

Revista Científica y Tecnológica UPSE

Caracterización geoquímica de las partículas atmosféricas sedimentables recolectadas en estaciones de servicio de la ciudad de Cumaná, noreste de Venezuela



Geochemical characterization of atmospheric settled particles collected at service stations in Cumana city, northeastern Venezuela

Adriana Gamboa^{1*} y Carlos Álvarez¹

Universidad Politécnica Territorial del Oeste de Sucre "Clodosbaldo Russián". Cumaná, Venezuela.

RESUMEN

Las estaciones de servicio (E/S) pueden aportar contaminantes al aire, suelo y los cuerpos de agua. Con la finalidad de analizar la concentración biodisponible (bio) y residual (res) de; y la fracción orgánica (FO) en partículas atmosféricas sedimentables recolectadas E/S de la ciudad, se tomaron muestras en tres estaciones, considerando tres lugares de muestreo (entrada, surtidor y salida), durante tres semanas. Para la determinación de metales biodisponibles, las muestras (<50 mallas) se agitaron a temperatura ambiente con CH₃COOH durante 5 horas. El residuo se trató a 80 °C con HNO₃-HCl (3:1), para obtener la fracción residual. La concentración de metales se determinó por espectroscopia de absorción atómica y la FOE por extracción Soxhlet. La acumulación de las especies químicas resultó mayor en el área del surtidor, lo que implica que es el lugar de muestreo idóneo para analizar el impacto de las E/S como fuentes contaminantes. Existieron diferencias significativas (p<0,05) en las medianas de Fe(bio), Pb(res) y FOE en función del lugar de la toma y la estación, lo que permite inferir posibles diferencias en las fuentes de emisión y las condiciones de acumulación de estos. La correlación positiva entre Fe(bio) con Ni(bio) y FOE; y de Fe(res) con Pb(res), indica la asociación de las especies de acuerdo a las fuentes de emisión.

Palabras clave:

Metales pesados
Partículas atmosféricas
Biodisponibilidad
Fracción orgánica
Gasolineras

ABSTRACT

Services stations can provide contaminants into the air, soils, and waterbodies. In order to analyze Fe, Pb, Cd, Ni residual and bioavailable content, and organic fraction (OF) associated to atmospheric settled particles, samples were taken in three service stations of Cumaná city (northeastern Venezuela), considering three sampling sites (1) entry; (2) petrol pump, and exit, for three weeks. The metals bioavailable fraction analyses consisted in stir the samples at lab temperature with acetic acid for 5 hours. The residue was treated at 80 °C with HNO₃-HCl (3:1), to obtain the residual fraction. The concentration of metals was determined by atomic absorption spectroscopy and organic fraction by Soxhlet extraction. At the petrol pump, more metals were accumulated, which implies that it is an ideal place to carry out impact studies of service stations as fixed sources of pollutants. There were significant differences (p <0,05) in the medians of Fe (bio), Pb (res) and OF according to the sampling sites, and the services stations: Which allows to infer possible differences in emission sources and accumulation conditions. The positive correlation between Fe (bio) with Ni (bio) and OF; and of Fe (res) with Pb (res), indicates the association of the species according to the emission sources.

Keywords:

Heavy metals
Atmospheric particles
Bioavailability
Organic fraction
Service stations

Recibido: 12 de febrero de 2018 **Aceptado:** 7 de mayo de 2018

Forma de citar: Gamboa, A. y Álvarez, C. (2018) Caracterización geoquímica de las partículas atmosféricas sedimentables recolectadas en estaciones de servicio de la ciudad de Cumaná, noreste de Venezuela. *Revista Científica y Tecnológica UPSE*, 5 (1), 57-62. DOI: 10.26423/rctu.v5i1.315

* Autor para correspondencia: adrianacgam@gmail.com

1. Introducción

Como material particulado (MP) se conoce, la suspensión de partículas sólidas, líquidas o una combinación de estas en el aire, que se originan tanto por fuentes antrópicas como naturales (Wilson *et al.*, 2005). Las partículas atmosféricas se han considerado de interés ambiental, debido a su impacto en la visibilidad, la salud humana, las plantas, la vida acuática y los materiales. Las fuentes naturales que introducen al ambiente este tipo de material son: polvo de procesos de erosión, emisiones volcánicas, aerosoles marinos, quema de biomasa y reacciones entre emisiones naturales gaseosas. En cuanto a las fuentes antrópicas destacan la quema de combustibles fósiles, procesos industriales, emisiones fugitivas de fuentes no industriales, vehículos de transporte, entre otros (Santana y Anselmi, 2001; Salvador *et al.*, 2007). En áreas urbanas, los vehículos automotores son unas de las más importantes fuentes móviles de contaminación (Covarrubias y Peña, 2017). Esto se evidencia por muchos estudios relacionados con las emisiones de tubos de escape de los automóviles, pero también con el escape del aceite de motor, desgaste de los componentes automotores y la corrosión de la carrocería (Dannerker *et al.*, 1990; Fernández y Ramírez, 2002; Salma *et al.*, 2005). En este sentido, muchas actividades por muy sencillas que parezcan pueden introducir contaminantes al ambiente. Por ejemplo, las carreteras sin pavimentar generan nubes de polvo producidas por los vehículos, debido a la fuerza que ejercen las ruedas sobre superficie, que pone en suspensión el material.

El muestreo de partículas en túneles de autopistas provee una oportunidad para analizar las emisiones de los automóviles en condiciones más favorables debido a que este es un ambiente semicerrado, donde las emisiones no se ven afectadas por efectos de dilución, tal como ocurre en un ambiente abierto (Dannerker *et al.*, 1990). Cada partícula es diferente en forma, tamaño y composición, y al mismo tiempo tiene su historia tomando en cuenta su origen, crecimiento, interacción y desaparición. El proceso de generación de partículas y su posterior eliminación es continuo y depende de las fuentes contaminantes específicas, ya sean naturales o antrópicas, interviniendo de manera importante la meteorología y la topografía de la zona de estudio (Fonfría y Ribas, 1989; Salvador *et al.*, 2007). Las partículas mayores a 500µm de diámetro son demasiado grandes para ser transportadas por el viento, las partículas medianas (100- 500µm) pueden moverse con el viento momentáneamente, pero sedimentan rápido, pudiendo ser localizadas en el material depositado en zonas muy cercanas a sus fuentes de emisión. Sólo las partículas menores de 100 µm, comúnmente las de 60 µm de diámetro o menores, son fácilmente suspendidas en el viento y usualmente permanecen en la atmósfera durante largos períodos antes de sedimentar; por lo cual pueden ser transportadas grandes distancias desde sus fuentes mediante fuerzas difusionales y meteorológicas (Sanhueza y Rondón, 1988; Han *et al.*, 2008).

Los contaminantes asociados a las partículas pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica, en el caso de los compuestos orgánicos por ejemplo se han desarrollado varios estudios (Fernández *et al.*, 2000; Pacheco y Sanhueza, 2004; Wickramasinghe *et al.* 2011). Por otra parte, dentro de los compuestos inorgánicos los más estudiados son los metales pesados (Han *et al.*, 2008; Amhed e Ishiga, 2006; Kim, 2007; Machado *et al.*, 2008; Cizmecioglu y Muezzinoglu, 2008). La composición química y la concentración de estos puede variar de acuerdo con las fuentes de emisión, ya sean antrópicas fijas y móviles o naturales (García, 2007). El tráfico se ha considerado una fuente antrópica relevante en la atmósfera urbana, ya que el aporte de metales proviene de las partes de los vehículos de motor, incluyendo el escape y las ruedas. Así pues, la elevada concentración de metales en el ambiente se atribuye a aportes del tráfico (Tadesmira *et al.*, 2006). Los metales pesados pueden entonces incorporarse a los alimentos, el agua potable, los cuerpos de agua, el suelo y el aire, entrando en contacto directo con el hombre y pudiendo causar efectos nocivos sobre su salud que dependen de las características inherentes a cada uno de ellos.

Debido a lo expuesto anteriormente, se ha hecho necesario realizar estudios en referencia a contaminación atmosférica en Venezuela. De hecho, algunos investigadores se han dedicado a desarrollar investigaciones en esa área del conocimiento sobre todo en la región central y en el occidente del país. Sin embargo, en la ciudad de Cumaná sólo se han generado pocos estudios, entre los cuales se pueden citar los de Fuentes (1977) que determinó la concentración total de metales pesados en polvo atmosférico de dos zonas de la ciudad de Cumaná, obteniendo concentraciones de Cu 0,097 mg/g; Fe 16,389 mg/g; Zn 0,669 mg/g; Mn 0,172 mg/g y Pb 1,050 mg/g para la primera zona y en la segunda zona Cu 0,060 mg/g; Fe 20,420 mg/g; Zn 0,396 mg/g y Pb 0,060 mg/g; y Prasad (1979), quien analizó polvo superficial y otro tipo de muestras, encontrando que el promedio de la concentración de plomo en el polvo era de 800 µg/g, un valor alto para una pequeña ciudad costera donde no existían fuentes industriales que emitan plomo en grandes cantidades. Un estudio más reciente, Lossada (1996), determinó las concentraciones de metales pesados en partículas sedimentables en azoteas de la ciudad, obteniendo valores de Pb de hasta 1976 µg/g y destacó que la principal fuente de producción de plomo era para ese entonces la combustión de gasolina, aunque no descartó la posibilidad de otras.

Como se observa en la ciudad de Cumaná, estado Sucre se carece de estudios recientes en referencia a las características del polvo atmosférico sedimentado. Es por ello, que se ha planteado retomar los estudios en este tipo de sustrato. Específicamente este trabajo se orientó a determinar las fracciones biodisponibles y residuales de los metales pesados (Fe, Pb, Cd y Ni), así como la fracción orgánica extraíble (FOE) asociadas a las partículas atmosféricas sedimentables recolectadas en estaciones de servicio.

2. Materiales y métodos

Considerando que las operaciones que se desarrollan en las gasolineras o estaciones de servicio pueden contribuir a la contaminación e inclusive afectar la salud de la población (Zarate et al., 2015). Se seleccionaron tres estaciones de servicio, dos de ellas consideradas como principales, por sus dimensiones, porque surten gasolina y diesel, el cual es un aceite ligero fraccionado del petróleo con fracciones que tienen un límite de 350 °C en su punto de ebullición, y que contiene moléculas de entre 10 y 20 carbonos mientras que los componentes de la gasolina se ubican en el orden de 12 carbonos o menos (Pemex, 1998); realizan cambios de aceite, y se encuentran ubicadas en las vías de acceso a la ciudad: (1) E/S El Peñón (N10° 27, 776' / W 064 ° 07, 218'), ubicada

al final de la avenida Carúpano, en la salida hacia el este del estado Sucre y (2) E/S El Águila (N 10° 26,336' / W 064° 11,849') ubicada en avenida Universidad en la salida de la ciudad hacia Puerto La Cruz. La otra estación de servicio corresponde a (3) La Ventaja (N10° 28,339' / W 0,64° 09,360'), ubicada en la Av. Gran Mariscal, corresponde a una E/S de menor tamaño que solo surte gasolina (Figura 1).

La toma de las muestras se realizó una vez por semana durante tres semanas, en tres puntos de la estación de servicio (1: entrada a la estación de servicio, 2: zona del surtidor y 3: salida). Las muestras fueron trasladadas al laboratorio, se secaron a temperatura ambiente durante 48 horas y se tamizaron según las normas ASTM menor a 50 mallas (0,297 mm).

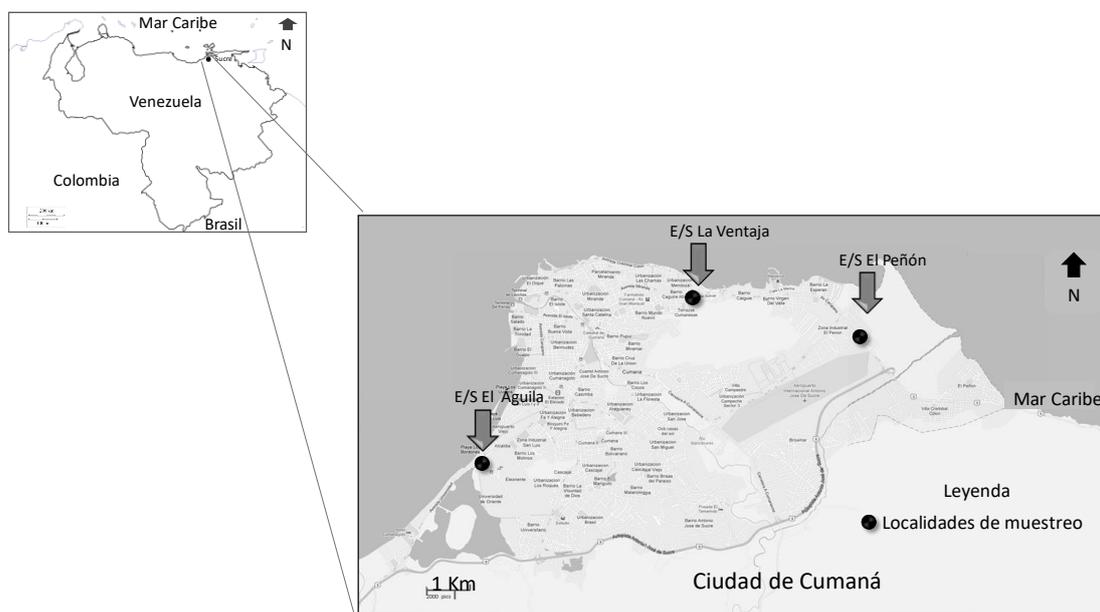


Figura 1. Mapa de localización de la ciudad de Cumaná, con la ubicación relativa de las estaciones de servicio muestreadas.

La fracción biodisponible fue obtenida, sometiendo 3,0000 g de cada muestra a agitación continua a 100 rpm en un agitador mecánico, por 5 horas a temperatura ambiente con 10 mL de ácido acético al 5%. una vez transcurrido el tiempo de contacto se filtraron las muestras y se enrasaron a 25 mL. El residuo sólido de la extracción anterior se secó y se sometió a digestión con una mezcla de ácido nítrico/ácido clorhídrico 3:1, por cuatro horas a 80 °C. Igual que en el caso anterior las muestras de filtraron y enrasaron a 25 mL. El contenido de Fe, Pb, Cd y Ni fue determinado por espectrometría absorción atómica, usando un equipo Perkin Elmer Analyst100, bajo las condiciones que se muestran en la tabla 1.

Por otra parte, fracción orgánica extraíble (FOE) se obtuvo por medio de la extracción Soxhlet de 5,0000 g de muestra con 150 mL de diclorometano, durante seis horas. Una vez transcurrido el tiempo, el extracto se sometió a destilación simple para separar el solvente y

obtener la cantidad de FOE por diferencia de masas (gravimetría).

Tabla 1. Condiciones estándar de absorción atómica de los metales evaluados.

Metal	Longitud de onda (nm)	Rango lineal (mg/L)	Solución chequeo (mg/L)
Fe	248,3	6,0	6,0
Pb	283,3	20,0	20,0
Cd	248,3	6,0	6,0
Ni	232,0	2,0	7,0

3. Resultados y discusiones

El valor mínimo, el valor máximo y el promedio para

cada uno de los metales analizados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Intervalos de concentración para las fracción biodisponible y residual de los metales pesados; y la fracción orgánica extraíble

Metal	Fracción biodisponible (mg/Kg)			Fracción residual (mg/Kg)		
	mínimo	máximo	promedio	mínimo	máximo	promedio
Fe	7,65	32,16	18,14	9927	22.101	15.564
Pb	1,48	45,17	24,40	95,16	457,18	218,84
Cd	0,52	4,78	2,17	0,76	2,23	1,31
Ni	1,34	8,10	3,66	6,42	16,24	11,80
FOE	0,005	0,080	0,05			

En la mayoría de los casos, a excepción del cadmio, se evidencia que la fracción biodisponible, aunque está presente, es menor que la fracción residual. Esto indica que la mayor parte polvo analizado en esta fracción granulométrica es de origen natural (erosión de la litología circundante y resuspensión del suelo) que se deposita en las estaciones de servicio por la influencia del viento y el transporte asistido por los vehículos automotores. Este hecho es más evidente para el Fe, donde prácticamente todo es de origen natural.

La figura 2 se construyó con los valores promedio del contenido de los metales pesados para visualizar la tendencia señalada anteriormente para Cd, Ni y Pb, donde la fracción biodisponible representa 23,67% del contenido total para Ni y un 10,03% para Pb. Asimismo, se evidencia que el Cd en la fracción biodisponible corresponde al 62,46%, indicando un importante aporte antrópico, que puede vincularse con esta actividad.

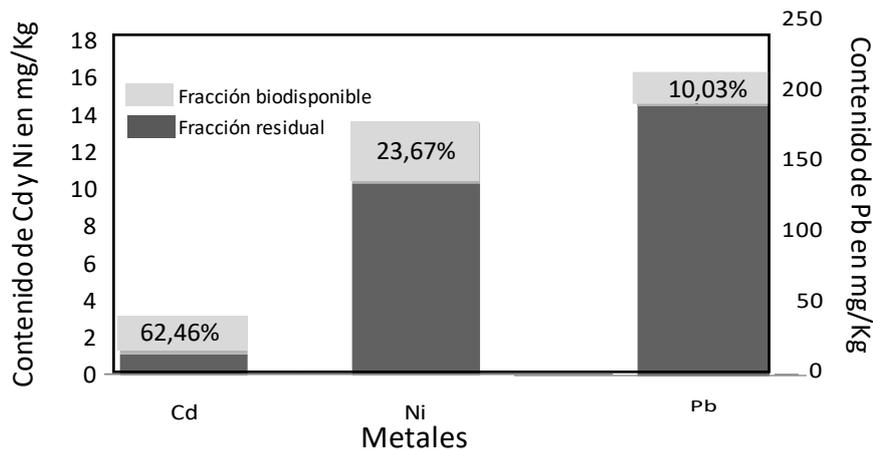


Figura 2. Contenido de para Cd, Ni y Pb en mg/L para las fracciones biodisponible y residual asociado con las partículas sedimentables recolectadas en tres estaciones de servicio en Cumaná.

El orden de concentración para los metales en la fracción biodisponible fue el siguiente: Pb > Fe > Ni > Cd, lo que puede ser consecuencia de la sinergia de las actividades desarrolladas y/o fuentes antrópicas que aportan estos metales al ambiente. Sin embargo, al considerar el peso porcentual del aporte antrópico (asociado con la fracción biodisponible), en el contenido total del metal se tiene el siguiente orden: Cd > Ni > Pb > Fe. La consideración de este hecho puede ser útil a la hora de diseñar planes de monitoreo ambiental de este tipo de fuentes puntuales o en toda la ciudad, así como en la formulación de planes de medidas de control de emisiones.

Por otra parte, se consideró la posible influencia de la localidad muestreada (E/S), el punto de muestreo y la

semana de muestreo sobre la concentración de los metales pesados analizados. Para ello, se realizaron pruebas estadísticas que consistieron en la aplicación de la prueba de Kruskal-Wallis y su representación gráfica (gráficos de caja y bigote). Los resultados indicaron que las medianas de concentración de Fe biodisponible (P= 0,0023) y Pb residual (P=0,02) mostraron diferencias significativas en función de las estaciones de servicio, lo que implica posibles diferencias espaciales en las condiciones de emisión y acumulación de estas especies. El resto de los atributos químicos analizados (Cd y Ni) presentaron homogeneidad en las medianas (P>0,05) (figura 3).

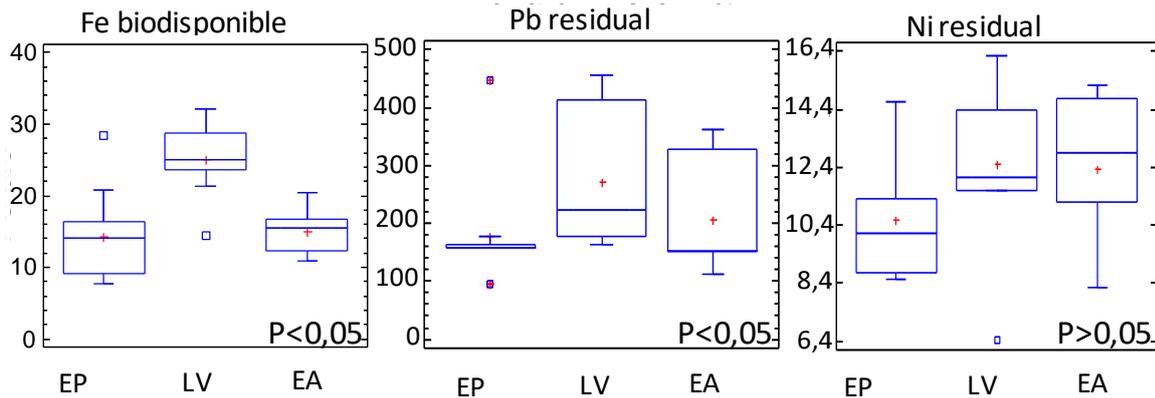


Figura 3. Gráficos de caja y bigote, correspondientes al contenido de Fe biodisponible y Pb residual donde se observó diferencias significativas en las medianas poblacionales ($P < 0,05$) y para el contenido de Ni residual como ejemplo del resto de los metales donde no existieron diferencias estadísticas significativas ($P > 0,05$), donde EP= E/S El Peñón; LV= E/S La Ventaja y EA= E/S El Águila.

Al considerar el lugar de la toma de las muestras, las mismas variables mostraron diferencias significativas, lo que implica que el Pb y el Fe ven favorecida su acumulación en algunos puntos de las estaciones de servicio, específicamente en el surtidor, donde en líneas generales se observaron los mayores valores promedio de metales pesados. Por ende, al realizar estudios de acumulación de metales asociados a este tipo de fuentes puntuales de emisión se sugiere este como el sitio de muestreo. Con respecto a las semanas de muestreo no hubo diferencias significativas en las medianas lo que permite inferir que la acumulación de estos metales es independiente del tiempo, al menos en la escala considerada.

En cuanto a la fracción orgánica el valor mínimo resultó 0,005 mg/Kg, el máximo 0,080 mg/Kg y el promedio 0,05 mg/Kg. La FOE presentó diferencias significativas en las medianas en función de la estación de servicio y el lugar de la toma, mas no así en función de la semana de muestreo (figura 4). Similarmente a los metales pesados, el espacio donde se colocan los vehículos para cargar gasolina (denominado surtidor en este trabajo) es el sector de la estación de servicio donde se acumuló mayor cantidad de FOE. Por ende, esto reafirma que esta área es la que debe considerarse como foco de emisión de estos contaminantes, además de evidenciarse la posible afectación sobre la salud de los trabajadores u operarios por los altos periodos de exposición.

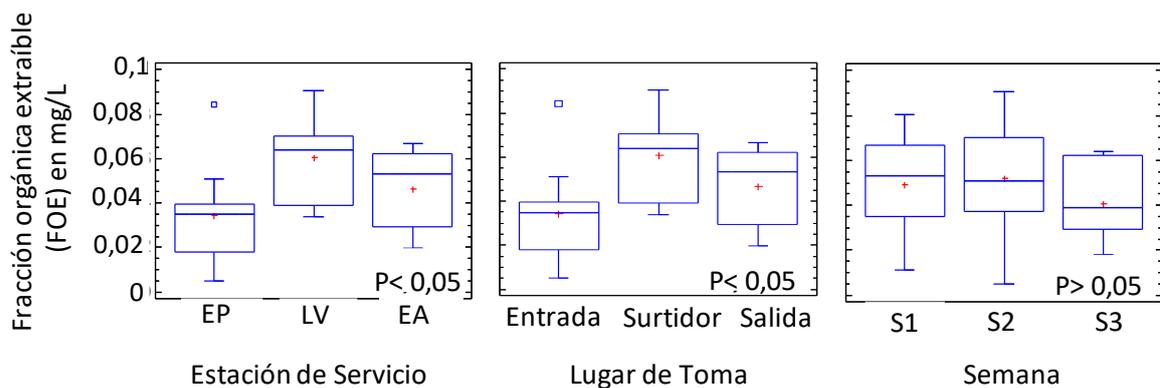


Figura 4. Gráficos de caja y bigote de la fracción orgánica extraíble en función de la estación de servicio, el lugar de la toma y la semana de muestreo.

4. Conclusiones

Existió variación espacial en la acumulación de Fe(bio), Pb(res) y FOE en función de la estación de servicio y el lugar de toma de la muestra, lo que implica que las características de la fuente de emisión y su ubicación condicionan la acumulación de estas especies químicas. Por el contrario, la semana de muestreo (tiempo) no influyó significativamente en el contenido de los

atributos químicos considerados durante el estudio. Adicionalmente, los resultados de esta investigación permiten sugerir para estudios orientados en esta área, la zona del surtidor como lugar idóneo para la toma de muestras de material particulado sedimentado.

5. Referencias bibliográficas

- Amhed F. y H. Ishiga. 2006. Trace metal concentrations in street dust of Dhaka city, Bangladesh. *Atmospheric Environment*. 40, 3835-3844
- Cizmecioğlu S. y A. Muezzinoglu. 2008. Solubility of deposited airborne heavy metals. *Atmospheric Research*. 89, 396-404.
- Covarrubias S. y Peña J. 2017. Contaminación ambiental por metales pesados en México: problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 33, 7-21.
- Danneker W. B. Shroder, y H. Stechman. 1990. Organic and inorganic substances in highway tunnel exhaust air. *The Science and the total environment*, 93, 293-300.
- Fernández R., F. Galarraga, Z. Benzo y J. Salas. 2000. Determinación de compuestos orgánicos (saturados y poliaromáticos) y organosulfurados en partículas depositadas en túneles del área metropolitana de Caracas, Venezuela. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química*. 23, Nº4. 3-6.
- Fonfría R. y J. Ribas. 1989. *Ingeniería Ambiental Contaminación y Tratamientos*. Marcombo Boixareu Editores. España, 145 p.
- Fuentes N. 1977. Concentración de algunos metales pesados en el polvo atmosférico precipitado en dos zonas de la ciudad de Cumaná. Tesis de Grado. Universidad de Oriente.
- García R. 2007. Determinación de metales pesados en precipitación pluvial de una zona urbana (ciudad de México) y de una zona rural (Rancho Viejo, Edo. México). (Tesis de Maestría). Universidad Nacional Autónoma de México. México D. F.
- Han Y., J. Cao, E. Posmentier, K. Fung, H. Tian, Z. An. 2008. Particulated-associated potentially harmful elements in urban road dust in Xi'an, China. *Applied Geochemistry*, 23. 835-845.
- Kim K-H. 2007. Airborne lead concentration level on Korean peninsula between 1991 and 2004. *Atmospheric Environment*. 41, 809-824.
- Lossada M. 1996. Caracterización química de las partículas atmosféricas sedimentables de la ciudad de Cumaná empleando métodos espectroscópicos. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química. UCV, Caracas, 107p.
- Machado A., N. García, C. García, L. Acosta, A. Córdova, M. Linares, D. Giraldoth y H. Velásquez. 2008. Contaminación por metales (Pb, Zn, Ni y Cr) en aire, sedimentos viales y suelo en una zona de alto tráfico vehicular. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 24 (4), 171-182.
- Pacheco M. y E. Sanhueza. 2004. Compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la Gran Sabana. III: distribución de tamaño de aerosoles de formiato, acetato, piruvato y oxalato. *Interciencia*. 29(10), 583-589.
- Pemex 1998. El diesel. En Pemex. Disponible en: <http://www.ref.pemex.com/octanaje/24DIESEL.htm>
- Prasad K. Estudio sobre la contaminación del medio ambiente de Cumaná, (estado Sucre) por mercurio, plomo y otros metales pesados. Trabajo de Ascenso a la categoría de Asociado, Universidad de Oriente.
- Salma I., R. Ocskay, N. Raes y W. Maenhaut. 2005. Fine structure of mass size distributions in an urban environment. *Atmospheric Environmet.*, 39. 5363-5374.
- Salvador P., B. Artímaño, X. Querol, A. Alastuey y M. Costoya. 2007. Characterisation of local and external contributions of atmospheric particulate matter at a background coastal site. *Atmospheric Environment*, 41. 1-17.
- Sanhueza E. y A. Rondón. 1988. "Particle-Size Distribution of inorganic water soluble ions in the Venezuelan Savannah atmosphere during burning and nonburning periods". *J. Atmosferic Chem.* 7.369-388.
- Santana R. y A. Anselmi. 2001. Concentraciones de partículas totales suspendidas en el Valle de Caracas, 1992-2000. *Memorias del V Congreso Venezolano de Química*. Maracaibo, 454-455.
- Tasdemira Y., C. Kural, S. Cindoruk y N. Vardar. 2006. Assessment of trace element concentrations and their estimated dry deposition fluxes in an urban atmosphere. *Atmospheric Research*, 81, 17-35.
- Wickramasinghe A., D. Karunaratne y R. Sivakanesan. 2011. PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons: Concentrations, source characterization and estimating their risk in urban, suburban and rural areas in Kandy, Sri Lanka. *Atmospheric Environment*. 45, 2642-2650.
- Wilson J., S. Kingham, J. Pearce y A. Sturman. 2005. A review of intraurban variations in particulate air pollution: Implications for epidemiological research. *Atmospheric Environmet.*, 39. 6444-6462.
- Zarate, M. A. G., García, M. E. A., Heuser, L. W. D., Canela, M. V., & Núñez, M. Q. (2015). Mapa cualitativo para el análisis de riesgo por BTEX por proximidad con gasolineras en la ciudad de Ensenada, Baja California, México. *Revista de Salud Ambiental*, 15(1), 4-12.