas o privadas que pretendan realizar actividades de almacenamiento de sustancias, materiales o desechos peligrosos, de tratamiento, eliminación y disposición final de desechos peligrosos deben obtener del Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales la autorización o aprobación de ocupación del territorio, conforme a la reglamentación técnica que regula la materia.”

Por último el decreto 2635 en 1998, expresa las normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos destacando el artículo 11: “la recuperación de los materiales peligrosos, sólo podrá llevarse a cabo, si el producto resultante reúne las condiciones sanitarias, de seguridad y de calidad, exigidos por los usuarios directos o por las normas de fabricación”.

Por su parte, el artículo 49 se refiere a la práctica de confinamiento en el suelo para los desechos peligrosos generados por la explotación y producción de petróleo, estableciendo que la mezcla suelo/desecho debe poseer un máximo de 1 mg/kg de mercurio.

Este decreto también cita en el artículo 85 que “los incineradores diseñados especialmente para desechos peligrosos de todo tipo deberán ubicarse fuera de las poligonales urbanas, previa aprobación de la localización de acuerdo a las Normas Sobre Evaluación Ambiental de Actividades Susceptibles de Degradar el Ambiente y cumpliendo con las Normas de Calidad del Aire y los límites.”

En el artículo 87 del mismo decreto se prescriben los límites de emisión para las incineradoras de acuerdo a la peligrosidad de los desechos empleados que se encuentren contenidos en el anexo C del mismo decreto, destacando en el apartado 2 del artículo lo siguiente:

2- Límites promedios para muestreos de 30 minutos durante 2 horas (medidos 1 vez al año y durante la caracterización inicial del equipo):

Mercurio y sus compuestos expresado como mercurio 0,05mg/m³ (total).

2.1.5 Toxicología del mercurio y sus especies

El mercurio es un metal que se evapora a temperatura ambiente y no es esencial para ningún organismos vivo, esto trae dos implicaciones: a) existe el riesgo de exposición por vía respiratoria y b) dosis elevadas de este elemento traen consecuencias de moderadas a graves (Pose *et al.*, 2011). El vapor de mercurio elemental y el mercurio mercúrico presentan diferencias en el metabolismo, el primero entra a través de las membranas y es fácilmente absorbido por la sangre, pero su tiempo de vida en el cuerpo es corto, ya que es oxidado rápidamente al ion Hg²⁺. Ahora el ion divalente es más probable que una vez que entra al organismo forme compuestos con las proteínas, haciendo que su movilidad sea limitada dentro del cuerpo (Berlín *et al.*, 2014).

Después de la inhalación de mercurio elemental pueden producirse trastornos neurológicos y de comportamiento en seres humanos (temblores, inestabilidad emocional, insomnio, pérdida de la memoria, alteraciones neuromusculares y dolores de cabeza), al igual que efectos renales y en la tiroides. Mientras que las sales inorgánicas de mercurio pueden irritar la piel y las mucosas y si existen elevadas dosis de exposición, pueden incrementarse los efectos en síntomas neurológicos y renales (Pose *et al.*, 2011).

Ahora, de los compuestos orgánicos de mercurio, es el metilmercurio el más tóxico, este entra al organismo a través de la ingesta de alimentos contaminados, pasan a través del torrente sanguíneo y penetra los tejidos, puesto que forma un compuesto con la cisteína, muy parecido a la metionina, haciendo posible su transporte hacia el interior de las células a través de las proteínas (Gaona, 2004). El metilmercurio, es un neurotóxico que puede afectar negativamente el desarrollo del cerebro; de manera muy particular resalta el efecto adverso que pueden generar dosis elevadas en los fetos, bebés recién nacidos y niños pequeños, debido a que su sistema nervioso se encuentra en desarrollo (Pose *et al.*, 2011).

2.1.6 Bioacumulación y biomagnificación de mercurio

La bioacumulación está referida a la acumulación neta en un organismo de metales provenientes de fuentes bióticas (otros organismos) o abióticas (suelo, aire y agua) y el término biomagnificación significa la acumulación progresiva de ciertos metales pesados (y otras sustancias persistentes) de uno a otro nivel trófico sucesivo (PNUMA, 2005).

La biomagnificación del mercurio es lo que causa mayores efectos, tanto en animales como en seres humanos, esto debido a la suposición de que los peces pueden sorber con fuerza el metilmercurio; de todo el mercurio que se acumula en los peces depredadores, el 100% prácticamente se encuentra en esta forma orgánica del mercurio. Por tanto, existe un incremento selectivo de metilmercurio (en comparación con el mercurio inorgánico) cuando se pasa de un nivel trófico al siguiente nivel trófico superior (PNUMA, 2005).

2.1.7 Ciclo biogeoquímico del mercurio

Un ciclo biogeoquímico implica el conjunto de procesos que aseguran el reciclado permanente y potencialmente rápido de un elemento químico, pasando por

transiciones del estado orgánico al estado mineral y viceversa. Existen puntos dentro de estos ciclos en los cuales los elementos pudieran acumularse, pero no de manera permanente, debido a su susceptibilidad a procesos naturales o antrópicos (Dajoz, 2002). Para el caso del Hg, el ciclo está diseñado en base a tres reservorios, océanos, suelos y atmósfera, y al comportamiento químico de este metal en cada uno de ellos (Fitzgerald y Lamborg, 2014), como se muestra en la figura 2. Los datos cuantitativos en este ciclo, son estimados en base a las cantidades del metal en cada reservorio terrestre y también se incluye el aporte de mercurio por fuentes antrópicas, siendo este último rubro difícil de estimar con exactitud debido a la movilidad del metal; sin embargo estudios recientes indican que 95% del mercurio se encuentra en suelos terrestres, un 3% en aguas oceánicas y un 2% en la atmósfera. De igual forma entre el 40 y el 75% del mercurio atmosférico actual tiene como origen fuentes antropogénicas (Gaona, 2004).

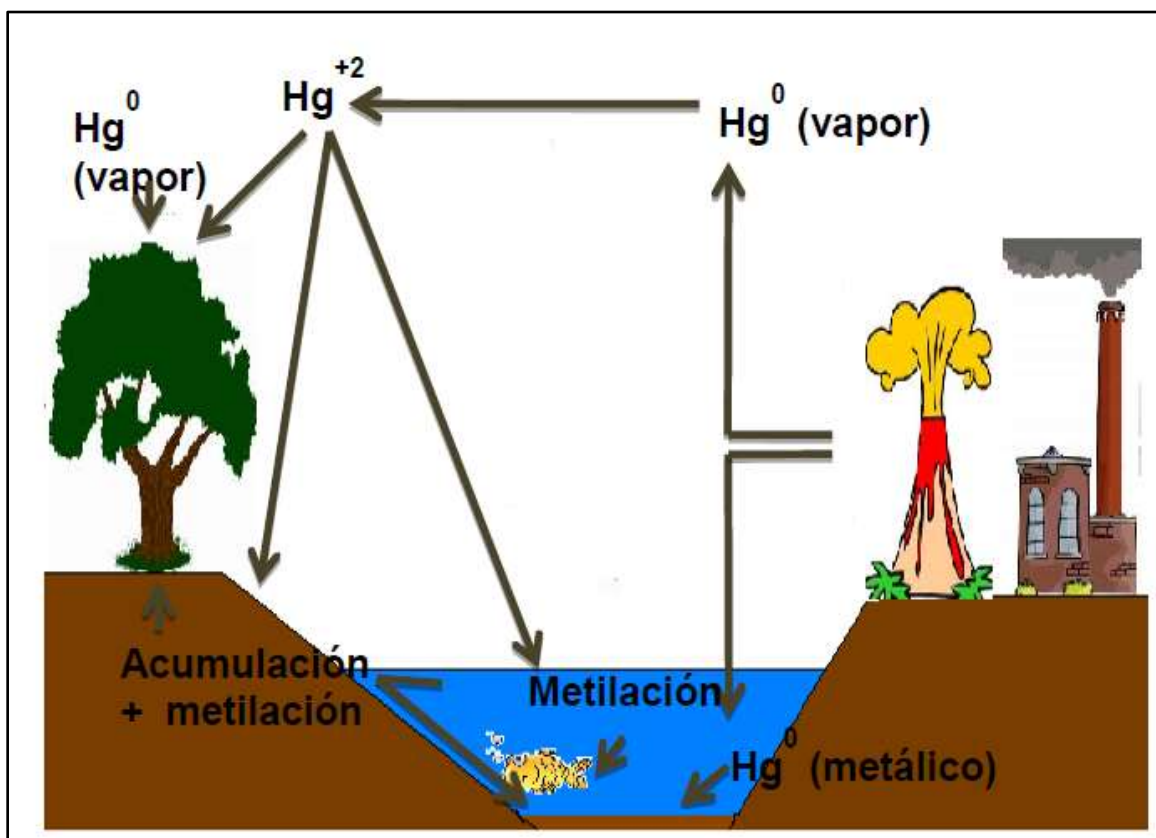


Figura 2. Ciclo biogeoquímico del mercurio. Modificado de Higuera y Oyarzun, 2005).

El mercurio puede llegar a la atmósfera por fuentes naturales en forma de mercurio elemental principalmente, por fuentes antrópicas, en las cuales se encuentra en su estado gaseoso como Hg^0 , u oxidado como Hg^{+2} , y también en forma particulada. Estas variedades del metal presentan diferentes tiempos de residencia, desde horas hasta meses, o un año respectivamente (Gaona, 2004).

De estas dos variedades de mercurio que llegan a la atmosfera, el mercurio elemental no es susceptible a ninguno de los principales mecanismos de deposición seca y posee baja solubilidad en el agua, en comparación al mercurio inorgánico, aun así este puede ser depositado por la transformación, a su forma inorgánica a través de las siguientes reacciones (Gaona, 2004):

Ecuación 1. Mercurio en la atmósfera. $Hg^0_{(g)} \leftrightarrow Hg^0_{(ac)}$

Ecuación 2. Reacción del mercurio con el Ozono atmosférico. $Hg^0_{(ac)} \leftrightarrow O^3+ \leftrightarrow Hg^{2+}_{(ac)}$

Ecuación 3. Cambio de estado del mercurio. $Hg^{2+}_{(ac)} + \frac{polvo}{evaporación} \leftrightarrow Hg^{2+}_{\downarrow}$

Ecuación 4. Reacción del mercurio con sulfito. $Hg^{2+}_{(ac)} + SO_3^{2-} \leftrightarrow Hg^0_{(ac)}$

Una vez que el Hg^{2+} es depositado en el suelo, se tiene la posibilidad de que ocurran una gran variedad de reacciones químicas y biológicas, siendo mediadas por las condiciones presentes en este (como lo son pH, temperatura, contenido de ácidos húmicos, entre otros) para generar compuestos organomercuriales y compuestos inorgánicos como $HgCl_2$ y $Hg(OH)_2$, respectivamente. Estos últimos son bastantes solubles y pueden llegar a ser acomplejados por la materia orgánica y los minerales de arcilla encontrados en los suelos, trayendo como consecuencia su inmovilidad y acumulación dentro de estos sistemas. Otra especie importante del mercurio, pero no por su abundancia en los suelos (menor al 1%), sino por su

toxicidad es el metilmercurio. Este compuesto puede ser generado por reacciones microbianas con el Hg^{2+} ; además presenta una alta afinidad por la materia orgánica, lo que condiciona su movilidad y lo retiene en los suelos (Gaona, 2004).

El último reservorio donde puede ser depositado el mercurio, y que a su vez presenta las mayores acumulaciones de este metal son los océanos, en donde puede llegar por acción de la lluvia, viento y por bioabsorción en animales y plantas, cuyos restos son finalmente incorporados en los océanos (Selin, 2009). A estos últimos puede llegar en su forma iónica y como metilmercurio, el primero es transformado en los otros dos reservorios, pero el metilmercurio puede llegar ya en esta forma o también puede ocurrir la metilación por parte de la actividad microbiana presente en los cuerpos de agua (PNUMA, 2005).

2.1.8 Suelos y tipos de suelos

El suelo es la fina capa superior de la corteza terrestre (litosfera), situada entre el lecho rocoso y la superficie, está compuesto por partículas minerales, materia orgánica, agua, aire y organismos vivos. Es uno de los componentes fundamentales del medio ambiente, ya que constituye la parte de la superficie terrestre sobre la que se desarrolla la vida vegetal y se realiza la mayor parte de las actividades humanas. La formación del suelo se realiza a través de procesos de meteorización físicos, químicos y biológicos, que tienen lugar sobre el medio rocoso original, o sobre material erosionado transportado y sedimentado. (Sabroso y Pastor, 2004).

Una de las propiedades de los suelos es la formación de horizontes, definidos como capas que se encuentran ubicadas dentro del perfil de suelo y que poseen las mismas características edafológicas (color, textura, estructura, entre otras), y que serán encontrados paralelos a la superficie del terreno. Los límites entre horizontes suministran información acerca de los procesos que influyeron en la

formación de un suelo en particular (Tabla 4). En algunos casos, estos reflejan los impactos antropogénicos en el paisaje del pasado (FAO, 2009).

Tabla 4. Clasificación de los horizontes del suelo. Tomado de FAO, (2009).

Horizontes	Características
H	Dominados por material orgánico formado a partir de acumulaciones de material orgánico no descompuesto o parcialmente descompuesto en la superficie del suelo que puede estar bajo agua.
O	Dominados por material orgánico que consiste de desechos intactos y parcialmente descompuestos; se pueden encontrar sobre suelos minerales u orgánicos. No se encuentran saturados con agua por periodos prolongados.
A	Horizontes minerales, con acumulación de materia orgánica humificada
E	Ocorre la pérdida de arcilla silicatada, hierro, aluminio, o la combinación de estos, dejando una concentración de arena y partículas de limo.
B	Ocorre la concentración de arcilla silicatada, hierro, aluminio, humus, carbonatos, yeso o sílice.
C	Mínima acción de los procesos pedogenéticos.

La clasificación taxonómica de los suelos de acuerdo con FAO, (2009) presenta las siguientes características:

Ultisoles: presentan buen desarrollo del perfil, son ácidos, poco salinos, pobres en nutrientes y poseen una fertilidad escasa.

Alfisoles: se encuentran constituidos por una acumulación de minerales de arcilla en el horizonte B, y presentan una fertilidad natural de moderada a alta.

Entisoles: suelos con escaso desarrollo, sin horizontes definidos como consecuencia del poco tiempo de acción de los factores formadores, la saturación de agua por largos periodos, o por formarse en relieves de elevada pendiente.

Oxisoles: son los suelos más evolucionados, constituidos por materiales resistentes a la meteorización como el cuarzo, caolinita y óxidos libres, restringiendo su fertilidad natural.

Inceptisoles: suelos jóvenes, que conservan algunas semejanzas con el material parental que les ha dado origen, el cual es muy resistente.

Histosoles: exhiben una espesa capa de materia orgánica, originada por la acumulación fluvial de materia vegetal.

Vertisoles: compuestos por altas concentraciones de materiales arcillosos y oscuros con grietas anchas y profundas durante algún tiempo del año, las cuales se producen como consecuencia de la expansión y contracción de las arcillas en las épocas de sequía y de lluvias, respectivamente.

Aridisoles: característicos de las regiones áridas y semiáridas, con poca disponibilidad de agua, por lo que sus nutrientes químicos se encuentran abundantemente.

Molisoles: Son suelos profundos con alto contenido de materia orgánica, de color oscuro y con una alta fertilidad natural y un porcentaje alto de saturación de bases.

Gelisoles: suelos que permanecen helados gran parte del año,

Andisoles: suelos con propiedades andicas (predominio de materiales amorfos, baja densidad, gran capacidad de retención de agua y de fosfatos).

Spodosoles: suelos con un horizonte de acumulación de materia orgánica (Spodico), que pueden presentar un horizonte suprayacente de fracciones gruesas producto de la lixiviación de la materia orgánica y los minerales de arcilla.

Estos suelos se encuentran expuestos a la deposición de materiales finos emitidos por fuentes antrópicas (Xi *et al.*, 2009).

2.1.9 Material particulado

Se define como el conjunto de partículas sólidas y gotas de líquidos emitidas al aire, con un espesor y composición variables y dependientes de la fuente emisora; debido a su dispersión dentro de la atmósfera son conocidas como el aerosol atmosférico. Estas partículas son clasificadas según la fuente emisora y el mecanismo de formación, de la siguiente manera: a) partículas primarias, emitidas directamente a la atmósfera e incluyen todos los tamaños; y b) partículas secundarias, formadas a raíz de reacciones llevadas a cabo en la atmósfera debido a la composición de esta y son generalmente partículas finas (Orozco *et al.*, 2003).

En cuanto a su forma se consideran partículas esféricas y se realiza una medida de acuerdo al radio de Stokes; es importante establecer esta clasificación para poder estimar cual será la velocidad de sedimentación de las partículas y el índice de peligrosidad. Los diámetros entre 10 y 100 μm son gobernados por la sedimentación gravitacional, y quedan retenidas poco tiempo en el aire, son consideradas partículas suspendidas. Sin embargo cabe destacar que se han encontrado partículas en formas poliédricas como el cuarzo, laminar como la mica, cilíndrica como el cuarzo y fibrilar como la celulosa (Orozco *et al.*, 2003).

En cuanto a la composición química de las partículas atmosféricas, se ha estudiado que existe mercurio en el ambiente, junto con otros metales potencialmente tóxicos como As, Cd, Pb, Cr, Sb, Cu, Ni y Zn, donde la mayor o menor concentración de estos elementos dependerá de la fuente de emisión (García, 2008).

2.1.10 Técnicas de análisis para la determinación de mercurio

La mayoría de las técnicas analíticas requieren que el analito este en fase acuosa. Esta etapa del análisis es muy delicada cuando se trabaja a nivel de elementos

trazas, como es el caso de análisis de muestras con mercurio, en las cuales los niveles del metal se encuentran en muy bajas concentraciones y adicionalmente la alta volatilidad de este metal complica un poco más su determinación (García, 2010). Las técnicas empleadas para análisis de mercurio están determinadas por el objetivo del trabajo (Figura 3), ya que este metal presenta varias especies y existen técnicas con las cuales se puede cuantificar cada una de ellas (Xi *et al.*, 2009).

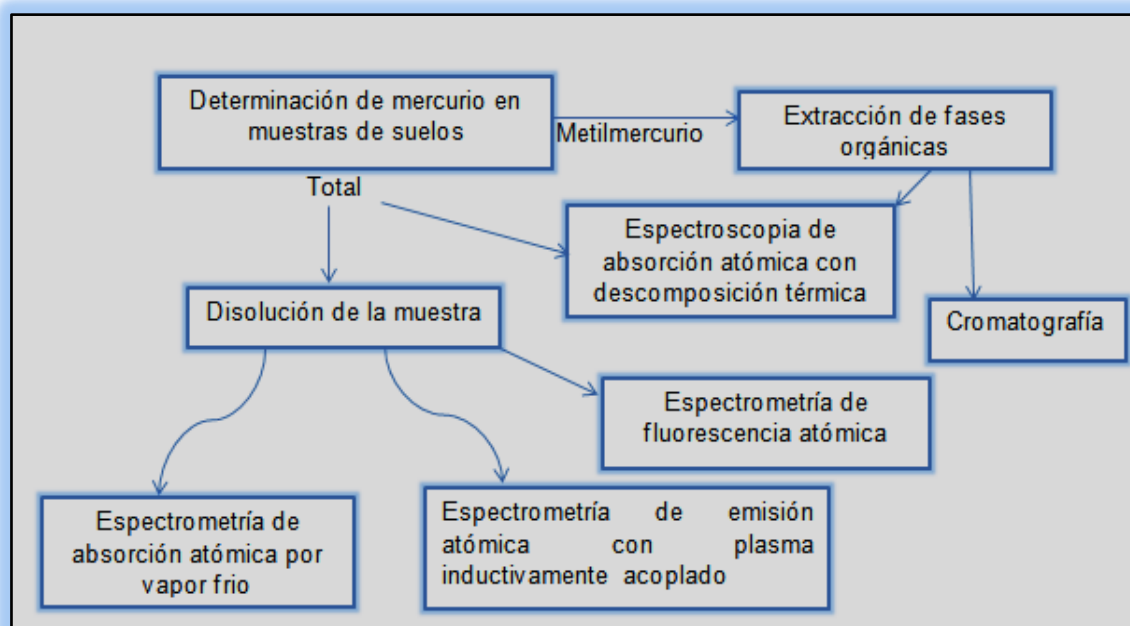


Figura 3. Técnicas analíticas para la determinación de mercurio en suelos.

La espectrometría de absorción atómica con descomposición térmica no requiere el tratamiento previo de la muestra, implica que el mercurio es directamente volatilizado de esta por calor y es preconcentrado en un hilo de oro, formando una amalgama que es nuevamente calentada y el elemento es analizado por la técnica de vapor frío (Carrasquero y Adams, 2002).

Una de las técnicas tradicionales para la determinación de mercurio es la espectrometría de absorción atómica por vapor frío, aquí se reduce el metal, en cualquier estado que se encuentre, para llevarlo a su forma elemental empleando

un agente reductor, una vez que se produce este vapor se emplea un espectrofotómetro para su identificación; sin embargo esta determinación puede realizarse también por emisión o fluorescencia atómica, haciendo la comparación con las curvas de calibración de los estándares disponibles (García, 2010).

Otra técnica es la espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado, la cual requiere un tratamiento previo de la muestra para llevarla al estado líquido y de esta manera es introducida hacia un plasma de argón, cuya energía permite la excitación de los electrones de valencia de los elementos. Luego de volver a su estado fundamental, la energía emitida por los electrones, debido a la excitación es medida en forma de radiación electromagnética en la zona (UV/Visible) del espectro, donde la intensidad de dicha radiación es directamente proporcional a la concentración del elemento en la muestra (Montaser y Strasheim,1998).

3. ANTECEDENTES

A continuación se describen algunos estudios nacionales e internacionales relacionados con este proyecto de investigación y que sirven como base y soporte del mismo.

Soto *et al.*, (2005) determinaron anomalías de Hg en el aire en áreas con minería abandonada en Asturias, para lo cual establecieron los niveles de fondo a partir de los estándares internacionales que expresan valores de $0,005 \mu\text{g.Nm}^{-3}$ para áreas no industrializadas y entre $0,02$ - $0,05 \mu\text{g.Nm}^{-3}$ para áreas con almacenamiento de residuos mineros; en el área en estudio ("La Peña"), se realizaron mediciones atmosféricas, utilizando un analizador portátil de Hg (modelo *mercuryTracker-3000*), ubicado en diferentes puntos estratégicos, con intervalos de medición de cada 15 días durante 6 meses y a diferentes altitudes, llegando a alcanzar valores de Hg de $203,7 \mu\text{g.Nm}^{-3}$ a 20 cm del suelo en áreas próximas a la chimenea de evacuación de gases del horno de tostación; con lo cual comprobaron el aporte antrópico de mercurio al ambiente proveniente de las emisiones mineras en la zona.

Álvarez *et al.*, (2007) estudiaron las anomalías de Hg en suelos de Asturias, comparándolos con los niveles de fondo, para esto realizaron un muestreo aleatorio simple en las zonas no afectadas y en zonas cercanas a la actividad minera. Los resultados obtenidos, muestran niveles de mercurio en un rango entre $0,35$ y $2,5 \text{ mg/kg}$, de acuerdo a la proximidad con las áreas afectadas. También realizaron muestreo en las zonas más afectadas, en las cuales los niveles de mercurio estuvieron en un rango de 22 - 527 mg/kg , resultados que apoyan que el alto contenido de Hg encontrado en los suelos proviene de fuentes antrópicas.

Higueras *et al.*, (2007) evaluaron la distribución ambiental de Hg en el distrito de Almadén (Ciudad Real). La zona es catalogada como una de las más contaminadas del planeta por la producción de Hg. Se abocaron al estudio en suelos, a través de campañas de muestreo determinaron que este elemento tiene tres orígenes: (1) producto de pequeñas mineralizaciones sin importancia

económica (áreas no mineras), (2) zonas de actividad minera (con concentraciones de Hg hasta del 1%) y (3) zonas empleadas para la obtención metalúrgica de Hg (con concentraciones de Hg hasta del 0,6%), superando en estas dos últimas los valores establecidos por la OMS. También, evaluaron las concentraciones de este metal en la atmósfera, siendo los valores superiores a 1000 ng/m³. Los cuerpos de aguas aledaños presentaron concentraciones superiores a 78 ng/L. Los estudios en las plantas arrojaron valores de hasta 750 ppm. En general los resultados obtenidos de acuerdo a su proximidad con las minas son valores que oscilan por encima de los permitidos a nivel internacional, estableciendo hechos concretos de los efectos persistentes de la contaminación por Hg producto de la actividad minera.

Xi *et al.*, (2009) determinaron el Hg en suelos urbanos con diferentes tipos de usos en Beijing, para lograr cuantificar las concentraciones del metal recolectaron 127 muestras de suelo superficial (0-20 cm), provenientes de 6 zonas diferentes: un área de negocios, un jardín clásico, un área de cultura y educación, un espacio verde público, una zona residencial y áreas a la orilla de la carretera. Los análisis fueron realizadas por la técnica de espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío, obteniendo la concentración más alta (0,25 mg/kg) en el jardín clásico, esto debido al uso histórico de esta área; mientras que el 87% de las muestras no presentaron contaminación de acuerdo a los valores de referencia de Hg en suelos establecidos en China, el Reino Unido, Canadá y Estados Unidos.

Hernández *et al.*, (2010) estudiaron el contenido de Hg total en suelos, sedimentos y terreros al sur de la Sierra Gorda de Querétaro, con el propósito de mostrar la distribución espacial del metal en los tres escenarios y exhibir las zonas de riesgo ambiental. Seleccionaron 103 sitios de muestreo, compuestos a su vez cada uno por 5 submuestras espaciadas una de la otra cada 50 m y a una profundidad de 0-25 cm. El mapa resultante fue dividido por rangos de concentración de Hg, siendo los valores más bajos obtenidos al sur de la zona en estudio (0-2,5 mg/kg) y los valores más altos ubicados en las áreas más próximas a las minas (> 250 mg/kg),

constituyendo una contaminación permanente al entorno y a la salud de la población.

Lacruz (2010) estudió los niveles de Hg en aguas, peces y sedimentos, a través de las técnicas de espectrometría de fluorescencia atómica con generación de vapor y espectrometría de absorción atómica por vaporización térmica, en muestras provenientes del río Yuruari, en las cercanías de El Callao, Venezuela. Cada muestra fue analizada por duplicado. Los resultados obtenidos indican una mediana de los valores de 500 µg/kg, sobrepasando el límite de concentración permitida para el consumo humano según la EPA de 360 µg/Kg, esto fue atribuido a la actividad minera de extracción ilegal de oro en la zona.

Lima (2010) realizó una determinación de los niveles de Hg total en 43 muestras de suelos a una profundidad de 15 cm, procedentes de instituciones educativas de El Callao; a través de la técnica de espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío, obtuvo concentraciones en el rango de 77-740 µg/kg Hg, superando así los valores máximos permitidos en suelos por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), que van desde 70 hasta 300 µg/kg Hg, concluyendo que estas altas concentraciones son debidas al aporte antropogénico proveniente de las minas y molinos aledaños a la zona.

Guédron *et al.*, (2012) estudiaron la incorporación del Hg atmosférico en los suelos de un área afectada por una planta de cloro-álcali en Francia, enfocados en evaluar los flujos del metal hacia la tierra y así obtener una perspectiva de los mecanismos de incorporación. Estos autores realizaron una comparación del Hg en los perfiles verticales con otros elementos trazas no expulsados por la fábrica (As, Cu, Ni y Zn), apoyando con estos resultados un enriquecimiento en los horizontes superficiales de Hg proveniente de la emisión industrial, también a través de ensayos químicos y correlaciones encontraron que el mercurio no es lixiviable, pero si se encuentra biodisponible para las plantas y muy probablemente asociado a la materia orgánica. Así mismo, los valores más altos de mercurio fueron reportados para un suelo forestal (1255 mg/m³) en comparación con uno agrícola (663 mg/m³) ubicado a la misma distancia de la fábrica, de lo cual

dedujeron que este incremento es producto de una mayor capacidad de atrapar el metal por la variedad de árboles presentes en la zona.

Xu *et al.*, (2014), realizaron una recopilación de las fuentes naturales y antropogénicas que han contribuido al aumento de la concentración de Hg en el suelo y asimismo hicieron una revisión de las principales técnicas de remediación y sus aplicaciones para el control de suelos contaminados. Ellos establecieron que dicho metal ha incrementado su concentración en un factor de 10 a 30 en los últimos tiempos, debido principalmente a la utilización de combustibles fósiles combinados con procesos de transporte atmosférico de largo alcance. También presentaron otras fuentes potenciales de Hg en los suelos como son las plantas de cloro-álcali, la minería del oro y la producción de cemento, aunque concluyeron que el impacto de estos focos contaminantes es significativo en un carácter local.

4. ZONA EN ESTUDIO

La zona industrial Charallave-Ocumare, estado Miranda, Venezuela, es el área seleccionada para el estudio de investigación, debido a que en esta existen industrias que utilizan en sus procesos de fabricación hornos de calcinación, que pueden contribuir con el aporte de mercurio a la atmósfera a través de la emisión de partículas (Xu *et al.*, 2014), que pudieran estar afectando los suelos aledaños y los urbanismos presentes en esta zona.

4.1 Ubicación

Los Valles del Tuy es un área ubicada en el estado Miranda, al centro norte de Venezuela, comprendida entre las coordenadas 67°00' y 66°30' de longitud oeste y 10°00' y 10°30' de latitud norte. (Betancourt, 2012), se encuentra dividida por 6 municipios, de los cuales destacan el municipio Tomás Lander y el municipio Cristóbal Rojas, unidos por diversas vías, resaltando la carretera nacional Ocumare-Charallave vía "Pitahaya", donde está ubicada la zona de interés para este proyecto, como se indica en la figura 4 (Gobernación de Miranda, 2008).

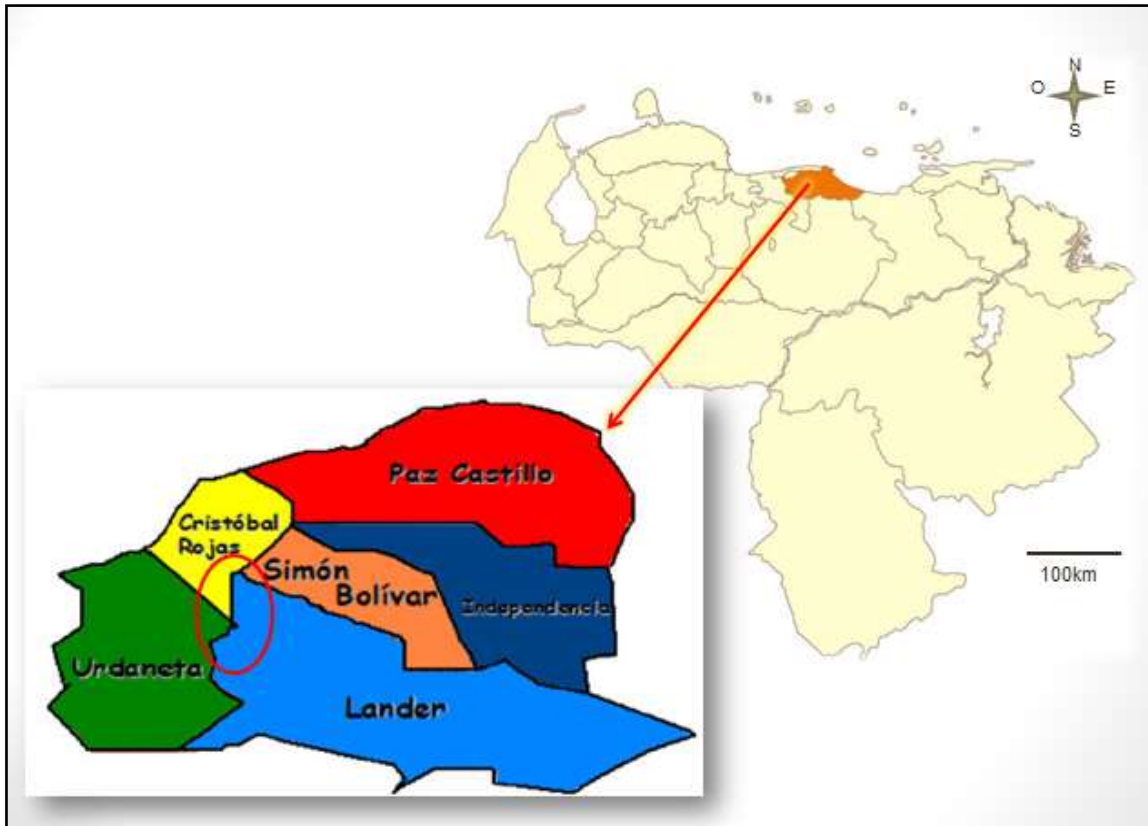


Figura 4. Ubicación geográfica de la zona en estudio. Modificada de Miranda.gob.ve.

4.2Clima

Los valores de temperatura van desde 25 a 30 °C mientras que los regímenes de precipitación anuales son de 800 a 2000 mm, la zona se encuentra caracterizada por dos temporadas: una seca que abarca los meses entre noviembre y abril, con un promedio anual de precipitación de 20% y una húmeda, entre los meses de mayo y octubre, con un promedio anual de precipitación de 80% (Zambrano, 1970).

4.3Relieve

Los Valles del Tuy constituyen una depresión dentro de la Cordillera de la Costa, entre las Serranías del Litoral y del interior, al norte y al sur respectivamente. Las

poblaciones de Cúa, Santa Teresa del Tuy y Ocumare del Tuy están asentadas sobre los remanentes más altos de terrazas, que conciernen a cerros o lomas de topes sumamente planos y ligeramente inclinados hacia el sur (Gobernación de Miranda, 2008).

Un rasgo geológico importante es la cuenca del río Tuy que puede ser dividida en tres partes: 1) Alto Tuy (Colonia Tovar- El Consejo), comprendiendo el área drenada por el río Tuy y sus afluentes, desde su nacimiento en el Pico Codazzi hasta su desvío al este de la población El Consejo (área aproximada de 210 Km²), 2).Tuy Medio (El Consejo- Vigía) con un área aproximada de 3620 Km² y 3) Bajo Tuy (Vigía- Boca de Páparo) área aproximada 3130 Km² (Zambrano,1970).

4.4 Suelos

Los suelos presentes en la cuenca de los Valles del Tuy, pertenecen al tipo de los ultisoles, cuyas características son: a) evolución pedológica, b) y generalmente contienen altas concentraciones de aluminio haciéndolos de esta manera, de baja capacidad agrícola (MARN, 1982).

En la depresión del Tuy Medio, se encuentra gran parte de los suelos fértiles con capacidad agrológica, localizados entre los 300 y 400 msnm. Presentando un buen drenaje, mientras que en la cuenca del Tuy Bajo, están ubicados los suelos jóvenes de las planicies aluviales recientes de perfil A-C profundos, permeables de buena fertilidad, ligeramente ácidos; pertenecientes al orden de los Entisoles, sin horizontes de diagnóstico (Gobernación de Miranda, 2008).

5. MARCO EXPERIMENTAL

La metodología experimental propuesta para la presente investigación se divide en dos etapas: la primera consiste en el desarrollo de la actividad de campo, donde fueron recolectadas las muestras de material particulado sedimentado y las muestras de suelos en toda la zona en estudio. La segunda comprende los ensayos de laboratorio, que incluyen el tratamiento físico y el análisis químico de las muestras para la determinación del mercurio total, y posteriormente, se procedió al tratamiento de los resultados obtenidos, su análisis e interpretación.

5.1 Etapa de campo

Se realizó una visita previa a la zona de Ocumare-Charallave, durante la cual se analizó la ubicación de las industrias presentes así como de las urbanizaciones, escuelas y la dirección del viento; para lograr a partir de esta etapa de orientación determinar los puntos donde deberían ser captadas las muestras y la profundidad de las mismas; esto último con el objeto de evaluar la posible movilidad del Hg dentro del perfil del suelo.

En base a lo anteriormente indicado fue diseñado un programa de muestreo que permitió incluir una serie de estaciones para obtener datos representativos de toda el área en estudio. La figura 5, muestra la distribución geográfica de los puntos de muestreo donde fueron recolectadas las 16 muestras de material particulado sedimentado (en calles, techos, hojas de árboles y carros estacionados) y las 19 muestras de suelos en la mayoría de los casos a tres profundidades (5, 10 y 15 cm). Las figuras 6 y 7 muestran cada zona de muestreo, mientras que la ubicación geográfica de estos se puede encontrar en la tabla 5 y en la tabla 6, respectivamente. Es importante señalar que el muestreo fue realizado de Sur a Norte según la figura 5.

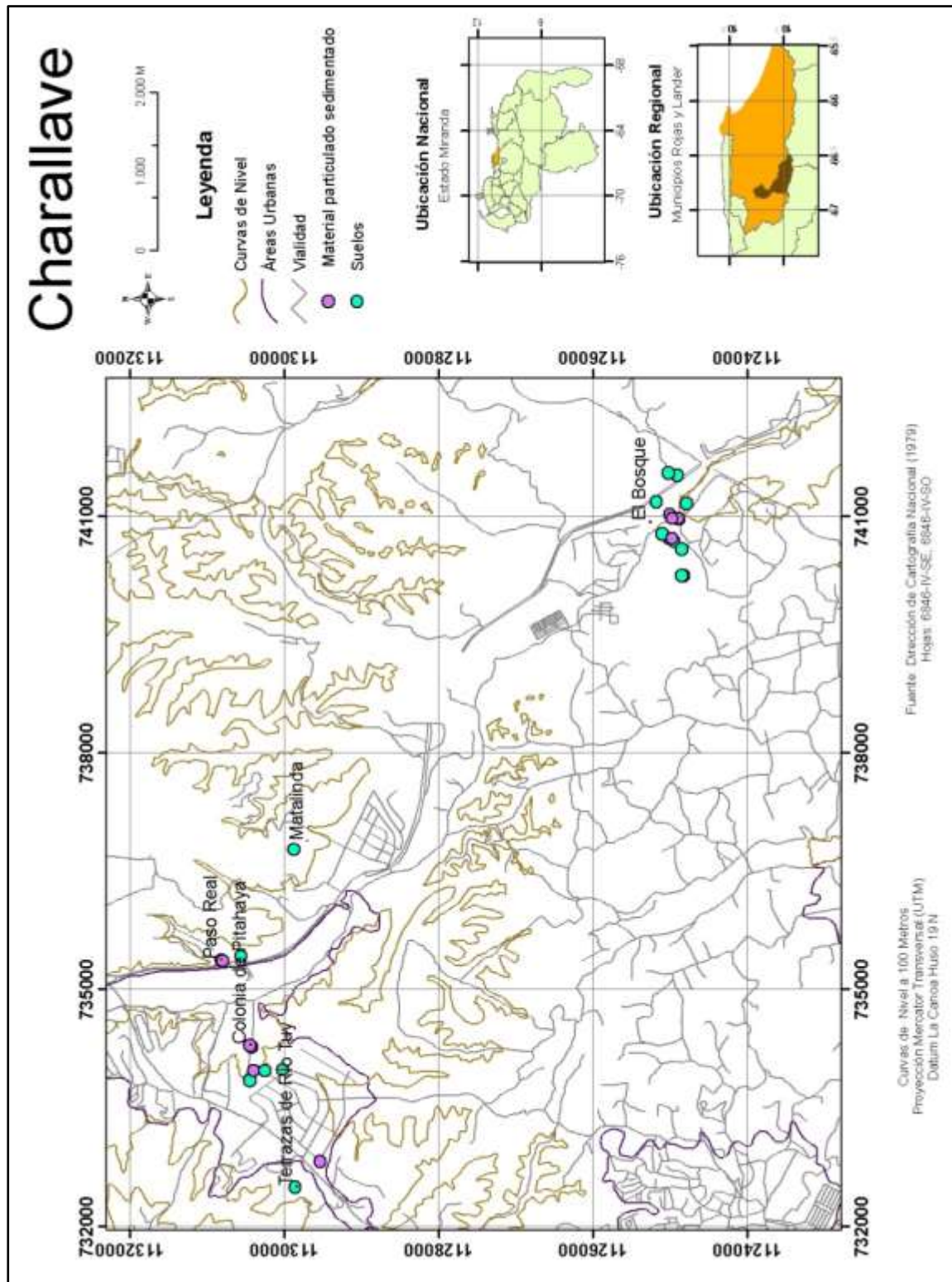


Figura 5. Distribución de los puntos de muestreo en la zona en estudio.

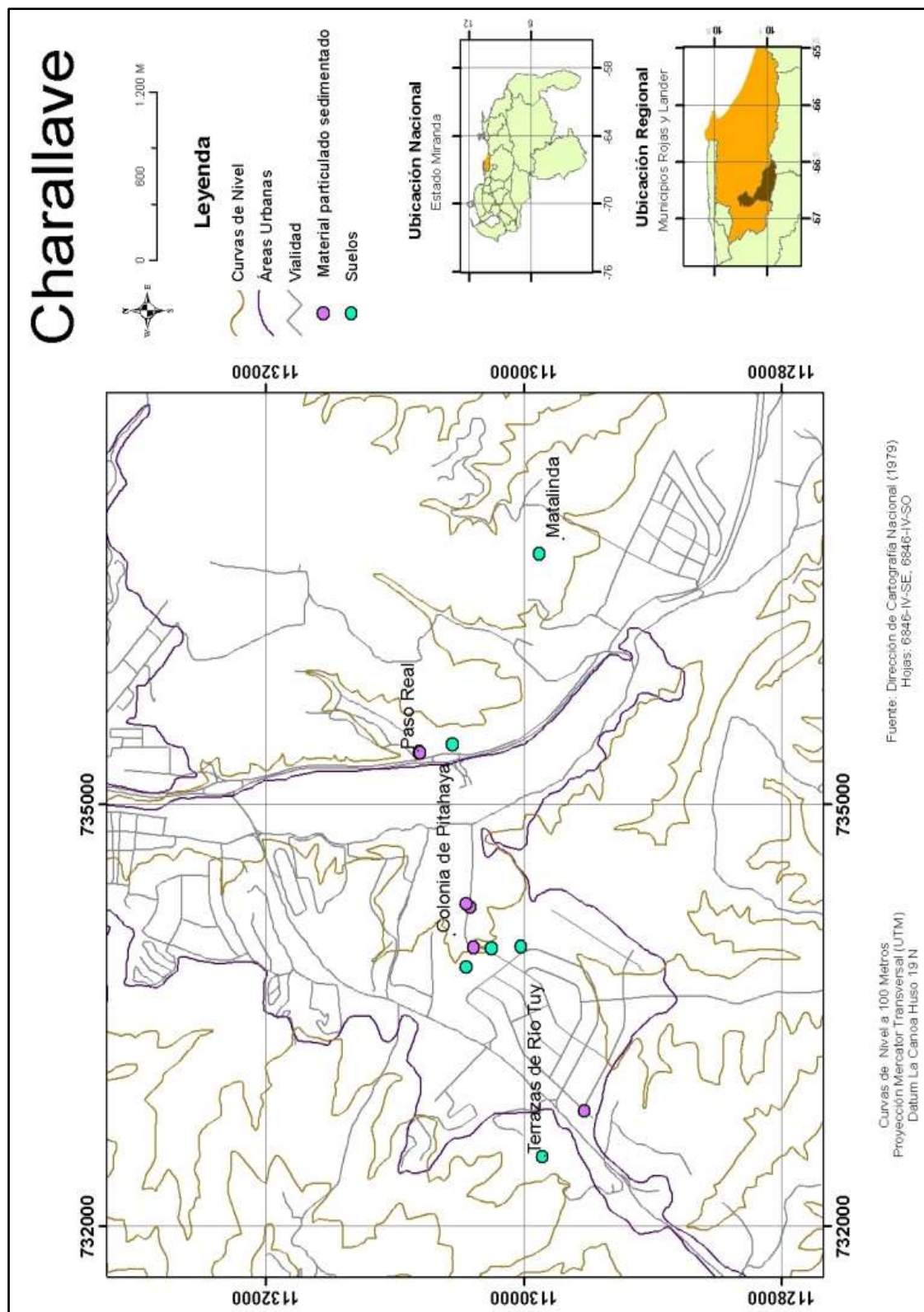


Figura 6. Distribución geográfica de los puntos en la zona en estudio.

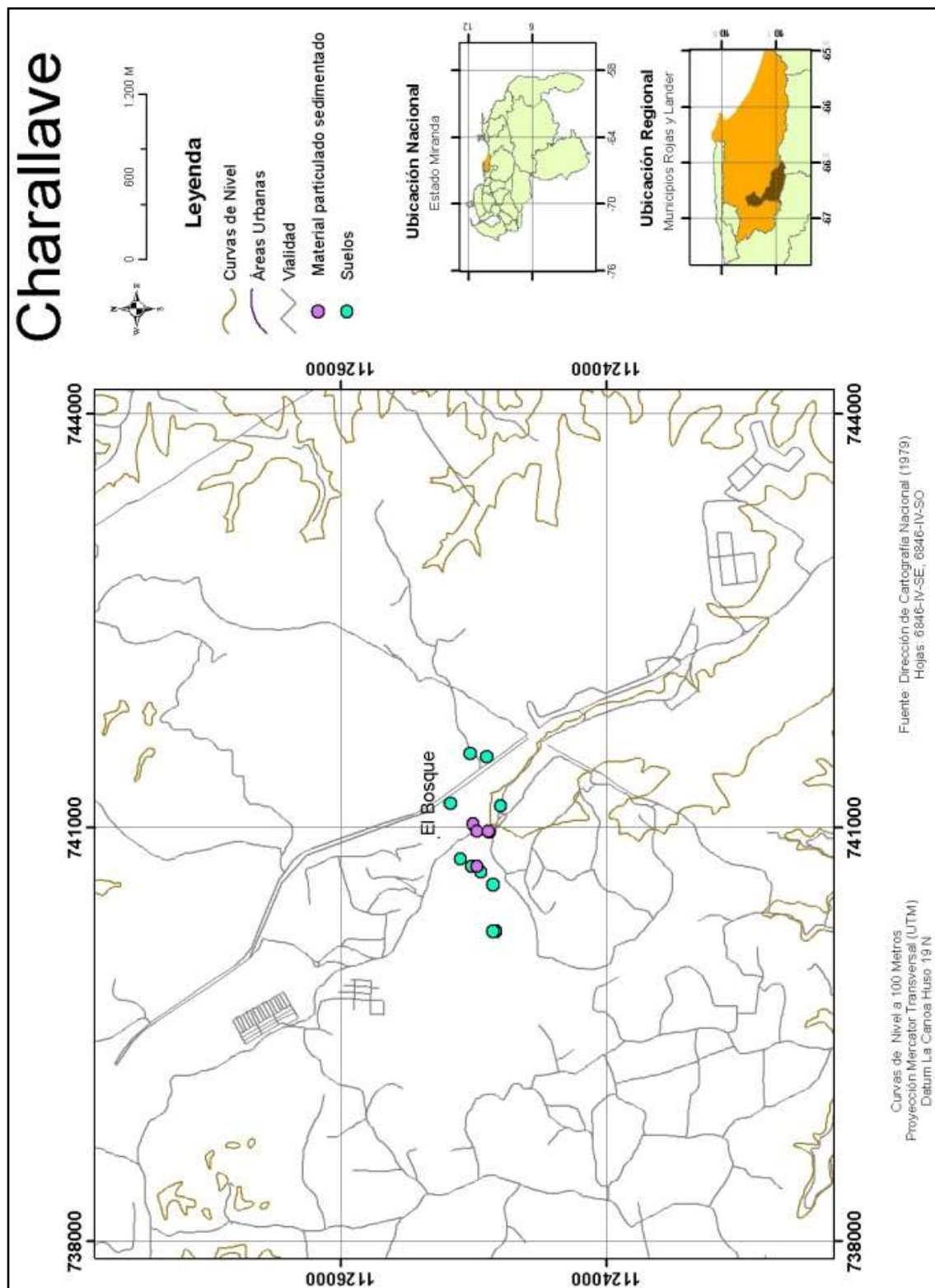


Figura 7. Distribución geográfica de los puntos en la zona en estudio

Tabla 5. Ubicación geográfica de los puntos de muestreo de material particulado sedimentado en la zona de Charallave-Ocumare.

Muestras	Latitud	Longitud	Muestras	Latitud	Longitud
1	1124794N	741220E	9	1129534N	732820E
2	1124794N	741220E	10	1130423N	734275E
3	1124771N	741069E	11	1130447N	734298E
4	1124884N	740969E	12	1130447N	734298E
5	1124892N	740980E	13	1130814N	735378E
6	1125002N	741024E	14	1130811N	735375E
7	1124974N	740979E	15	1130809N	735370E
8	1130392N	733984E	16	1130807N	735371E

Tabla 6. Ubicación geográfica de los puntos de muestreo de suelos en la zona de Charallave-Ocumare.

Muestras	Latitud	Longitud	Muestras	Latitud	Longitud
1	1124902N	741519E	11	1125027N	741542E
2	1124973N	741159E	12	1130449N	733844E
3	1124892N	740980E	13	1130256N	733979E
4	1124996N	741045E	14	1129860N	732496E
5	1125015N	740720E	15	1129534N	732820E
6	1125100N	740778E	16	1130022N	733989E
7	1124944N	740684E	17	1130423N	734275E
8	1124853N	740585E	18	1130554N	735429E
9	1124854N	740247E	19	1129879N	736786E
10	1124832N	741375E			

La campaña de muestreo fue realizada el 3 de junio de 2015, antes del comienzo del periodo de lluvia que presenta la zona, con el propósito de evitar la pérdida del

material sedimentado por la interferencia del periodo; durante el muestreo. El muestreo aplicado fue probabilístico condicionado. En la toma de muestras de suelos a profundidad, se utilizó un tubo de PVC especialmente diseñado para este tipo de muestras, ya que presenta en la parte inferior “dientes” para atravesar mejor las superficies, como muestra la figura 6. Durante todo el proceso de muestreo se evitó el uso de implementos metálicos.



Figura 8. Tubo de PVC empleado para la toma de muestras de suelos.

Aunque el objetivo planteado para este trabajo implica que las muestras de suelos serán analizadas a tres profundidades, existían lugares en los cuales esto no fue posible motivado a las condiciones del terreno, por lo cual se capturaron muestras a 5 cm en los siguientes puntos: M_2 , M_4 , M_{11} , M_{15} y M_{19} ; por el mismo motivo los puntos M_6 y M_{10} no cuenta con una representación a 15 cm de profundidad. Cada muestra fue rotulada y almacenada en bolsas plásticas como muestra la figura 9.



Figura 9. Toma de muestras de suelos en campo.

5.2 Etapa de laboratorio

Las muestras fueron procesadas en el laboratorio, primero secadas al aire libre, disgregadas manualmente y pesadas; luego se tamizaron a 2 mm las muestras de suelos y a 63 μm las muestras de material particulado sedimentado, empleando para estas últimas un equipo *RO-TAP modelo RX-86*, por espacio de 5 minutos. Finalmente las fracciones tamizadas fueron almacenadas en bolsas plásticas debidamente rotuladas.

Luego del tratamiento físico, las fracciones obtenidas se analizaron empleando el analizador de mercurio modelo *DMA-80* (ver figura 10), el equipo emplea el método de espectrometría de absorción atómica con descomposición térmica para el análisis de mercurio total, las condiciones están contempladas en la tabla 7. Los resultados obtenidos se validaron con un patrón internacional. La metodología experimental antes descrita se muestra en la figura 11.

Tabla 7. Condiciones experimentales del analizador de Hg DMA-80.

Posición	Tiempo	Temperatura (°C)
1	00:00:10	200
2	00:02:00	200
3	00:01:00	650
4	00:02:00	650



Figura 10. Analizador de mercurio DMA-80.

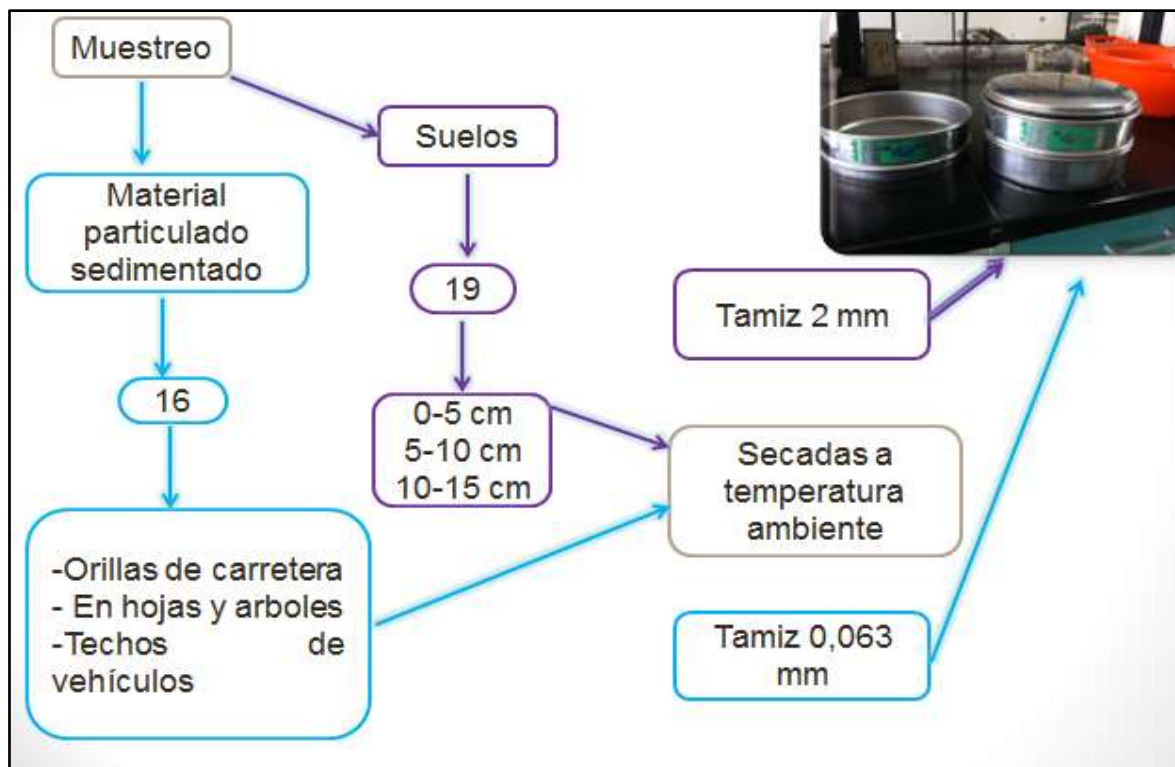


Figura 11. Esquema experimental.

5.3 Tratamiento de los datos obtenidos

Los datos obtenidos fueron sometidos a un tratamiento estadístico que permitió diferenciar zonas potencialmente contaminadas con mercurio y zonas no contaminadas, mediante el uso de la herramienta estadística ANOVA. También fueron determinados los parámetros: promedio, mediana y desviación estándar, respectivamente.

La concentración de mercurio total obtenida en los suelos es comparada con los límites máximos establecidos a nivel internacional de Hg en suelos (Tabla 3), porque las normativas ambientales venezolanas no contemplan un valor máximo permitido para el Hg en suelos. La finalidad es la de establecer o descartar zonas contaminadas por mercurio en el área en estudio.

6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en la investigación, así como su interpretación y discusión. Esto se hace de acuerdo al siguiente orden: validación del método analítico, concentración de mercurio en muestras de material particulado depositado en calles, techos, hojas de árboles y carros estacionados, variabilidad observada en las concentraciones de este elemento a lo largo de la zona en estudio, concentración de mercurio en las muestras de suelos, estadística aplicada a las concentraciones de mercurio obtenidas para los suelos y por ultimo comparación de los resultados obtenidos en las muestras de suelos con los parámetros internacionales.

6.1. VERIFICACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

Con el objeto de evaluar la exactitud y repetibilidad del método empleado, se determinó la concentración de Hg por cuadruplicado, en el patrón *NCS DC 73307*, (83 ± 9) ng/g de Hg, como se observa en la tabla 8. De esta manera, se comprueba que los resultados obtenidos se encuentran dentro del error del patrón, asegurando que el analizador de mercurio modelo *DMA-80* (figura 10) presenta una excelente exactitud y reproducibilidad, validando así los datos obtenidos en esta investigación.

Tabla 8. Parámetros estadísticos calculados para el patrón *NCS DC 73307*.

Muestra		Hg (ng/g)		
Patrón		72		
Patrón		97		
Patrón		76		
Patrón		95		
Promedio	Desviación Estándar	Varianza	CV	
85	13	7	15	

6.2. CONCENTRACIÓN DE MERCURIO EN LAS MUESTRAS DE MATERIAL PARTICULADO SEDIMENTADO

Las concentraciones de Hg obtenidas en el material particulado, fueron utilizadas para elaborar los mapas de concentración de este metal, dividiendo la zona bajo estudio en dos (zona Norte Charallave y zona Sur Ocumare), como se muestran en las figuras 12 y 13.

La concentración de Hg en las muestras de material particulado sedimentado, provenientes de la zona industrial Charallave-Ocumare, están reportadas en la tabla 9; donde la mayor concentración obtenida es de 66 ng Hg/g y la menor concentración reportada es de 7 ng Hg/g, al ubicar estos valores en el mapa (figuras 12 y 13), se tiene que, existe una mayor concentración de Hg hacia la zona Sur (Ocumare) del área bajo estudio, que hacia la zona Norte (Charallave); aunque estas concentraciones no son alarmantes, todas se encuentran por encima del promedio cortical (3-10 ng/g, Xu *et al.*, 2014), lo que ya muestra índices de alerta en dicha zona.

Tabla 9. Concentración de Hg en las muestras de material particulado sedimentado de la zona industrial Charallave-Ocumare.

Muestra	ng Hg/g		Muestra	ng Hg/g	
1	66	Zona Sur (Ocumare)	7	15	Zona Norte (Charallave)
2	57		8	22	
3	33		9	19	
4	39		10	20	
5	30		11	25	
6	41		12	32	
			13	9	
			14	7	
			15	14	
			16	13	

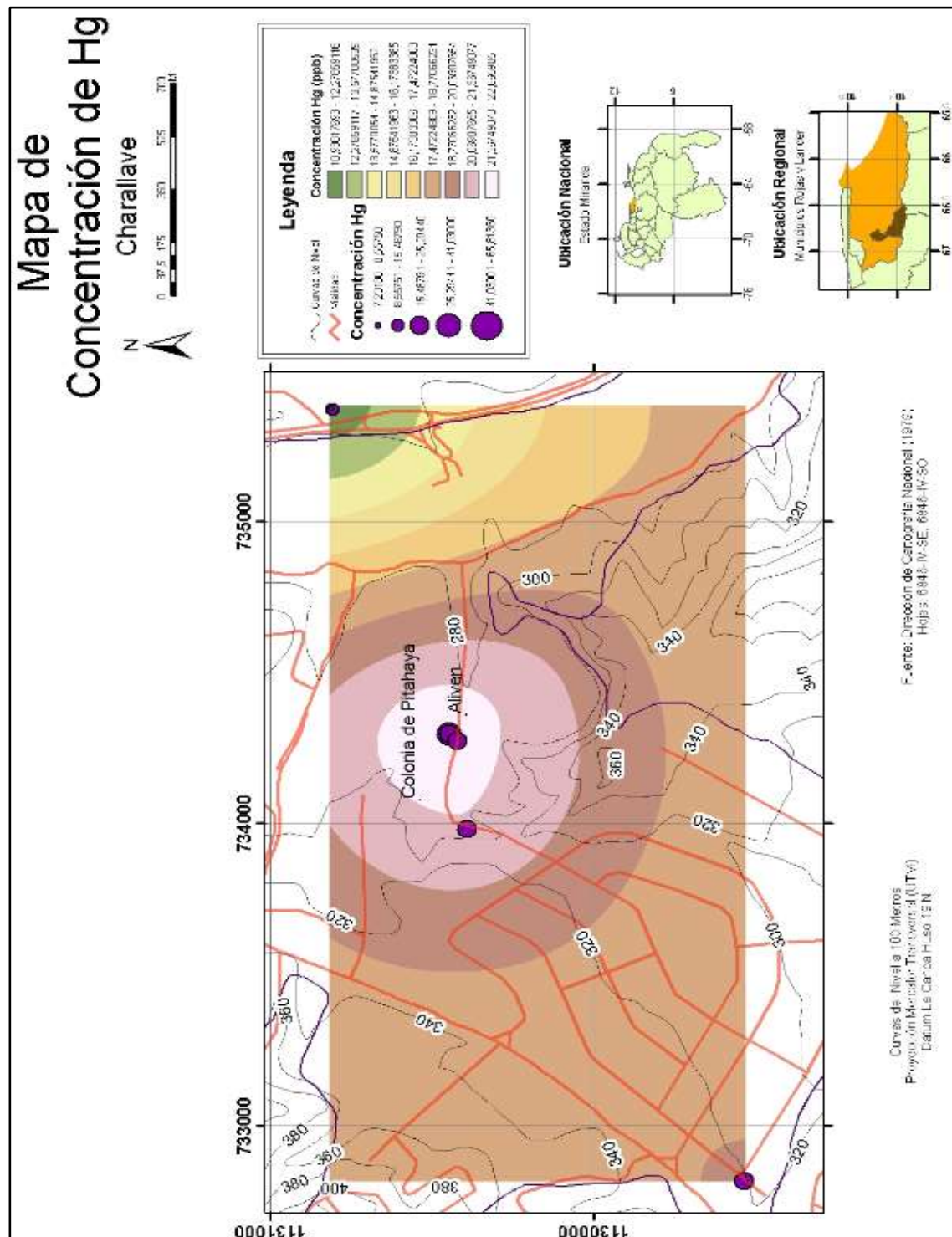


Figura 12. Mapa de la distribución de la concentración de Hg en las muestras de material particulado sedimentado en la zona Norte (Charallave).

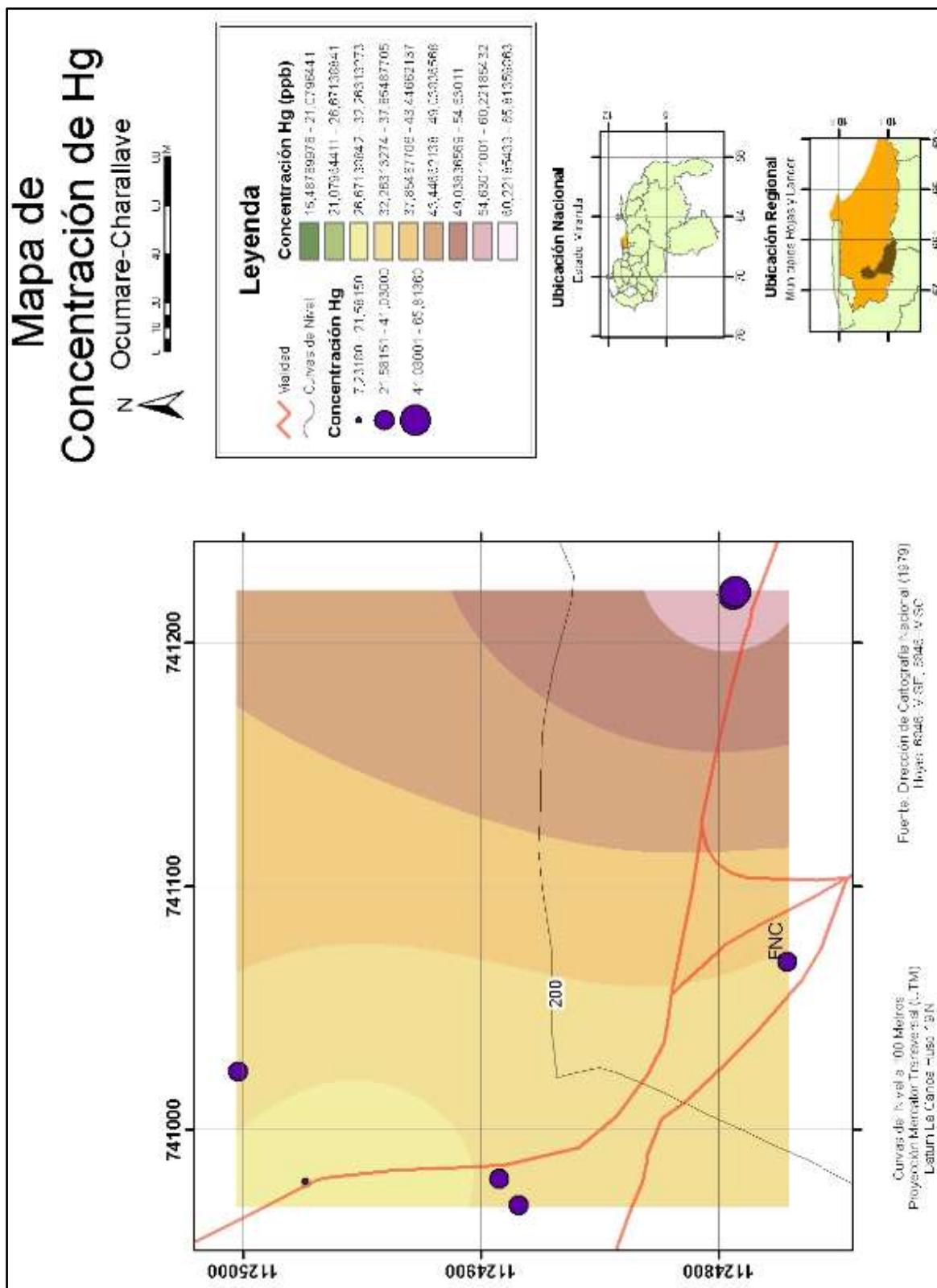


Figura 13. Mapa de la distribución de la concentración de Hg en las muestras de material particulado sedimentado en la zona Sur (Ocumare).

Las concentraciones de Hg obtenidas en este estudio son para la fracción $<63\ \mu\text{m}$, siendo estas partículas gobernadas por la sedimentación gravitacional, y quedando además retenidas poco tiempo en el aire, consideradas partículas suspendidas. El material expulsado por las fabricas puede variar tanto en el tamaño de las partículas como en su composición, dependiendo principalmente de las características del emisor (Orozco *et al.*, 2003).

Las mayores concentraciones de Hg aparecen en las muestras 11 y 12, ubicadas al Noreste de la zona industrial y cerca de una de las probables fuentes de emisión principal (industria de agregados livianos); mientras que, en la zona Sur (Ocumare) (figura 13), se tiene que las mayores concentraciones de Hg registradas son para las muestras 1 y 2, respectivamente, ubicadas al Noreste de una de las posibles fuentes de emisión principal (industria cementera).

Por otro lado es importante conocer los patrones de viento, los cuales juegan un papel importante en el transporte de las partículas emitidas al ambiente, entre estas las partículas sedimentables (Sánchez *et al.*, 2007). Esto es concordante con los mapas de concentración de Hg obtenidos en este estudio, donde las mayores concentraciones de Hg, encontradas son las más cercanas a las fuentes de emisión, y a su vez la distribución de estas concentraciones, son gobernadas por la dirección y fuerza del viento presentes en la zona en estudio; los cuales de acuerdo con el INAMEH, son regulares durante el día.

Por otro lado es conocido que la presencia de Hg en dicha zona no proviene de una fuente natural cercana, en este caso los valores deberían oscilar en los 3 - 10 ng/g (Xu *et al.*, 2014), debido a que la litología asociada a esta zona no indica la presencia de minerales tipo cinabrio o de rocas con sulfuros masivos, por lo cual se infiere que la presencia de este metal tóxico en las muestras analizadas, puede provenir de fuentes antrópicas presentes en la zona industrial Charallave-Ocumare. Estas inferencias son similares a las realizadas por Higuera *et al.*, (2007), en Almadén España, quienes lograron determinar que la distribución ambiental de Hg en esa región (con valores hasta de 1 ppm), no solo era proveniente de las actividades antrópicas, sino que también la emisión de

partículas atmosféricas, es uno de los medios de transporte, que llevan el Hg hasta los compartimientos ambientales aledaños, entre ellos los suelos.

6.3 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO APLICADO A LAS CONCENTRACIONES DE MERCURIO EN EL MATERIAL PARTICULADO SEDIMENTADO

Los valores de promedio y desviación estándar obtenidos en el material particulado (ver tabla 10), fueron de (18 ± 8) ng Hg/g para la zona Norte y de (44 ± 14) ng Hg/g para la zona Sur, respectivamente. Se observa, que la mayor concentración de Hg promedio fue encontrada en esta última zona con respecto a la zona Norte. Esta diferencia puede estar influenciada por las fuentes antrópicas ya mencionadas en la zona bajo estudio, entendiendo que la fuente de la zona Sur al parecer emita más Hg en las partículas sedimentables. Además, los valores de la desviación estándar obtenida indica una mayor heterogeneidad de las muestras hacia la zona Sur con respecto a la zona Norte (Miller *et al.*, 2005).

Tabla 10. Parámetros estadísticos calculados para el material particulado sedimentado.

Zona Norte	Promedio	Desviación
(Charallave)	18	8
Zona Sur	Promedio	Desviación
(Ocumare)	44	14

A fin de evaluar si los datos reportados en la tabla 9, obedecen a una distribución normal, y si existen posibles valores anómalos (gráfico 1), se realizó un histograma y un diagrama de cajas y bigotes. Allí se deduce, que los valores reportados obedecen a una tendencia normal de los datos, ya que según la prueba estadística de Kolmogorov-Smirnov calculada ($D = 0,1441$), la misma es menor que el valor calculado a través de la ecuación 5 ($0,1969$); esto por lo tanto permite asegurar que se acepta la hipótesis de que los datos obtenidos para las concentraciones de Hg en el material particulado sedimentado, obedecen a una distribución normal.

Ecuación 5 $K = \sqrt{n} - 0,01 + \frac{0,85}{\sqrt{n}}$

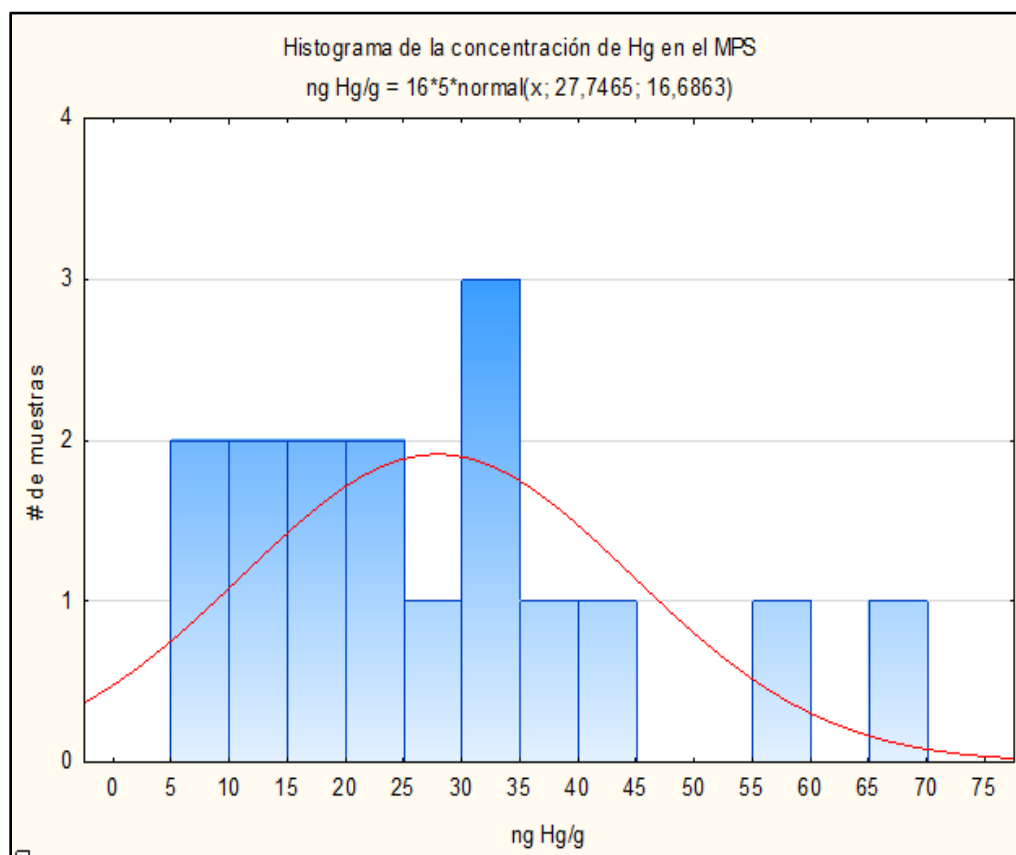


Gráfico1. Histograma de las concentraciones de Hg en el material particulado sedimentado de la zona industrial Charallave-Ocumare.

Al observar el grafico 2, correspondiente al diagrama de cajas y bigotes generado a partir de los datos obtenidos en la tabla 9, se aprecia una simetría de los mismos, con una Mediana = 23 ng Hg/g; este gráfico, no indica valores anómalos en las concentraciones de Hg obtenidas, por lo tanto no es concluyente para la discriminación entre zonas posiblemente contaminadas con Hg.

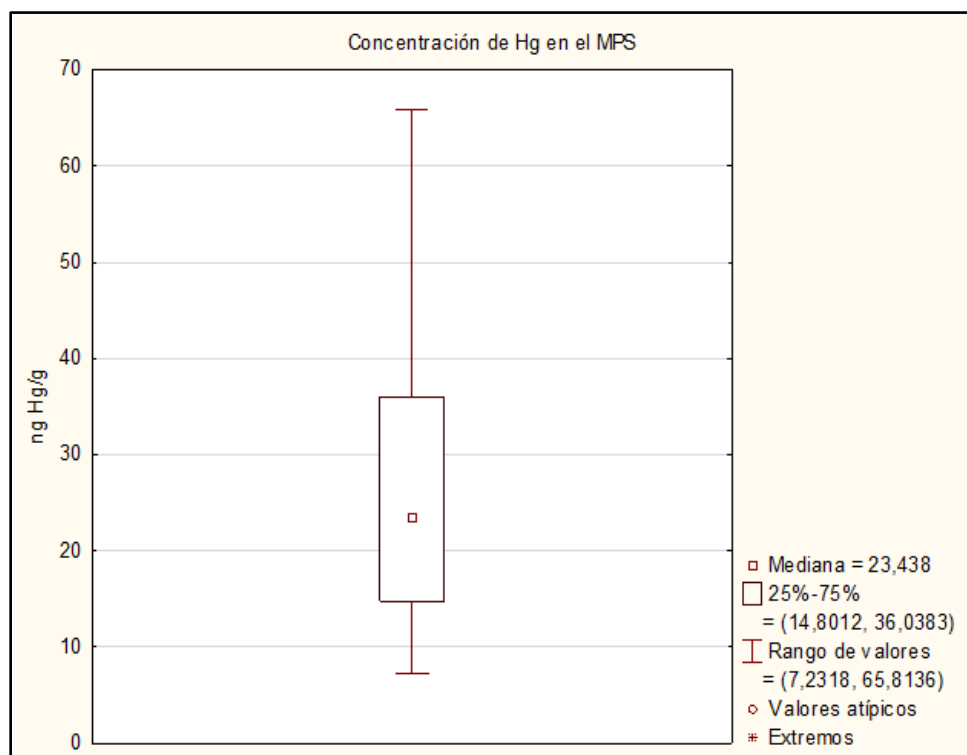


Gráfico 2. Diagrama de cajas y bigotes obtenido para las concentraciones de Hg en el material particulado sedimentado de la zona industrial Charallave-Ocumare.

Por último, fue utilizada la herramienta estadística ANOVA, lo cual permite comparar variables cuantitativas a partir de sus medias (Miller *et al.*, 2005); en este caso se compararon los datos de la zona Norte (Charallave) con los de la zona Sur (Ocumare). Los resultados obtenidos del análisis ANOVA, están reportados en la tabla 11.

Tabla 11. ANOVA para las concentraciones de Hg en las muestras de material particulado sedimentado.

ANÁLISIS DE VARIANZA		
F	Probabilidad	Valor crítico para F
25	0,0002	5

En el de análisis de varianza realizado, se aprecia que los datos obtenidos para la concentración de Hg en el material particulado sedimentado en la zona Norte

(Charallave) es diferente al encontrado en la zona Sur (Ocumare), porque la probabilidad obtenida es menor que el nivel de significancia empleado en la prueba (α 0,05); por lo tanto el contenido medio poblacional de Hg entre estas dos áreas es diferente; demostrando así, no solo una visión general de la distribución asimétrica de los datos, sino también indicando, que la mejor manera de obtener una concentración representativa de Hg en la zona industrial Charallave-Ocumare, es mediante la determinación de las medias poblacionales y no de las medianas (Miller *et al.*, 2005).

Los resultados obtenidos a través de la herramienta estadística ANOVA para esta investigación, permiten diferenciar la zona en estudio en dos áreas contaminadas, esto es similar a lo obtenido por Xi *et al.*, en 2009, que mediante el análisis de 6 tipos de suelos y de material depositado a orillas de la carretera, en diversos puntos de Beijing, lograron determinar y estratificar zonas contaminadas de acuerdo a las concentraciones de Hg reportadas, cuyo promedio en los suelos fue de 0,26 mg Hg/Kg.

6.4 CONCENTRACIÓN DE MERCURIO EN LAS MUESTRAS DE SUELOS

La distribución de la concentración de Hg en las muestras de suelos, provenientes de la zona industrial Charallave-Ocumare, fue dividida considerando las mismas zonas Norte y Sur, utilizadas para el material particulado sedimentado (tablas 12 y 13). Es importante recordar, que durante el muestreo no fue posible captar en todas los puntos, las tres profundidades planteadas en esta investigación; cuya finalidad es observar la variabilidad vertical del Hg dentro del incipiente horizonte del suelo.

Tabla 12. Concentración de Hg en muestras de suelos de la zona Sur (Ocumare).

Zona Sur (Ocumare)						
Muestra	Profundidad	ng Hg/g	Profundidad	ng Hg/g	Profundidad	ng Hg/g
1		20		21		37
2		133		---		---
3		29		48		43
4		36		---		----
5		32		23		47
6	0-5 cm	74	5-10 cm	63	10-15 cm	----
7		22		6		12
8		81		76		66
9		39		53		48
10		19		42		----
11		73		21		37

Tabla 13. Concentración de Hg en muestras de suelos de la zona Norte (Charallave).

Zona Norte (Charallave)						
Muestra	Profundidad	ng Hg/g	Profundidad	ng Hg/g	Profundidad	ng Hg/g
12		55		60		140
13		58		60		139
14		53		42		22
15	0-5 cm	22	5-10 cm	---	10-15 cm	---
16		97		88		117
17		44		67		62
18		52		45		29
19		16		---		---

Los resultados obtenidos en la concentración de Hg en la zona Sur (tabla 12), oscilan entre 12 ng Hg/g y 133 ng Hg/g, y la mayor concentración encontrada corresponde a la muestra 2, a la profundidad de 0-5 cm; geográficamente esta muestra está ubicada en los alrededores de una empresa productora de cemento. Es importante indicar que para el momento del muestreo la misma estaba emitiendo partículas a la atmósfera. Mientras que para la zona Norte (Charallave) los valores reportados en la tabla 13, oscilan entre 16 ng Hg/g y 140 ng Hg/g, siendo este último el mayor valor encontrado, en la muestra 12 y a una profundidad de 10 - 15 cm; esta muestra fue captada en las cercanías de una empresa de agregados livianos, la cual también se encontraba activa y emitiendo un gran volumen de partículas al ambiente durante la etapa de campo.

Con el fin de poder interpretar de forma más clara los valores obtenidos de Hg a cada una de las profundidades deseadas, se procedió a realizar la determinación de los parámetros estadísticos: promedio y desviación estándar (tabla 14). Aquí se puede observar, que la mayor heterogeneidad de las muestras se encuentra a la profundidad de 0 - 5 cm, puesto que posee la desviación estándar más alta reportada (Miller *et al.*, 2005).

Tabla 14. Parámetros estadísticos calculados para las concentraciones de Hg en muestras de suelos de la zona Sur (Ocumare).

Zona Sur (Ocumare)	Promedio	Des. Estándar
0-5 cm	51	35
5-10 cm	42	28
10-15 cm	42	25

Es evidente que las mayores concentraciones de mercurio, están registradas en las muestras asociadas a la profundidad de 0 - 5 cm, este comportamiento se debe a que los suelos en toda la zona en estudio corresponden a Entisoles (Gobernación de Miranda, 2008), hacia la zona Sur (Ocumare), estos suelos probablemente posean mayor contenido de materia orgánica y de arcillas en la

parte superficial del perfil, además fue apreciado durante la etapa de campo, en donde el color de estos era gris oscuro y con una textura más fina (lodosa), que hacia la zona Norte (Charallave). En base a esta descripción, se puede afirmar que en la zona Sur existe una mayor concentración de Hg, que podría estar adsorbida en la fracción arcillosa o en la materia orgánica presente en los suelos, por la capacidad del Hg para enlazarse con estos.

Estos resultados son similares a lo obtenido por Guédron *et al.*, en el 2012, los cuales estudiaron la incorporación de Hg en los suelos de una región de Francia, provenientes de las partículas atmosféricas emitidas por una planta de Cloro-Soda. Los autores asocian la presencia de este metal, a la adsorción del mismo por parte de la materia orgánica allí presente, obteniendo un promedio de 1255 mg Hg/m³; concluyendo que, de acuerdo a la afinidad que presenta el Hg con la materia orgánica para ser acomplexado por esta, las mayores concentraciones del metal son proporcionales a las mayores concentraciones de materia orgánica en los suelos aledaños.

Al comparar estos resultados con los obtenidos para el material particulado sedimentado, anteriormente discutido para esta misma zona, se tiene que el contenido de Hg reportado en estos suelos, puede provenir probablemente de la emisión de partículas asociadas a la empresa fabricante de cemento, ubicada en los alrededores, por ser el foco más grande en la zona y el único activo durante la etapa de campo; además no existe una fuente natural que pueda aportar este metal a los suelos; esto concuerda con el trabajo realizado por Xi *et al.*, en el 2009, quienes estudiaron una serie de suelos en Beijing, y encontraron que las mayores concentraciones de este metal, estaban directamente asociados a las fuentes de emisión antrópicas (desechos urbanos y uso ancestral del Hg en las edificaciones), puesto que no existía una fuente natural que ocasionará un incremento en los valores de Hg promedios, en la zona de estudio.

A su vez, se realizaron los mapas de concentración en la zona Sur (Charallave), de acuerdo a las profundidades planteadas (figuras 14, 15 y 16). Encontrándose, una clara similitud entre el mapa generado para el material particulado

sedimentado, figura 13 y el mapa mostrado en la figura 14, en donde las mayores concentraciones de Hg están reportadas, más próximas a la fuente de emisión principal activo para el momento del muestreo, al igual que los resultados obtenidos para el material particulado.

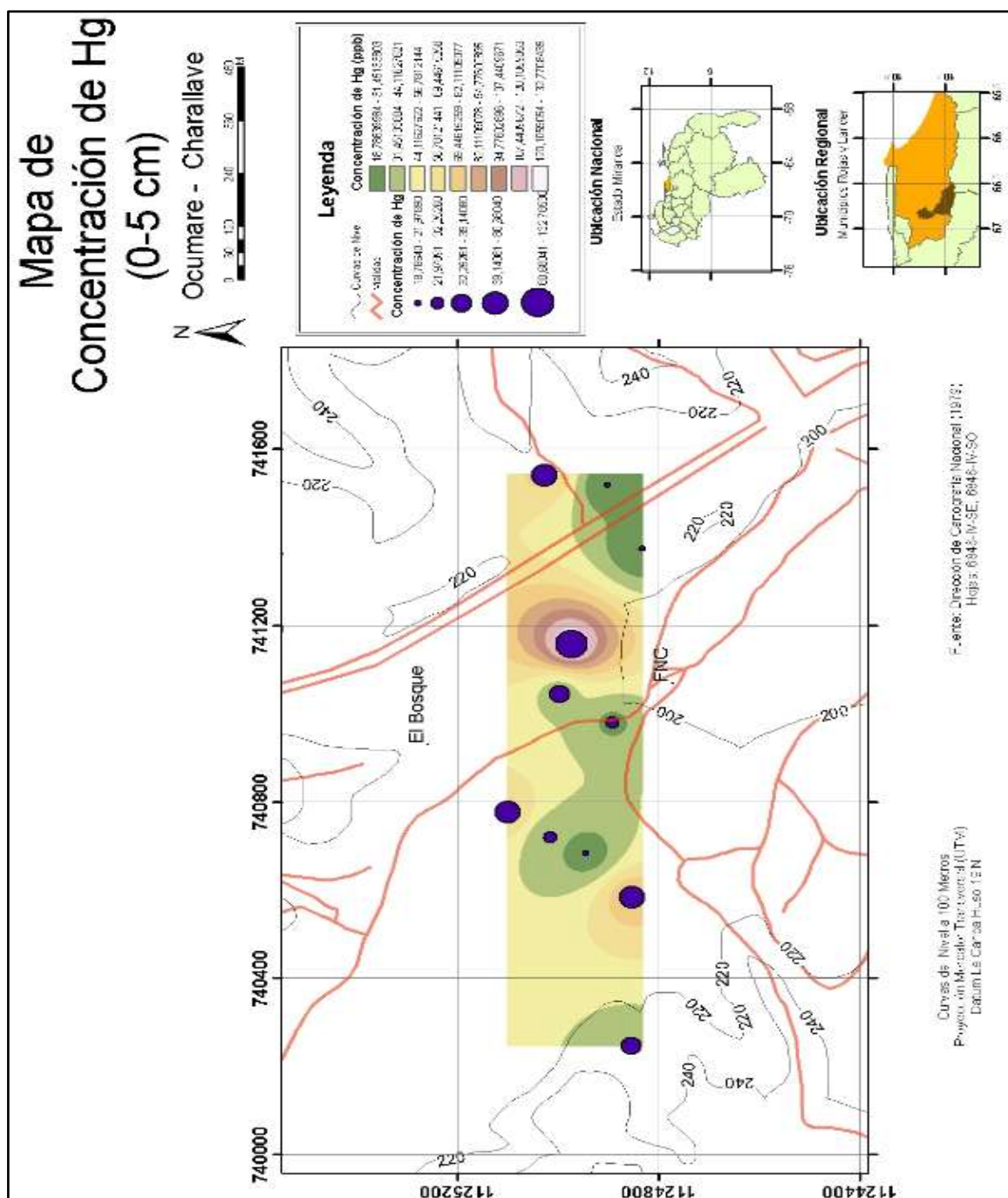


Figura 14. Mapa de la distribución de la concentración de Hg en las muestras de suelos de 0-5 cm, en la zona Sur (Ocumare).

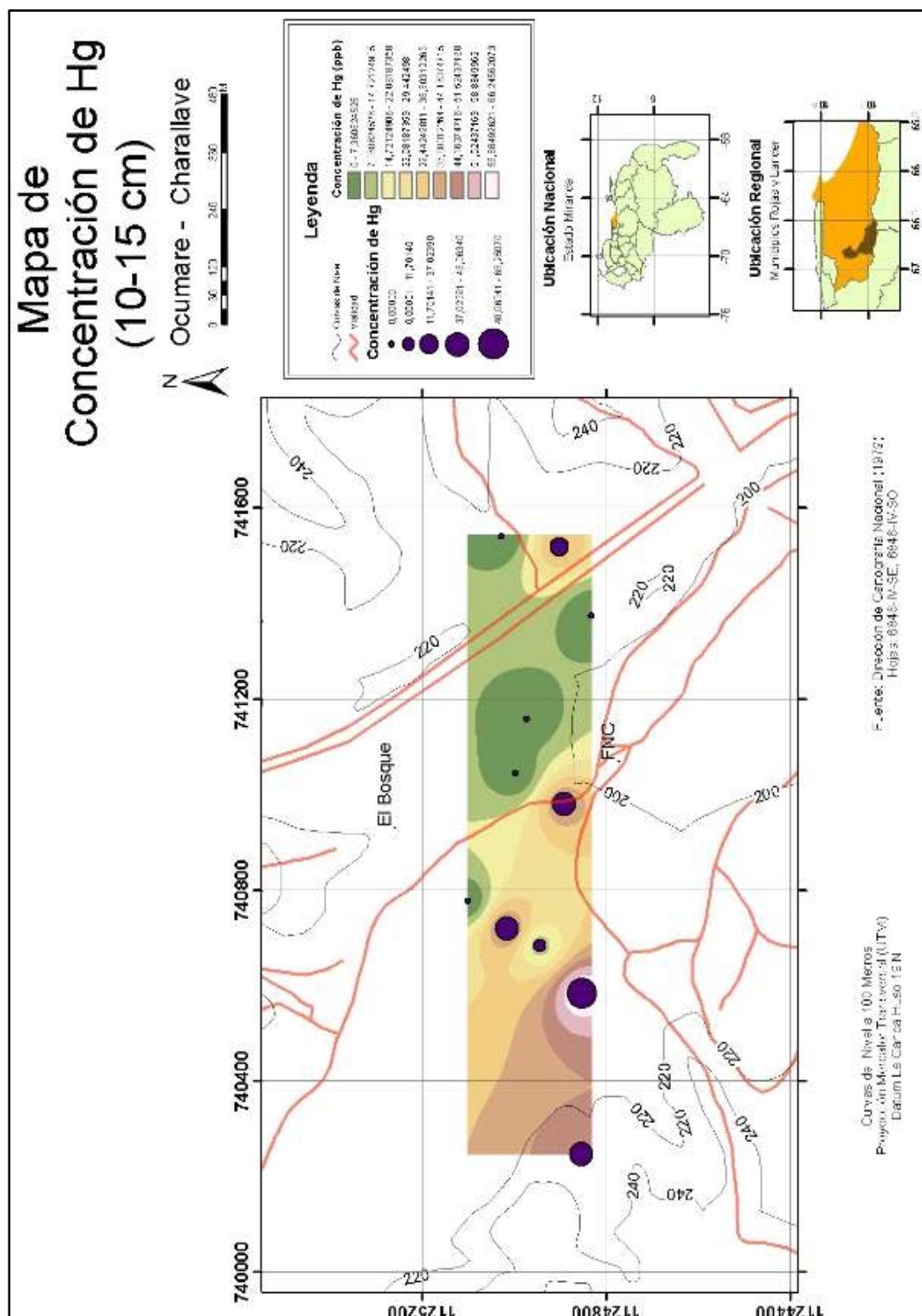


Figura 16. Mapa de la distribución de la concentración de Hg en las muestras de suelos de 10-15 cm, en la zona Sur (Ocumare).

Ahora bien, los mapas para las profundidades de 5 - 10 cm y de 10 - 15 cm, representados en las figuras 15 y 16, respectivamente; presentan similitud entre ellos, teniendo las mayores concentraciones de Hg hacia el Noroeste de la zona en estudio. Igualmente, los valores obtenidos coincide con la cercanía de la fuente de emisión principal (fábrica de cemento); sin embargo, estos presentan diferencias con el mapa generado para la profundidad de 0 - 5 cm (figura 14), debido principalmente al hecho de que, para todos los puntos no se tiene la concentración de Hg a las tres profundidades, un ejemplo de esto se encuentra en la muestra 2, que reporta la mayor concentración de Hg en toda la zona (de 0-5 cm), pero en este punto no hay registro de las otras dos profundidades, por lo cual el mapa generado (figura 14), tiende a ser distinto al patrón que siguen los mapas 15 y 16.

Al no existir registro de todas las concentraciones de Hg, a las tres profundidades propuestas, el programa gráfico utilizado para la generación de los mapas presentados (Arcgis 9.3), establece las concentraciones no captadas en la etapa de campo, como empobrecidas en Hg, de acuerdo a la escala generada; una aseveración que no es correcta y es por esto que los mapas de isoconcentración no son muy efectivos para la distribución del Hg en las muestras de suelos.

Ahora bien, comparando el punto de mayor concentración de Hg (muestra 2) en el material particulado sedimentado (figura 13) de la zona Sur, con el mayor valor registrado en la concentración de Hg en los suelos (muestra 2) de la misma zona, se tiene que dichos puntos están ubicados más próximos a la fuente de emisión principal, lo que puede corroborar que el mercurio encontrado en la zona bajo estudio, es proveniente del material emitido por las fabricas presentes en la región; puesto que las fuentes principales de emisión recaen en una industria cementera y en la industria de agregados livianos, ambas industrias utilizan en sus procesos de producción hornos de incineración, que utilizan como combustible fósiles materiales y desechos que contienen Hg, además estas industrias no poseen sistemas de filtros adecuado, que permitan captar las partículas enriquecidas con Hg y por lo tanto son emitidos a la atmósfera, corroborado por las plumas

coloreadas que emiten las chimeneas de estas plantas. Esto es concordante con el trabajo propuesto por Xu *et al.*, en el 2014, los cuales determinaron los principales focos de emisión antrópica de Hg a nivel mundial, posicionando estas fuentes señaladas anteriormente, como las responsables de la contaminación de Hg en los suelos en un 5% del contenido total de este metal en dicho compartimiento ambiental.

Otro aspecto importante, está relacionado con la topografía asociada a estos suelos, ya que los resultados obtenidos, indican al parecer que existe una deposición de este material favorecido por la altitud, como es el caso de las muestras 6 y 8, cuyos valores de 74 ng Hg/g y 81 ng Hg/g, respectivamente, corresponden a los más altos hacia la zona Sur (Ocumare), y que a su vez, se encuentran ubicados en las zonas más elevadas, permitiendo que exista una mayor acumulación del material emitido por el foco de emisión principal en la zona. Lo que es concordante con los resultados obtenidos por Guédron *et al.*, en el 2012, donde la topografía de la zona, influye proporcionalmente con las concentraciones de Hg encontradas en los arboles colindantes a la planta de cloro-álcali.

En la zona Norte (Charallave), se tiene que las mayores concentraciones de Hg, están a la profundidad de 10 - 15 cm, con un valor promedio de (60 ± 31) ng Hg/g, para visualizar mejor esta tendencia se presentan los valores estadísticos calculados en la tabla 15. La mayor acumulación de Hg hacia la última profundidad, de (85 ± 60) ng Hg/g, es atribuida posiblemente al menor contenido de materia orgánica y a la textura arenosa, encontrada en los Entisoles de esta zona, que permite la translocación del metal dentro del incipiente perfil de suelo desarrollado.

Tabla 15. Estadísticos calculados para las concentraciones de Hg en muestras de suelos de la zona Norte (Charallave).

Zona Norte (Charallave)	Promedio	Des. Estándar
0-5 cm	50	25
5-10 cm	60	31
10-15 cm	85	60

De igual forma, se aprecia que los valores reportados para la concentración de mercurio de 10 - 15 cm de profundidad, son los que presentan la desviación estándar más alta, demostrando así que hay una mayor heterogeneidad de la muestra a medida que se descende dentro del incipiente perfil de suelo desarrollado (Miller *et al.*, 2005).

Al comparar los valores obtenidos en la zona Norte, con los reportados para la zona Sur (tabla 14), se tiene una tendencia inversa, siendo en esta última la mayor acumulación de Hg de 0 – 5 cm de profundidad, esto debido a que, aunque los suelos en la zona industrial Charallave-Ocumare, siguen siendo Entisoles (Gobernación de Miranda, 2008), este comportamiento es atribuido a las diferencias en cuanto al contenido de materia orgánica y a la textura a lo largo de dicha zona. Existiendo un menor contenido de materia orgánica y una textura más arenosa hacia la zona Norte con respecto a la zona Sur; un hecho que pudo apreciarse durante la etapa de campo, donde se recolectaron suelos rojizos y texturalmente con una mayor fracción de arenas (zona Norte Charallave), lo que conduce a que se favorezca una infiltración más pronunciada dentro del perfil de suelo desarrollado, y por ende una movilidad del Hg dentro del mismo, hasta encontrarse con el material parental, debido al escaso desarrollo del perfil de suelo (Gaona, 2004).

En los estudios realizados por Guédron *et al.*, en el 2012, estos determinaron una mayor concentración de mercurio a mayor profundidad del suelo, y la asociaron con una mayor acumulación de materia orgánica, siendo esto concordante con los

resultados obtenidos en esta investigación. Además, obtuvieron que las mayores concentraciones de Hg estuvieran en un suelo agrícola en comparación a un suelo forestal, los cuales habían sido afectados por la misma fuente de emisión antrópico, esto debido a que este último tipo de suelo posee un menor contenido de materia orgánica capaz de retener al Hg. Para el caso de la zona en estudio, se tienen que los suelos los ubicados hacia la zona Sur (Ocumare) son los más ricos en materia orgánica y con una mayor proporción de la fracción arcillosa, que los que se encuentran hacia la zona Norte (Charallave), hecho por el cual puede asumirse una mayor concentración de Hg en los niveles más someros del perfil de suelo desarrollado, en la zona Sur (Gráfico 3).

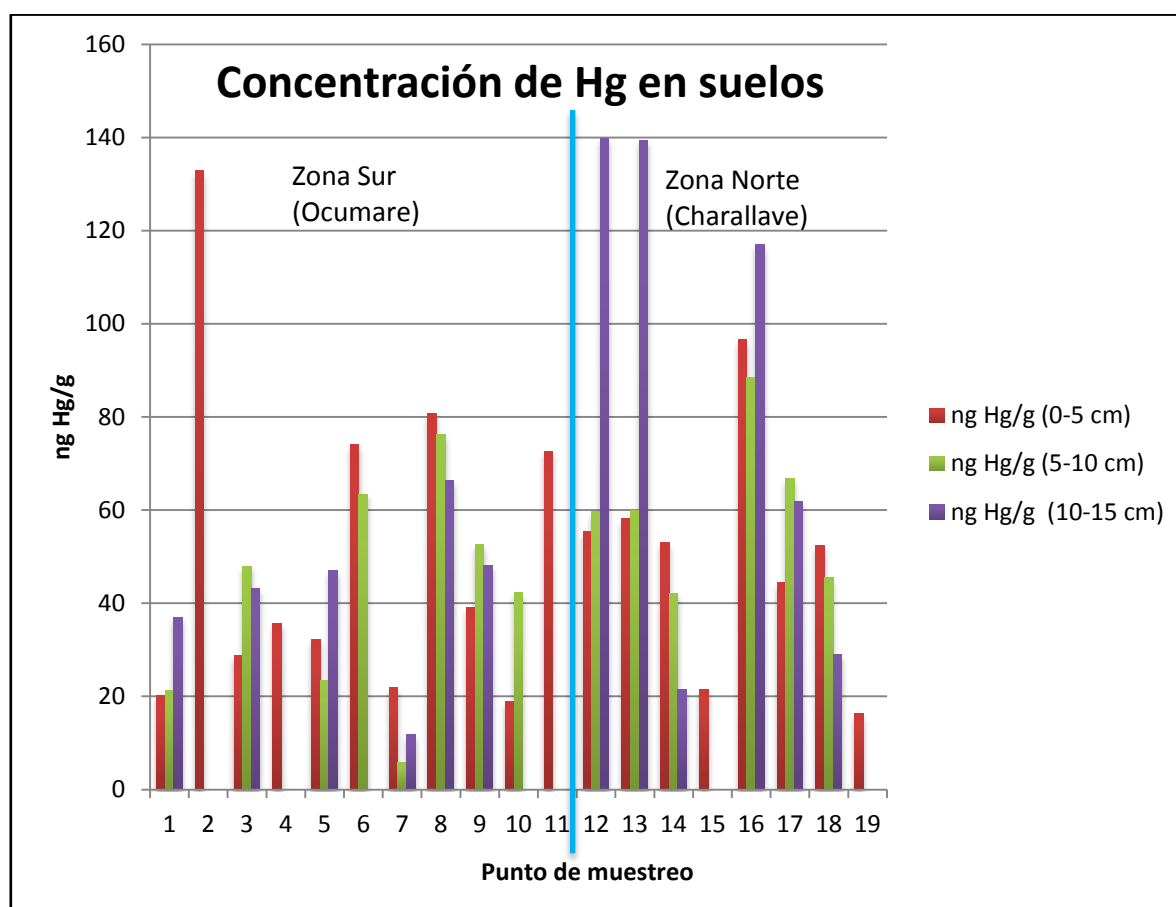
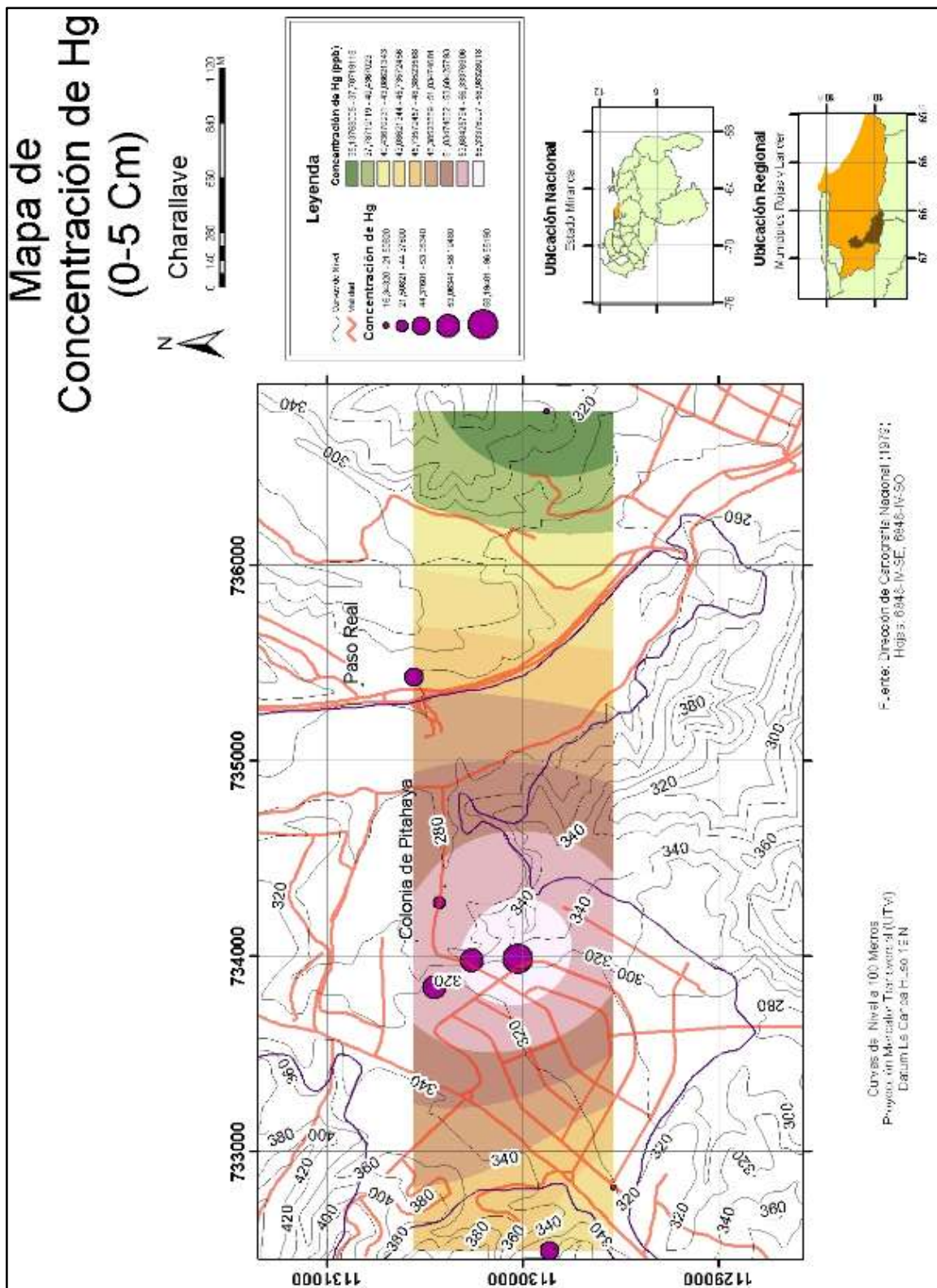


Gráfico 3. Concentración de Hg en los suelos de la zona industrial Charallave-Ocumare.

En la zona Norte (Charallave), también se realizaron mapas de concentración de Hg a las tres profundidades, figuras 17, 18 y 19 respectivamente; aquí puede apreciarse una mayor concentración de Hg, alrededor de la fábrica de agregados livianos, una de las principales fuentes de emisión del área bajo estudio. Esto confirma que el Hg encontrado en los suelos proviene de fuentes antrópicas presentes en la zona; al comparar estos mapas con el generado para el material particulado en esta zona (figura 12), se aprecia la misma tendencia, en cuanto a la distribución de las concentraciones de Hg.



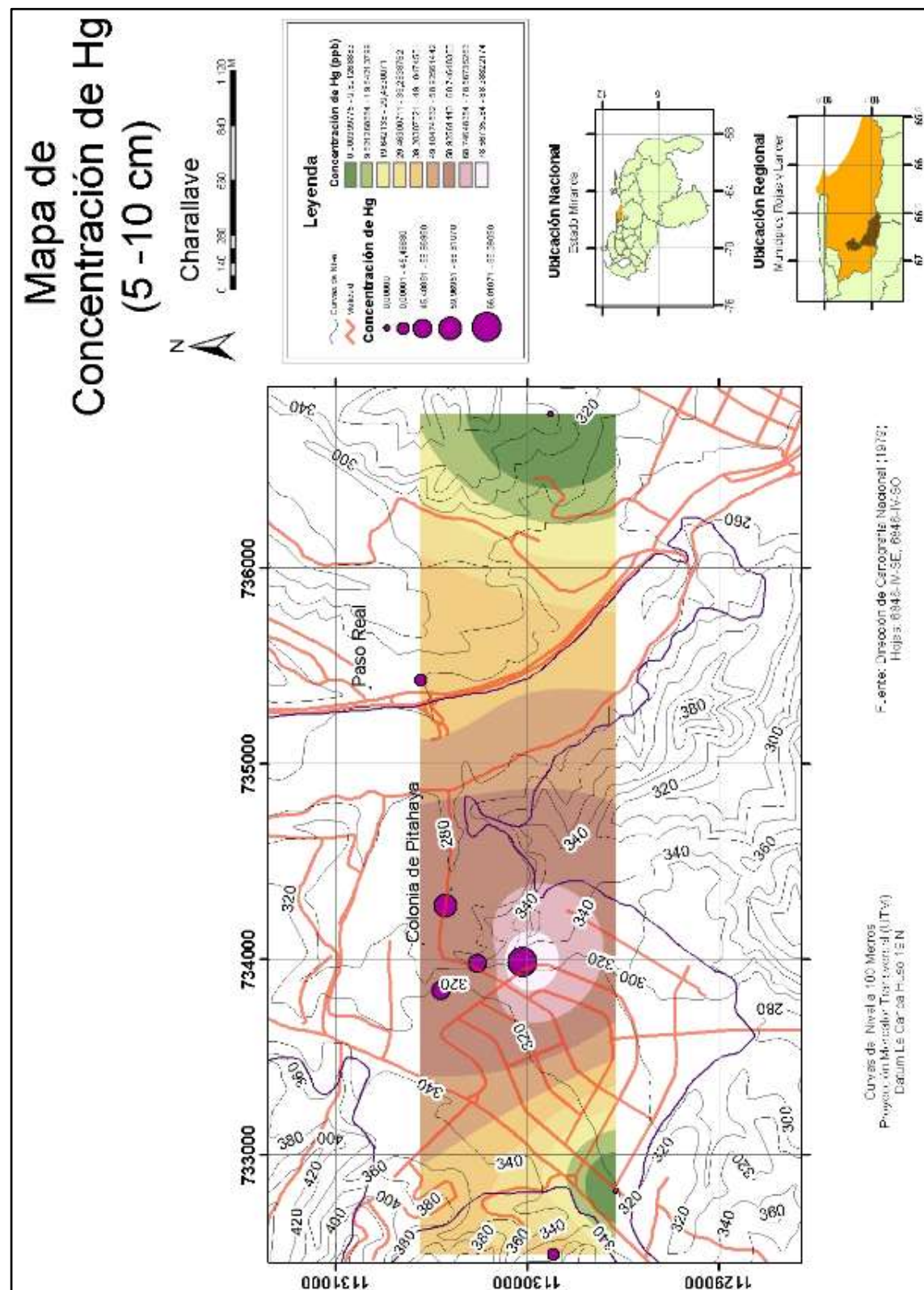


Figura 18. Mapa de la distribución de la concentración de Hg en las muestras de suelos de 5-10 cm, en la zona Norte (Charallave).

Al comparar los valores obtenidos para las concentraciones de Hg en el material particulado presentados en la tabla 9, con las concentraciones de Hg en los suelos en esta misma (Charallave), se puede apreciar que estos son bajos, sin embargo esto no descarta que el Hg encontrado en los suelos provenga de la emisión antrópica presente en la zona. Más bien se plantean dos posibles argumentos; primero, que el material emitido por esta empresa, está en una fracción más gruesa de $63\text{ }\mu\text{m}$, mientras que en el presente trabajo las muestras de material particulado fueron analizadas menor a esta fracción; lo que conlleva a predecir que el Hg encontrado en dichas muestras sea bajo, debido a que las partículas emitidas por la empresa pudieran ser más gruesas, tal como los resultados obtenidos por García en 1997, durante su estudio de las partículas atmosféricas, donde concluye que los valores de Hg incrementaban su concentración en la fracción comprendida entre $(0,150-0,063)\text{ }\mu\text{m}$. De igual forma, esto apoya el hecho de que exista una mayor acumulación de Hg más próxima al foco de emisión, impidiendo el transporte de este a varios kilómetros, como puede apreciarse en los mapas generados.

Por su parte, en los trabajos realizados por Hernández *et al.*, en el 2010, estos concluyen que el mercurio proveniente de fuentes antrópicas, estaba siendo transportado por las partículas atmosféricas, y depositadas más próximas al foco de emisión principal; esto es similar a lo reportado para esta investigación, donde se plantea que el material emitido por las industrias, está posiblemente en una fracción más gruesa que la propuesta en los objetivos del trabajo, y es por esto que las mayores concentraciones de Hg en los suelos, son las registradas más cercanas al foco de emisión principal, a las tres profundidades analizadas.

El segundo planteamiento propuesto para tratar de explicar el por qué existe una mayor concentración de Hg en los suelos de la zona Norte (Charallave), pero una menor concentración de Hg en el material particulado captado en esta misma zona, es en base a que en esta existe un paisaje más árido, con menos vegetación que hacia la zona Sur, lo cual sumado al hecho de que la etapa de campo fue realizada luego de caer algunas lluvias, indicio de que la temporada

lluviosa estaba por comenzar, conlleva a que los resultados obtenidos en esta investigación pudieron verse afectados, por procesos de lixiviación del Hg ó transporte del material fino.

6.5 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO APLICADO A LAS CONCENTRACIONES DE MERCURIO EN SUELOS

A continuación se presentan los histogramas correspondientes a la concentración de Hg a las tres profundidades muestreadas. (Gráficos 4, 5, 6), para ambas zonas bajo estudio. De ellos se puede inferir, que los datos obtenidos obedecen a una tendencia simétrica normal de distribución, ya que según la prueba estadística de Kolmogorov-Smirnov calculada, se obtienen para los 3 gráficos, un valor $D=0,1221$, el cual es menor al valor $D(0,1554)$, calculado a través de la ecuación 6; lo que permite asegurar que se acepta la hipótesis de que los datos obtenidos para las concentraciones de Hg en las muestras de suelos, obedecen a una distribución normal (Miller *et al.*, 2005). Por su parte los diagramas de cajas y bigotes (Gráficos 7, 8 y 9), indican una tendencia normal para las medianas poblacionales, sin reportes de valores anómalos.

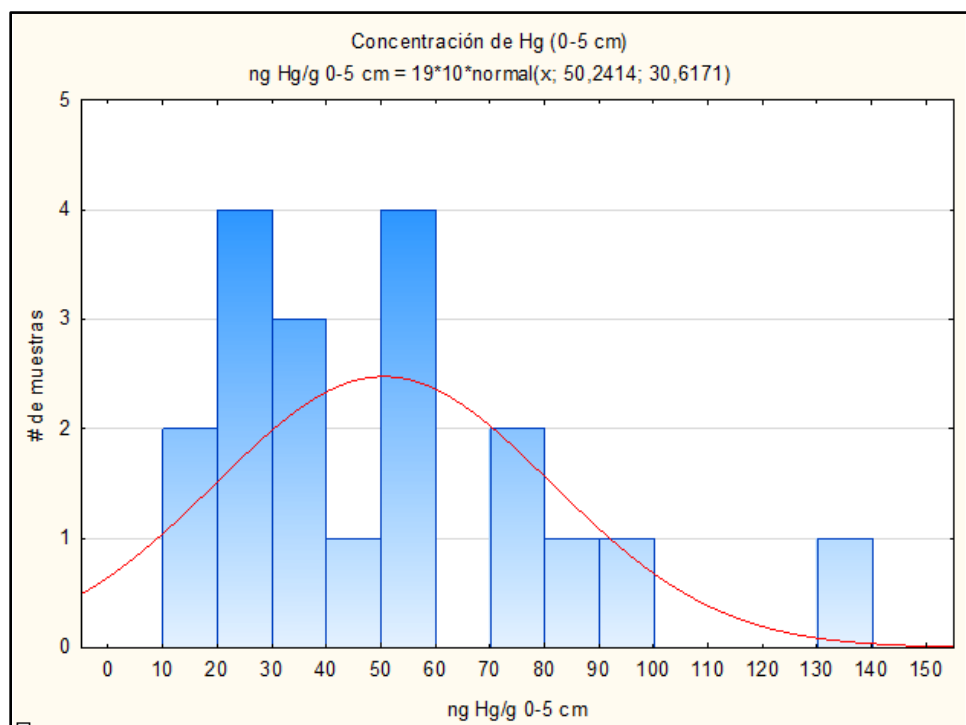


Gráfico 4. Histograma de las concentraciones de Hg en muestras de suelos de 0-5 cm.

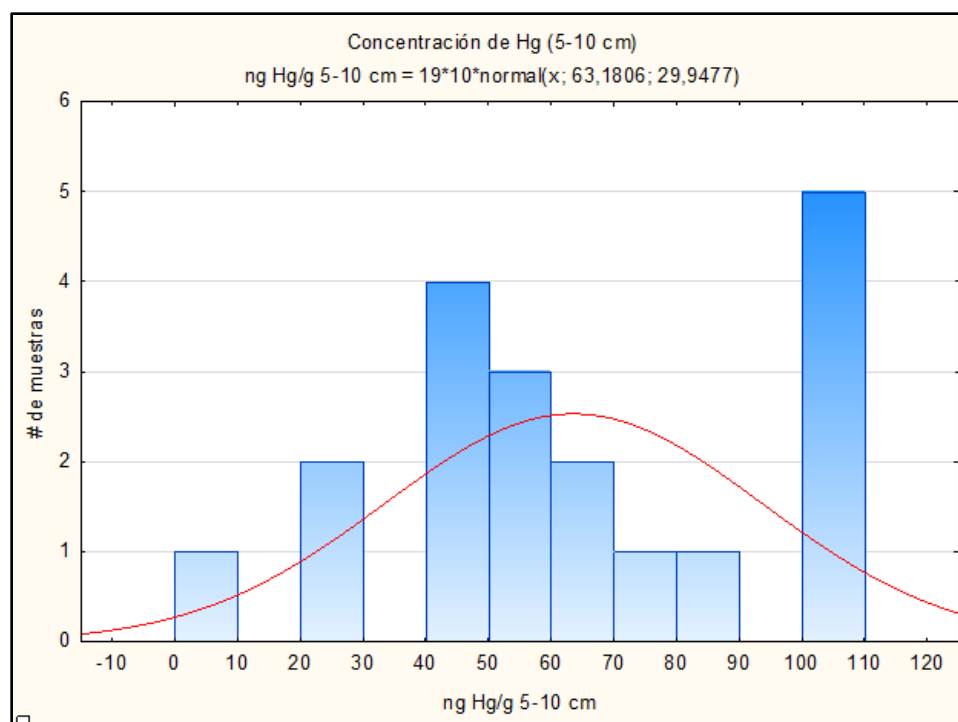


Gráfico 5. Histograma de las concentraciones de Hg en muestras de suelos de 5-10 cm.

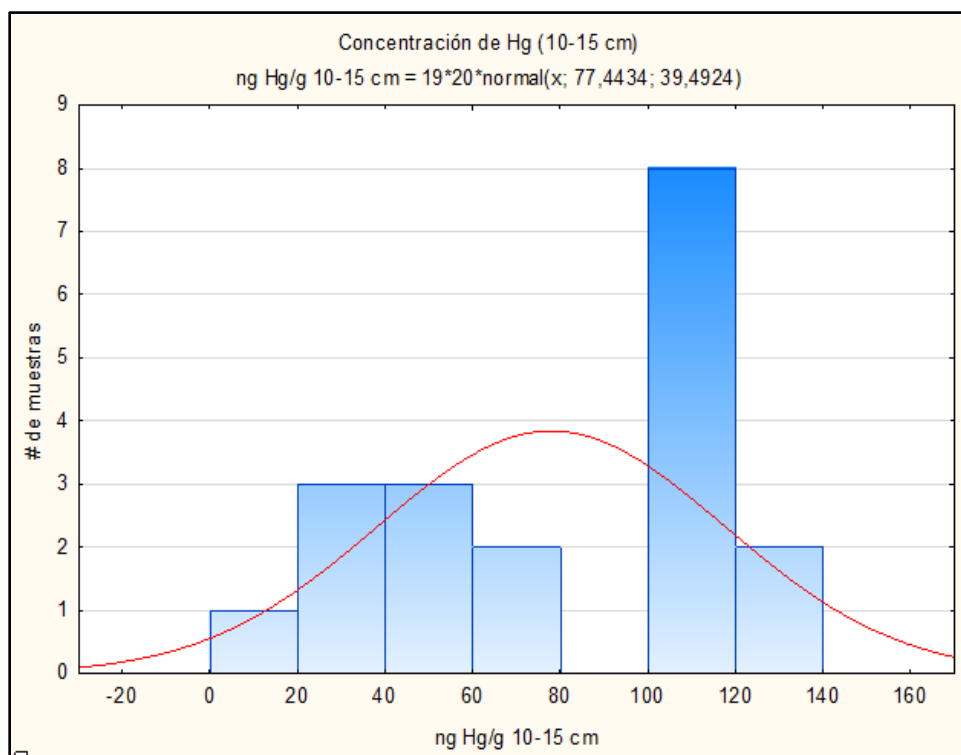


Gráfico 6. Histograma de las concentraciones de Hg en muestras de suelos de 10-15 cm.

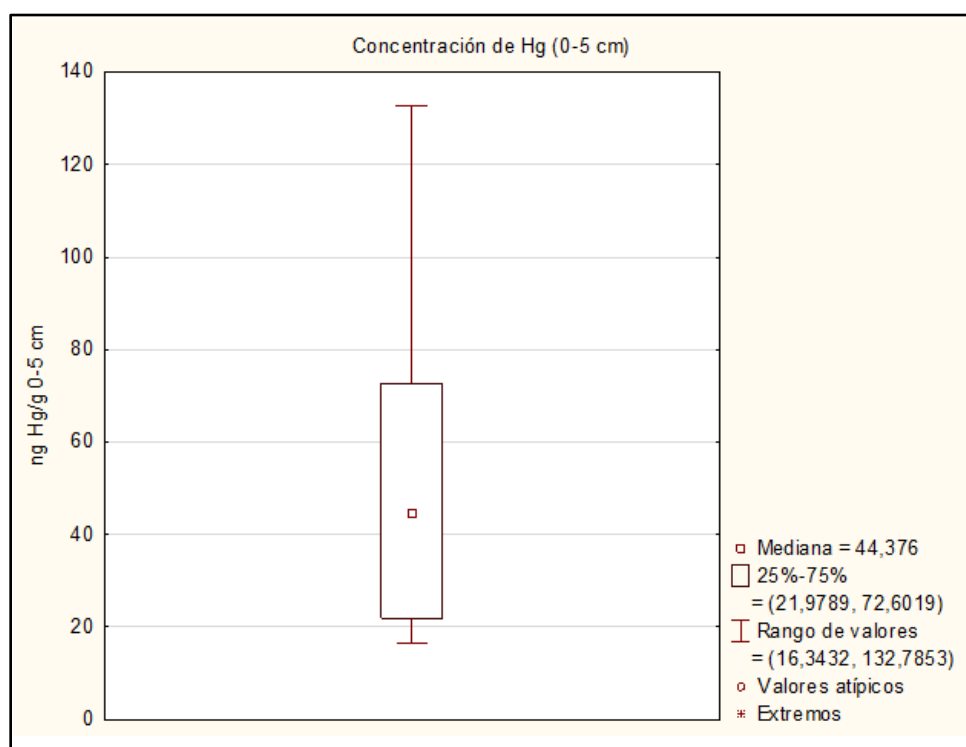


Gráfico 7. Diagrama de cajas y bigotes para las concentraciones de Hg en muestras de suelos de 0-5 cm.

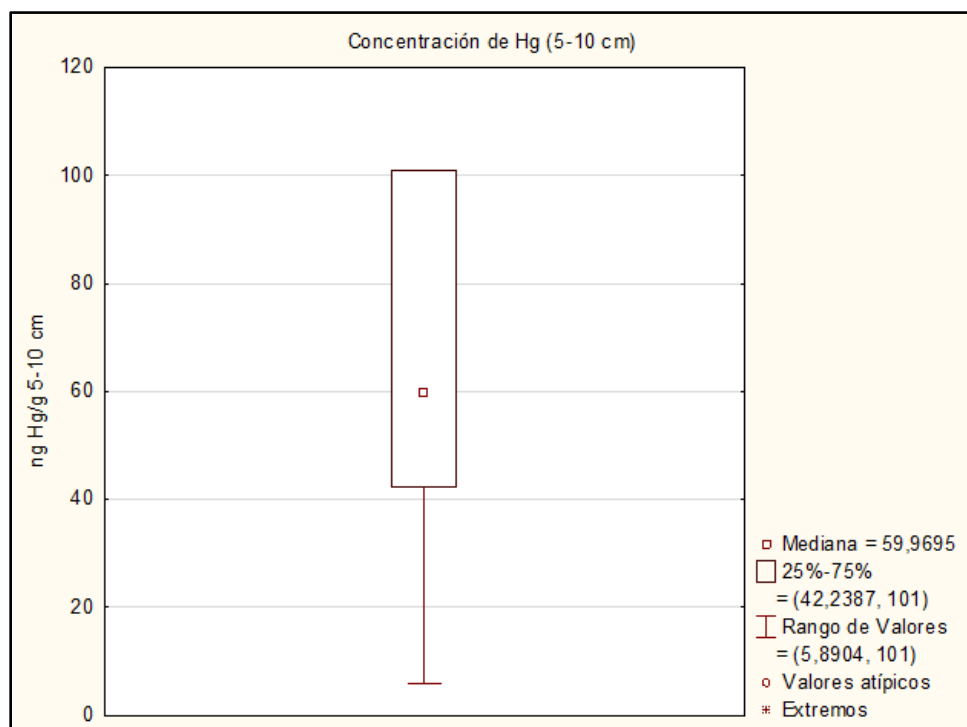


Gráfico 8. Diagrama de cajas y bigotes para las concentraciones de Hg en muestras de suelos de 5-10 cm.

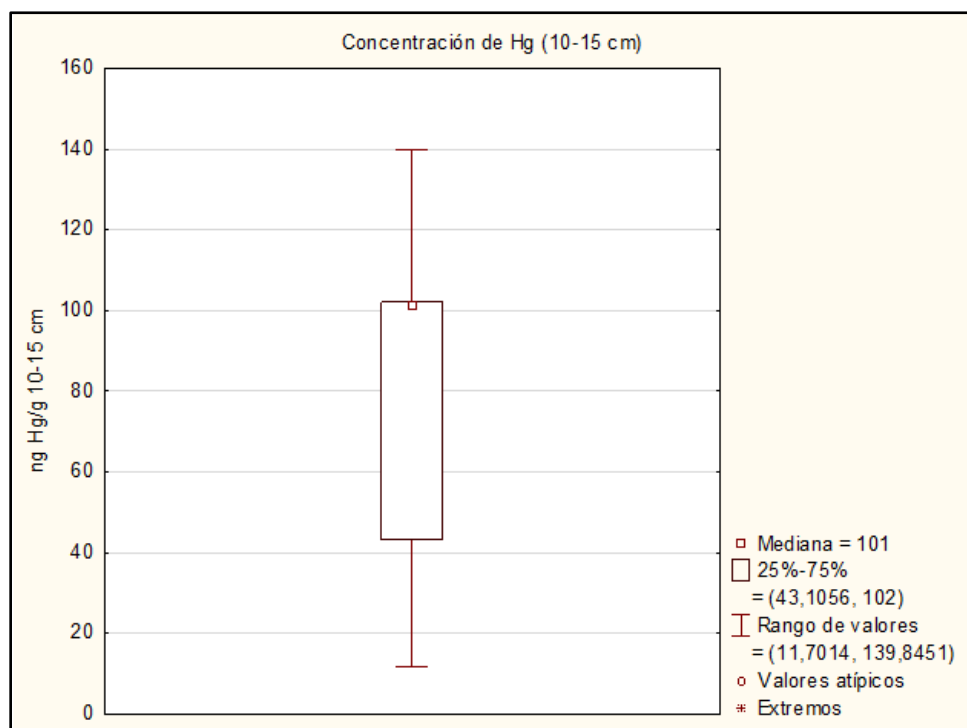


Gráfico 9. Diagrama de cajas y bigotes para las concentraciones de Hg en muestras de suelos de 10-15 cm.

Por último, se hizo uso de la herramienta estadística ANOVA, lo cual sirve para comparar variables cuantitativas, a partir de sus medias (Miller *et al.*, 2005); en este caso se compararon los datos de la zona Norte (Charallave) con los de la zona Sur (Ocumare) (tabla 16).

Tabla 16. ANOVA para las concentraciones de Hg en las muestras de suelos.

ANÁLISIS DE VARIANZA		
F	Probabilidad	Valor crítico para F
2	0,2	2

Estos valores indican que los datos de Hg en los suelos a 5, 10 y 15 cm de profundidad, correspondientes a la zona Norte y Sur, son iguales, debido a que la probabilidad obtenida es mayor que el nivel de significancia empleado en la prueba (α 0,05); por lo tanto el contenido medio poblacional de Hg entre estas dos áreas es igual, indicando así que tanto a través de las medianas poblacionales como de las medias, se obtiene una distribución simétrica de los valores obtenidos (Miller *et al.*, 2005).

Aunque esto es lo expresado por la estadística, la realidad de los datos es otra, puesto que con el gráfico 3, se aprecia como existe una diferencia significativa entre las concentraciones de Hg en las zonas Sur (Ocumare) y Norte (Charallave), que no es diferenciado a través, de las herramientas estadísticas empleadas, posiblemente por la pequeña población de muestras recolectadas.

Debido a que el mercurio es un elemento tóxico, y que su aporte natural solo proviene de yacimientos de sulfuros masivos, los cuales no se han reportado en la zona, estos valores encontrados del metal corresponden a los aportes antrópicos debido a las actividades industriales desarrolladas en la zona de Charallave-Ocumare.

6.6 COMPARACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE MERCURIO OBTENIDAS EN MUESTRAS DE SUELOS CON LOS VALORES DE REFERENCIA INTERNACIONALES.

Los valores de calidad del suelo se han establecido en muchos países, con la necesidad de mantener la funcionalidad en sus múltiples usos. La discrepancia se basa en las diferentes propiedades físicas y químicas del suelo. Con relación a los metales pesados, se consideran los tipos de suelos y los valores de pH (Silviera *et al.*, 2003). De acuerdo a lo discutido en la sección 2, y en cumplimiento con el objetivo 3 de esta investigación, se presentan los límites máximos permitidos para la concentración de mercurio en este compartimiento ambiental. En la tabla 3 se seleccionaron los valores de 6 países, para compararlos con los datos obtenidos en esta investigación, puesto que en las normativas venezolanas, no existe un valor registrado para el mercurio en suelos.

Es importante señalar que los valores correspondientes a los límites máximos de Hg, fueron calculados en ensayos de laboratorio con condiciones de pH entre 3 y 5, y valores de materia orgánica entre 0,99-2,57 % en los horizontes superficiales del suelo (Xu *et al.*, 2014). Este hecho representa una situación de alerta, ya que es a partir de estos límites de Hg, cuando los suelos pueden empezar a perder su funcionalidad, atacando primero la capacidad de estos para sustentar a los organismos vivos (Santos *et al.*, 2010).

El gráfico 10 muestra la comparación de los valores obtenidos en esta investigación con respecto a las normativas de los países seleccionados. Allí puede observarse que, todas las concentraciones de Hg se encuentran por debajo de los límites máximos establecidos para Canadá, China y EEUU, mientras que al comparar con los correspondientes para el Reino Unido y el Programa de las Naciones Unidas para el Medioambiente (PNUMA), aunque los datos caen dentro los intervalos considerados normales, sí, es importante indicar que los mismos están creciendo hacia los máximos, marcando una pauta para un nivel de alerta

que exige que esos suelos deben estar en continua revisión, para que la concentración de Hg en ellos no exceda los parámetros estipulados.

Las concentraciones de Hg más altas registradas en la zona en estudio corresponden a las muestras M₂ (de 0-5 cm) y M₁₂, M₁₃ y M₁₆ (de 10-15 cm), las cuales están ubicadas en la Zona Sur (Ocumare) y en la Zona Norte (Charallave), respectivamente; Si los valores de Hg en los suelos de esta zona deberían oscilar alrededor de 3-10 ng/g (Xu *et al.*, en el 2014), y no existe una fuente natural que aporte este elemento al sistema y altere el valor promedio en la corteza, entonces todo el aporte de Hg aquí encontrado debe provenir únicamente de fuentes antrópicas.

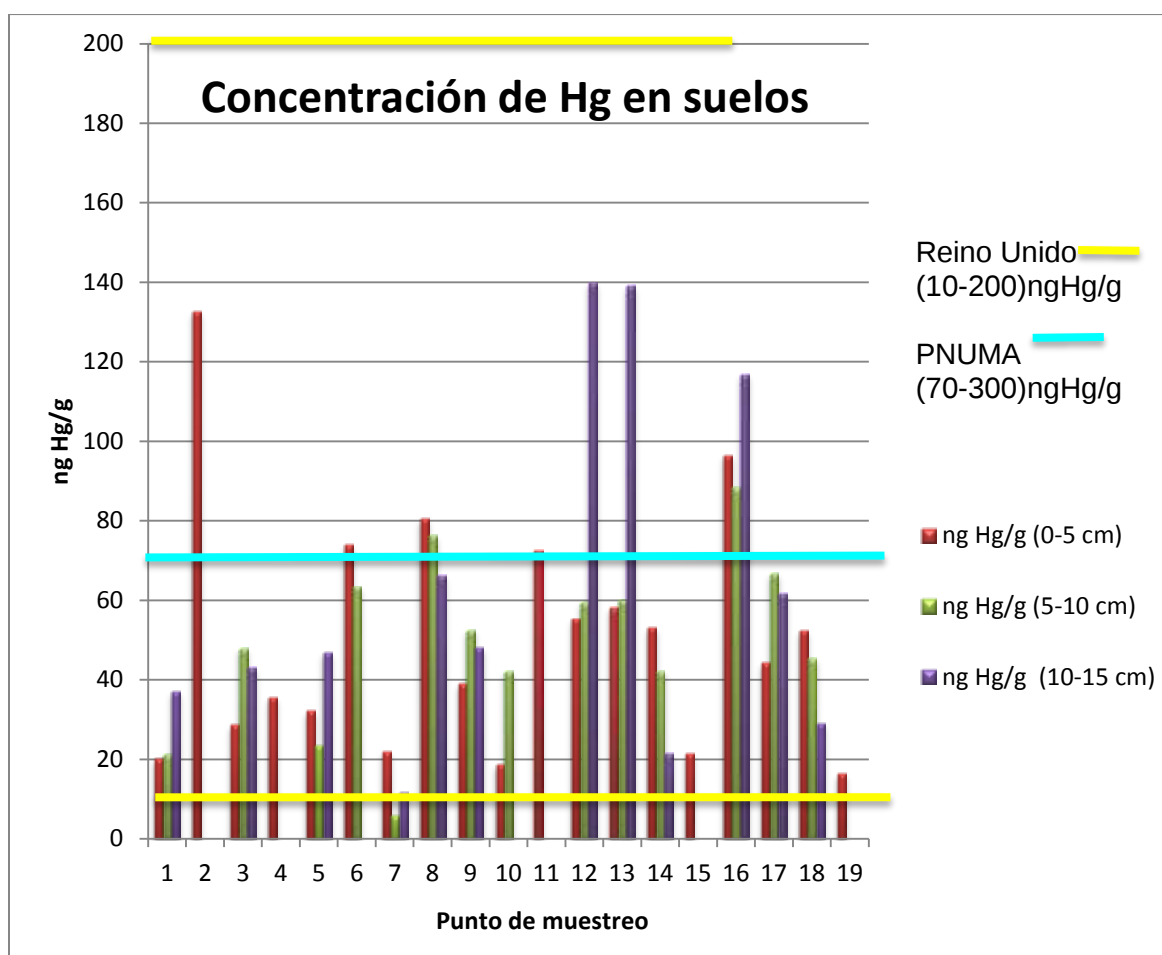


Gráfico 10. Concentración de Hg en suelos y límites máximos permitidos.

Al buscar las posibles causas de la presencia de estos aportes de Hg en los suelos asociados a la zona de Charallave-Ocumare, pudiera pensarse en las fábricas de cemento y de agregados livianos, presentes en las cercanías de los sitios en donde se encontraron las máximas concentraciones. Como fue explicado en la introducción de este trabajo, la bibliografía indica que las empresas como las encontradas en la zona, utilizan en sus procesos de manufactura, hornos de calcinación que requieren de altas temperaturas, y en los cuales podrían estar introduciendo materiales inflamables con contenidos variables de Hg, los cuales finalmente pueden ser incorporados a esta zona a través de las emisiones de sus respectivas chimeneas

7 CONCLUSIONES

- ✓ La concentración de mercurio en las muestras de material particulado sedimentado de la zona Sur (Ocumare) son mayores (15 - 66 ng Hg/g), al de la zona Norte (Charallave) (7 - 25 ng Hg/g).
- ✓ La baja concentración de Hg encontrada en las muestras de material particulado sedimentado de la zona Norte (Charallave), pudieran estar asociadas al tamaño de grano, siendo entonces las partículas emitidas por estas fábricas mayores a 63 μm .
- ✓ Las mayores concentraciones de mercurio encontradas en el material particulado sedimentado, están ubicadas más próximas a la fuente de emisión antrópica presente en la zona industrial Charallave-Ocumare, activos para el momento de la realización del muestreo, siendo el viento un factor importante para el transporte de estas
- ✓ Las altas concentraciones de Hg en el material particulado sedimentado en la zona industrial Charallave-Ocumare, están influenciadas por las elevaciones topográficas más prominentes en la zona.
- ✓ En base a la herramienta estadística ANOVA, se determinó que el contenido de mercurio en el material particulado sedimentado de la zona industrial Charallave-Ocumare es diferente, existiendo una mayor acumulación de este hacia la zona Sur (Ocumare).
- ✓ Las concentraciones de mercurio en las muestras de suelos de la zona Sur (Ocumare), son mayores (51 ng Hg/g) a la profundidad de 0-5 cm con respecto a las otras dos profundidades, debido posiblemente a un mayor contenido de materia orgánica y de la fracción arcillosa presente en estos suelos.

- ✓ Las concentraciones de mercurio en las muestras de suelos hacia la zona Norte (Charallave), son mayores a la profundidad de 10-15 cm (85 ng H/g), debido a la textura arenosa de estos, permitiendo así la translocación del metal.
- ✓ En la zona Norte (Charallave), se encuentran las mayores concentraciones registradas en toda la zona bajo estudio, correspondientes a las muestras M₁₂, M₁₃ y M₁₆ respectivamente, asociadas a los alrededores del foco de emisión principal.
- ✓ De acuerdo a los límites máximos permitidos por el Reino Unido para la concentración de mercurio en suelos, se observa una tendencia futura hacia dichos límites, encontrándose los suelos actualmente en un nivel de advertencia.

8 RECOMENDACIONES

- ✓ Evaluar la concentración de mercurio en las partículas atmosféricas, así como la dirección y fuerza del viento, para comprobar el aporte antrópico hacia los suelos de la zona industrial Charallave-Ocumare.
- ✓ Realizar la determinación de la concentración de mercurio en el material particulado sedimentado a una fracción mayor a 63 μm , puesto que pudiera existir una mayor concentración del metal.
- ✓ Determinar la concentración de materia orgánica y de la fracción arcillosa de los Entisoles en la zona en estudio, con el objeto de determinar si la mayor acumulación de Hg hacia la zona Norte, es producto de diferencias significativas en el contenido de materia orgánica o es netamente un mayor aporte antrópico hacia esta zona.
- ✓ Realizar un muestreo sistemático en toda la zona industrial Charallave-Ocumare, para generar mapas de concentración que permitan establecer los patrones de distribución del Hg.

9 BIBLIOGRAFÍA

- Álvarez, R., Ordoñez, A., Loredó, J. (2007). *Anomalías de mercurio en suelos de Asturias. Comparación con los niveles de fondo*. [Documento en línea]. Disponible: <http://ingenierosdeminas.org/documentos/05Geoquimica%20ambiental-4.pdf>. [Consulta: 2015, Junio 8].
- Berlin, M., Zalups, R., Fowler, B. (2014). *Mercury. Handbook on the toxicology of metals Fourth Edition*. Estados Unidos. 1542 p.
- Betancourt, J. (2012). *Estudio de la calidad química y tipos de agua subterránea en el sector Santa Lucía de los Valles del Tuy, estado Miranda*. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.
- Carrasquero, A., Adams, M. (2002). *Comparación de métodos para el análisis de mercurio en suelos procedentes del Callao, estado Bolívar, Venezuela*. Interciencia 27, 191-194 p.
- Cotton, A., Wilkinson, G. (2004). *Química inorgánica básica*. México. 656 p.
- Dajoz, R. (2002). *Tratado de ecología. Segunda edición*. España. 587 p.
- Decreto 2635 normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos. (1998, agosto 03). Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela, 5.245.
- Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense. (2005). *Contaminación, reales decretos, y el legado minero de España*. Disponible en: http://www.ucm.es/info/crismine/HTML_Almaden/Almaden_contaminacion.htm [Consulta: 2015, Mayo 30].

- FAO. (2009). *Guía para la descripción de suelos*. Italia. 99p
- Fitzgerald, W., Lamborg, C. (2014). *Geochemistry of Mercury in the Environment .Treatise on Geochemistry (Second edition)*. Estados Unidos. 1609 p.
- Gaona, X. (2004). *El mercurio como contaminante global. Desarrollo de metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación al medio ambiente*. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona, España.
- García, J. (2010). *Método de análisis de partículas atmosféricas sedimentables de la ciudad de Caracas empleando métodos espectroscópicos*. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.
- García R., Hernández G., Pérez R., Kotsarenko A., Solís S., Caetano E. y Báez A. (2010). *Introducción al conocimiento de la distribución y migración de mercurio (Hg) y gas radón (Rn) ambiental en agua de lluvia y aerosoles atmosféricos y su relación con el mercurio en suelos, al sur de la sierra Gorda de Querétaro*. En Hernández, G., componentes geoquímicos del mercurio y gas radón en los sistemas terrestres al sur de la Sierra Gorda de Querétaro, México. Universidad Autónoma de México. 57-64.
- Gobierno de Miranda. (2015). [Página web en línea]. Disponible: http://sistemas.miranda.gob.ve/estadisticas_miranda/files/2008/anuario/1.2.4.pdf . [Consulta: 2015, Junio 11].
- Guédron, S., Grangeon, S., Jouravel, G., Charlet, L., Sarret, G. (2012). *Atmospheric mercury incorporation in soils of an area impacted by a chlor-alkalipiant (Grenoble, France): Contribution of canopy uptake*. Science of the Total Environment 445(6), 356-364 p.

- Hernández, G., Shareck, P., Bartha, A., Solorio, G., Vasallo, L., Lugo, J., Tullner, T., Centeri, C., Martínez, J. (2009). *Contenido de mercurio total en suelos, sedimentos y terreros al sur de la Sierra Gorda de QRO.* En Hernández, G., componentes geoquímicos del mercurio y gas radón en los sistemas terrestres al sur de la Sierra Gorda de Querétaro, México. Universidad Autónoma de México. 41-48.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Lillo, J., Esbrí, J, Lorenzo, S., Hernández, J., Molina, J. (2007). *Distribución ambiental de mercurio en el distrito de Almadén (Ciudad Real).*[Documento en línea]. Disponible: <http://ingenierosdeminas.org/documentos/11Patrimonio%20geologico%20y%20minero-2.pdf>[Consulta: 2015, Mayo 27].
- Inácio, M., Pereira, P., Pinto, M. (1998). *Mercury contamination in sandy soils surrounding an industrial emission source.* Geoderma 85, 325 – 339 pp.
- Lacruz, D. (2010). *Evaluación de niveles de mercurio en aguas, sedimentos, y peces en el río Yuruari, en las cercanías de El callao, estado Bolívar.* Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.
- Ley penal del ambiente. (2012, mayo 02). Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela, 39.913.
- Ley sobre sustancias, materiales y desechos peligrosos. (2001, noviembre 13). Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela, 5.554.
- Lima, K. (2010). *Evaluación de los niveles de mercurio total y mercurio orgánico en muestras de suelos procedentes de Instituciones Educativas del pueblo “El Callao”, Estado Bolívar, Venezuela.* Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.

- Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales (MARN). (1982). *Sistemas Ambientales Venezolanos Proyecto Ven/79/001, Región Natural 21, Depresión del Lago de Valencia*. Venezuela. 71 p.
- Montaser, A., Strasheim, A. (1998) *Instrumentation for Optical Emission Spectrometry (Second edition)*. Estados Unidos. 964 p.
- Miller, J., Miller, J. (2005) *Estadística y Quimiometría para Química Analítica (cuarta edición)*. España. 273 pp.
- Montilla, E. (2010). *Determinación de consorcios bacterianos con capacidad de tolerar la carga de arsénico presente en suelo*. Trabajo de Ascenso. Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado, Venezuela.
- Navarro, A., Mendoza, J., Domenéch, L. (2007). *Mobilización de Hg en suelos contaminados por actividades mineras*. [Documento en línea]. Disponible: <http://ingenierosdeminas.org/documentos/05-Geoquimica%20ambiental-1.pdf>. [Consulta: 2015, Mayo 25].
- Orozco, C., Pérez, A., González, M., Rodríguez, F., Alfayate, J. (2003). *Contaminación ambiental, una visión desde la química*. España. 678 p.
- Pose, D., Méndez, M., Couto, S., Lamela, S., Olivet, B. (2011). *Estudio piloto sobre mercurio en salud realizado en el hospital universitario*. [Documento en línea]. Disponible: http://www.ccbasilea-crestocolmo.org.uy/wp-content/uploads/2013/06/EstudioPiloto_Scrn.pdf. [Consulta: 2015, Mayo 29].
- Programa de las naciones unidas para el medio ambiente. (2005). *Evaluación mundial sobre el mercurio*. Suiza. 289 p.

- Sabroso, M del C., Pastor, A. (2004). *Guía sobre suelos contaminados*. Confederación de la pequeña y mediana empresa Aragonesa. Departamento de economía, hacienda y empleo. España. 109 p.

- Sánchez, A., De la Rosa, J., Querol, X., Alastuey, A., Mantilla, E. (2007). *Geochemistry and origin of PM₁₀ in the Huelva región, Southwestern Spain*. Environmental Research 103, 305-316.

- Santos, F., García, A., Alonso, P., Contreras, F., Adams, M. (2010). *Distribution and mobility of mercury in soils of a gold mining region, Cuyuni river basin, Venezuela*. Journal of Environmental Management 92, 1268- 1276 p.

- Selin, N. (2009). *Global biogeochemical cycling of mercury: A review annual*. Environment Resources 34, 43-63.

- Silveira. M., Alleoni, R., Guilherme, L. (2003). *Biosolids and heavy metals in soils*. Scientia Agricola 60, 793-806.

- Solís, S., Pérez, O., Anzar, M. (2010). *Contenido de mercurio total en cultivos agrícolas de la zona minera de San Joaquín al sur de la Sierra Gorda, QRO*. En Hernández, G., componentes geoquímicos del mercurio y gas radón en los sistemas terrestres al sur de la Sierra Gorda de Querétaro, México. Universidad Autónoma de México. 49-56.

- Soto, J., Álvarez, R., Ordoñez, A., Loredó, J. (2005). *Anomalías de mercurio en atmosfera en áreas con minería abandonada en Asturias*. [Documento en línea].
 Disponible:<http://ingenierosdeminas.org/documentos/05Geoquimica%20ambiental-11.pdf>. [Consulta: 2015, Mayo 25].

- Xi, C., Xinghui, X., Shan, W., Fan, W., Xuejun, G. (2009). *Mercury in urban soils with various types of land use in Beijing, China*. Environmental Pollution 158, 48-54 p.
- Xu, J., Bravo, A., Lagerkvist, A., Bertilsson, S., Sjöblom, R., Kumpiene, J. (2014). *Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil*. Environment International 74, 42-53 p.
- Yarto, M., Gavilán, A., Castro, J. (2004). *"La contaminación por mercurio en México"*. Gaceta Ecológica 72, 21-34 p.
- Zambrano, S. (1970). *Estudio fisiográfico regional de la cuenca del Río Tuy*. Boletín de Geología, 21, 3-206 p.