

MARCADORES RELACIONADOS A LAS EMISIONES DE LA INDUSTRIA CERÁMICA

Markers related to emissions from the ceramics industry

María Liliana SÁNCHEZ CHACÓN¹, Jorge Luis RAMOS OCHOA¹
y Lizardo VISITACIÓN FIGUEROA^{2*}

¹ Ecología y Tecnología Ambiental, Av. Petit Thouars 4957-501, Lima, Perú.

² Centro de Investigación en Química, Toxicología y Biotecnología Ambiental, Universidad Nacional Agraria La Molina, Av. la Molina s/n, Lima, Perú.

*Autor de correspondencia: lvisitacion@lamolina.edu.pe

(Recibido: julio de 2021; aceptado: agosto de 2022)

Palabras clave: partículas atmosféricas, metales, flúor, minerales arcillosos, plagioclasas.

RESUMEN

La industria cerámica genera emisiones que contienen flúor, partículas atmosféricas, compuestos orgánicos y residuos de materia prima que se precipitan al suelo. El objetivo de esta investigación fue identificar los parámetros de calidad de aire y suelo que sirvan como marcadores de las emisiones. Para ello se evaluaron los parámetros de velocidad y dirección del viento; la presencia de partículas atmosféricas PM₁₀ y PM_{2.5}; el contenido de flúor en PM_{2.5} y metales en PM₁₀ como parámetros de calidad de aire; el contenido de aniones, metales y análisis mineralógico como indicadores de calidad de suelo. Se determinó que la concentración de flúor en PM_{2.5} se encuentra entre < 5 y 279 mg/m³, lo que puede ocasionar daños a la vegetación; se estableció que la relación PM_{2.5}/PM₁₀ alcanzó valores de 62.2 a 95.8 %, medición que indica la presencia de partículas atmosféricas debida a los procesos de cocción, y que la concentración de Na en PM₁₀ alcanzó valores de 32.80 a 50.31 mg/m³ provenientes de las plagioclasas. Se puede agregar que la concentración de metales y aniones, así como el porcentaje de plagioclasas en suelo, fueron superiores en la zona de mayor influencia. Se concluye que la presencia de flúor en PM_{2.5} y Na en PM₁₀, así como la relación PM_{2.5}/PM₁₀ en el aire son marcadores de las emisiones del proceso de cocción, y que el incremento de la concentración de metales y aniones, y el porcentaje de plagioclasas en suelo son marcadores del depósito de partículas atmosféricas o residuos de materias primas.

Key words: particulate matter, fluorine, metals, clay minerals, plagioclase.

ABSTRACT

The ceramic industry generates atmospheric emissions containing fluorine, particulate matter, organic compounds, and raw material residues deposited on the ground. This research aimed to identify air and soil quality parameters that can be used as emissions tracers. Parameters such as wind speed and direction; air quality parameters such as particulate material PM₁₀ and PM_{2.5}, fluorine content in PM_{2.5} and metals in PM₁₀; soil quality parameters such as the content of anions and metals, and mineralogical contents, were analyzed. The results showed that the concentration of fluorine in PM_{2.5} in the air

of the urban area is between < 5 and $279 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which could cause damage to vegetation; the $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ ratio reaches values between 62.2 and 95.8 %, indicating that the presence of particulate matter is due to firing processes; the sodium concentration in PM_{10} reaches values between 32.80 and $50.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ coming from the plagioclases. The concentration of metal and anions, and the percentage of plagioclase in the soil were higher in the most influence area. It was concluded that the parameters fluorine in $\text{PM}_{2.5}$, sodium in PM_{10} , and $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ ratio in the air are emissions tracers from the firing processes. Furthermore, the increase in the concentration of metals, anions, and the percentage of plagioclase in the soil are tracers of deposition of particulate matter or raw materials residues.

INTRODUCCIÓN

La producción de cerámicos a nivel internacional tiene como principales exponentes a empresas de China, España y México, entre otras. En el caso del Perú, esta industria ha presentado un gran desarrollo, constituyéndose como un mercado importante que en 2018 registró exportaciones que generaron ganancias por 126 millones de dólares, siendo las placas y baldosas los productos más ponderados por el mercado estadounidense (Chávez 2019).

Los principales contaminantes de las emisiones atmosféricas de la industria cerámica son las partículas atmosféricas (PM, por su sigla en inglés), los fluoruros y los compuestos orgánicos volátiles (Timellini et al. 2016). Las PM se generan, principalmente, en el momento en que se produce el acondicionamiento de la materia prima (proceso de chancado) y en el posterior proceso de cocción (*firing*). En ambos casos se ha conseguido identificar que las partículas de las emisiones realizadas contienen trazas de elementos metálicos (Barros et al. 2007), es decir, que el chancado de minerales arcillosos tipo filosilicatos y minerales no arcillosos, como las plagioclasas y feldespatos potásicos (Collo et al. 2005), generan emisiones fugitivas de partículas que contienen elementos metálicos tales como el sodio de las plagioclasas o el potasio de los feldespatos.

El estudio realizado por Liu et al. (2016) identificó la existencia de metales en las partículas atmosféricas, determinándose que las mayores concentraciones de sodio provienen de procesos de combustión como la cocción, en tanto que la presencia de calcio procede de partículas del suelo en suspensión, y que el hallazgo de potasio es consecuencia de las emisiones vehiculares. Vicente et al. (2014) determinaron que, en un conglomerado industrial de cerámica, las partículas atmosféricas presentaban concentraciones de metales tóxicos como el cadmio ($0.01\text{-}8.00 \text{ ng}/\text{m}^3$), el níquel (0.01-

$19.90 \text{ ng}/\text{m}^3$) y el plomo ($0.01\text{-}0.47 \text{ ng}/\text{m}^3$), y que generalmente no superaban los valores límites recomendados por la legislación de la Unión Europea para la protección de la salud humana y los ecosistemas.

Como consecuencia de lo anteriormente expuesto, el depósito de partículas atmosféricas incrementa de manera significativa la concentración de metales en el suelo (Bonvicini et al. 2006, González et al. 2006). A su vez, estudios realizados en agrupaciones de industrias dedicadas a la producción de cerámica en España han revelado concentraciones significativas de metales en suelo como manganeso ($343\text{-}472 \text{ mg}/\text{kg}$), plomo ($27\text{-}1292 \text{ mg}/\text{kg}$) y zinc ($25\text{-}260 \text{ mg}/\text{kg}$), entre otros (Pallares et al. 2011, Vicente et al. 2014).

Porcentajes de partículas atmosféricas $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ superiores a 70 % han sido identificados en ambientes que se encuentran bajo la influencia de emisiones provenientes de procesos de combustión (Pathak et al. 2013, Duan et al. 2015), mientras que los valores inferiores a dicho porcentaje se relacionan con partículas en suspensión del suelo. Adicionalmente, el estudio realizado por Alastuey et al. (2000) determinó que las partículas atmosféricas $\text{PM}_{2.5}$ presentan una mayor composición de sodio asociada a emisiones de la industria cerámica.

Por otra parte, la existencia de fluoruros en las emisiones se vincula con la presencia de impurezas en las arcillas que son utilizadas para la elaboración de cerámicos, ya que el flúor reemplaza ocasionalmente a los OH en esa composición (Barros et al. 2007). De esta forma, el contenido de flúor en los minerales utilizados en el proceso mencionado alcanza valores de 0.0002 % en el cuarzo y hasta 2 % en las micas (Bonvicini et al. 2006). En la cocción a temperaturas mayores a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (Bonvicini et al. 2006) se liberan los fluoruros como HF, cloruros, sulfuros y gases de combustión, entre otras sustancias contaminantes (Timellini et al. 2016).

Investigaciones realizadas en zonas de industria pesada de cerámica en España registraron valores de emisión de flúor menores a $78\,750\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, número que responde a la temperatura de cocción (González et al. 2006). Estudios de calidad de aire en zonas urbanas cercanas a áreas industriales de Reino Unido y Estados Unidos revelaron concentraciones entre $0.1\text{-}11\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ de flúor (Thompson et al. 1971, Coleman et al. 2005, Walna et al. 2013), mientras que en zonas industriales de Europa del Este se encontraron concentraciones de hasta $139\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Treshow 1971).

Además, se ha comprobado que las emisiones industriales con la presencia de fluoruros producen importantes efectos biológicos, en especial sobre la vegetación, que manifiesta, en consecuencia, patologías o deficiencias como clorosis y necrosis en plantas de hoja ancha, así como quemaduras en las puntas de las coníferas (Treshow 1971). En concentraciones 1000 veces menores a las que causan efectos detectables en la salud humana, presenta diversos efectos metabólicos que pueden dañar a las plantaciones. Así, cuando el tiempo de exposición es suficientemente prolongado, las concentraciones mínimas producen lesiones visibles a concentraciones de $0.3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$.

El fluoruro penetra en el tejido vegetal dañando su metabolismo (Walna et al. 2013). Afecta su fisiología a nivel de tejidos cercanos a los estomas y genera daño a nivel celular (Villalobos-Escobedo 2019). En relación con estos datos, se puede mencionar que el valor guía de calidad de aire fijado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para el flúor debe ser menor a $1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO 2006). El contenido de flúor en el suelo puede alcanzar valores de 150 a 400 mg/kg, y en suelos arcillosos puede superar concentraciones de hasta 1000 mg/kg (Bhat et al. 2015). El objetivo de esta investigación fue identificar indicadores de los parámetros de calidad de aire y suelo que puedan utilizarse como marcadores químicos de las emisiones de la industria de cerámica en una zona urbana de la costa peruana.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

El presente estudio se realizó en una zona urbana aledaña a la zona industrial ubicada en la costa peruana al sur de la ciudad de Lima. El lugar de estudio presenta un clima húmedo con temperatura promedio de $15.8\ ^\circ\text{C}$ y vientos que se desplazan desde el suroeste con una velocidad promedio de 2 m/s. La superficie analizada está rodeada por diferentes

tipos de industrias (con una distancia menor a 500 m) conformadas por almacenes (tubos y perfiles metálicos, vehículos, insumos industriales, insumos alimentarios, entre otros), operadores logísticos, servicios automotrices y fábricas de producción (plásticos, adhesivos y selladores, envolturas, concreto, alimento balanceado, jaulas, chocolates, por mencionar algunos) que no evidencian emisiones de flúor. A estas industrias se les suman dos del sector cerámico que generan emisiones que pueden contener flúor y partículas atmosféricas contaminantes. Los mismos establecimientos también presentan tránsito pesado de vehículos y líneas eléctricas de alta tensión.

Monitoreo de calidad de aire y meteorología

El monitoreo de calidad de aire se llevó a cabo en septiembre de 2020 en seis estaciones de monitoreo: A1 (a barlovento), A2, A3, A4, A5 y A6 (a sotavento), como se observa en la **figura 1**. Las muestras fueron tomadas durante un periodo de 24 h en tres días diferentes. El registro de PM_{10} se realizó con muestreadores de alto volumen Thermo Scientific modelo SA/G 1200 con cabezal para PM_{10} y flujo de $1.13\ \text{m}^3/\text{min}$ siguiendo el método EPA 40 CFR Apéndice J de la parte 50 CFR (CFR 1971a). La determinación de $\text{PM}_{2.5}$ se efectuó con muestreadores de bajo volumen BGI modelo PQ200 con flujo de trabajo de $0.0167\ \text{m}^3/\text{min}$ siguiendo el método EPA 40 CFR Apéndice L de la parte 50 (CFR 1971b). La identificación del contenido de metales en PM_{10} se realizó con una fracción de $2.56 \times 20.48\ \text{cm}$ cortada del filtro de $20.48 \times 25.60\ \text{cm}$ utilizado para la toma de muestra de PM_{10} . Los metales de la fracción cortada fueron extraídos utilizando 10 mL de ácido nítrico (5.55 %) y ácido clorhídrico (16.75 %), y procesados en un digestor por microondas Sineo modelo MDS-6G con una potencia de 486 W durante 23 min. Después de la digestión se completó el volumen a 20 mL y la determinación de metales se efectuó con un equipo ICP-óptico Thermo Scientific modelo 6500 Duo, empleando longitudes de onda libres de interferencia sugeridas por el método EPA Compendium IO-3.4 (USEPA 1999).

La comprobación de la presencia de aniones fluoruros, cloruros y sulfatos en las partículas atmosféricas $\text{PM}_{2.5}$ se realizó por medio de filtros manipulados para la toma de muestra de $\text{PM}_{2.5}$. Los aniones de las fracciones se extrajeron utilizando 25 mL de agua Milli-Q en viales introducidos en un baño ultrasónico marca ArgoLab modelo AU-65, durante 60 min. La concentración de aniones se verificó empleando un cromatógrafo iónico Thermo Scientific-DIONEX, equipado con columna Dionex IonPac AS18-Fast

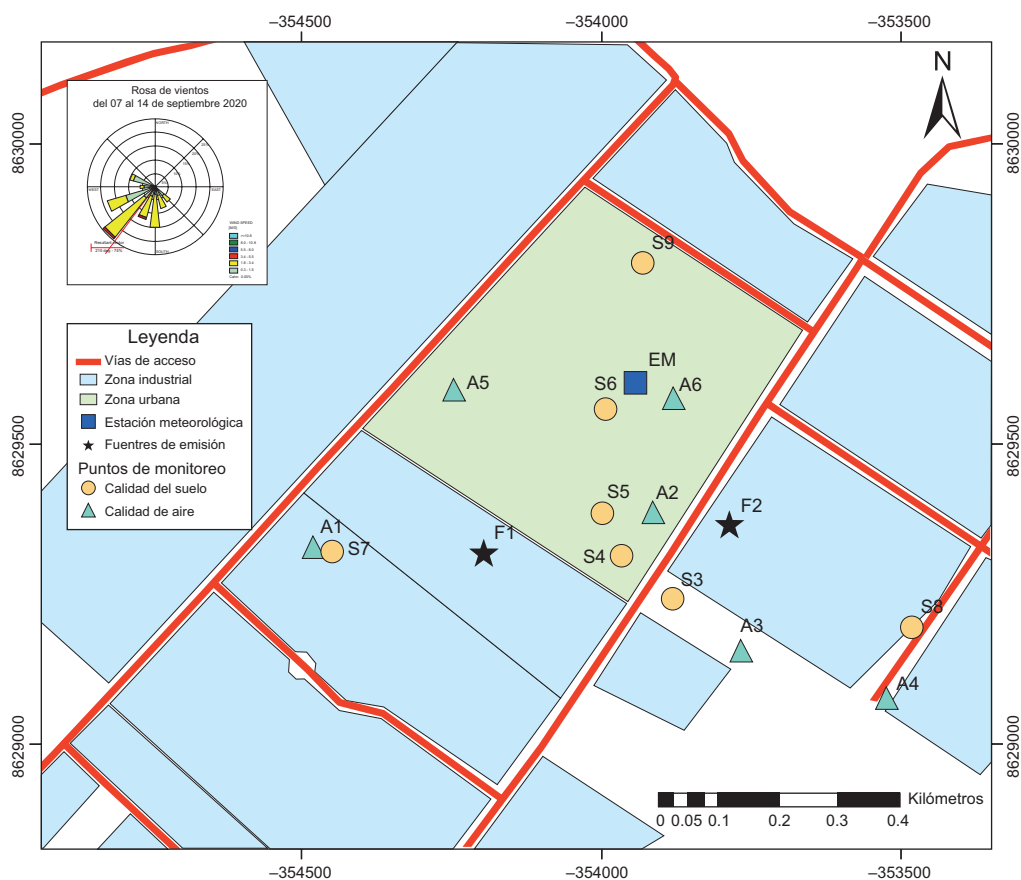


Fig. 1. Estaciones de monitoreo meteorológico (EM) en la zona de estudio. Calidad de aire: A1 (barlovento), A2, A3, A4, A5, A6 (sotavento); calidad de suelo: S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9; fuentes de emisión: F1 y F2.

Capillary, guardacolumna Dionex IonPac AG-18-Fast Capillary, supresor ACES300 Capillary, eluente de 30 mM KOH con flujo de 0.01 mL/min y software Chromeleon Chromatography, siguiendo el método UNE-EN 16913:2018 (UNE 2018).

Por otra parte, los indicadores meteorológicos se registraron en la estación de monitoreo (EM) empleando una estación meteorológica portátil Davis Instruments modelo Vantage Pro2/6152C, equipada con termohigrómetro, anemómetro, veleta y presión barométrica, que documentó los valores referentes a la dirección y velocidad del viento, así como la humedad relativa, temperatura y presión atmosférica, siguiendo el método ASTM D5741-96 (ASTM 2017).

Monitoreo de la calidad del suelo

El monitoreo de la calidad del suelo se llevó a cabo mediante la recolección de siete muestras superficiales de profundidad menor a 5 cm. Las muestras

S3, S4, S5 se extrajeron de la zona de mayor influencia, S6 se tomó del área de influencia media, S7 y S8 en un lugar de menor influencia, y S9 en una zona con influencia de fuentes industriales diferentes a la de producción de cerámica. La determinación analítica de flúor en suelo se identificó a partir de un extracto 1:10 de suelo en agua que se introdujo en un filtro de 0.45 μm , el registro de aniones se realizó con un cromatógrafo iónico Thermo Scientific-DIONEX siguiendo el método EPA 300.0:1993 (USEPA 1993). La presencia de metales en suelo se verificó mediante la digestión ácida de 1 g de suelo seco homogenizado en tamiz de 5 mesh, con una mezcla de 4 mL de ácido nítrico (1+1) y 10 mL de ácido clorhídrico (1+4) y un posterior calentamiento con reflujo a 95 °C por 30 min. A continuación se finalizó la determinación analítica con un ICP-óptico Thermo Scientific modelo 6500 Duo, empleando longitudes de onda libres de interferencia sugeridas por el método 200.7 Rev 4.4. EMMC (USEPA 1994).

El análisis mineralógico de las muestras de suelo y de materia prima para la elaboración de cerámicos se realizó a partir de una muestra molida hasta malla 230 ASTM, con un equipo de análisis por difracción de rayos X PANalytical X-Pert Pro con 40 Kv, 30 mA y un ánodo de cobre (Cu). Los datos se tomaron en un rango de barrido (2θ) de 3° a 70° , siguiendo el método ASTM C1721-15 (ASTM 2015).

Análisis visual y por microscopía de barrido electrónico de vegetación

Se tomaron dos muestras de vegetación (hojas de *Schinus molle*), TV-02 y TV-04, de la zona de mayor y menor influencia, respectivamente. Las imágenes se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico modelo Q250 Analytical. Para el análisis, las muestras se limpiaron, secaron y cubrieron con una película de oro utilizando una aceleración de voltaje de 20 kV y magnificaciones de 1600 a 2400.

Análisis estadístico

Los resultados de las concentraciones de flúor en el aire se compararon con los registrados por las distintas estaciones de monitoreo utilizando la prueba de Duncan, que presenta un 90 % de efectividad para determinar si existen diferencias significativas. Los datos obtenidos de los diferentes monitoreos de metales y minerales en suelo fueron procesados por medio de un análisis de componentes principales para identificar las potenciales fuentes de contaminantes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Meteorología y calidad de aire

En la EM se registraron durante septiembre de 2020 valores promedio de velocidad del viento de 2 ± 0.1 m/s con dirección predominante del oeste-suroeste, humedad de 86.2 ± 1 %, presión barométrica

de 1008.7 ± 0.6 mbar y temperatura de 15.8 ± 0.2 °C, en consonancia con lo reportado por el Servicio Nacional de Meteorología e Hidrología (SENAMHI) para la ciudad de Lima (Sánchez-Ccoyllo et al. 2014).

En la estación A1, ubicada a barlovento con relación a la ubicación de los establecimientos de la industria cerámica de la zona analizada, se registraron valores de contenido de flúor por debajo del límite de detección del método de flúor en el aire ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Las estaciones A2-A6 situadas a sotavento de la zona de influencia de las actividades industriales presentaron concentraciones de flúor de < 5 a $279 \mu\text{g}/\text{m}^3$, tal como se observa en el **cuadro I**, con registros similares a lo reportado en estudios anteriores, de 50 - $139 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para zonas industriales (Treshow 1971). Se debe aclarar que estos valores son superiores a los establecidos por la OMS ($1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) para el cuidado y preservación de la vegetación (WHO 2006), y que la fuente principal del flúor en el aire son las emisiones de la industria cerámica, en especial las emanadas del proceso de cocción de material arcilloso a temperaturas mayores a 600 °C (Bonvicini et al. 2006).

La concentración de PM_{10} en la estación A1 a barlovento registró valores de 43.7 a $87.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mayores a los detectados en las estaciones de la zona de influencia A2-A6, cuyo rango fue de 24.1 a $71 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En cuanto a la presencia de $\text{PM}_{2.5}$, la estación A1 presentó concentraciones de 30.9 a $46.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, valores menores a los reportados para la estación A2 y semejantes a lo documentado en las estaciones A3-A6. Al analizar la relación $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ (31 - 46.7 %) se observó que en la estación A1 las partículas atmosféricas correspondían, principalmente, al material en suspensión del suelo, mientras que en las estaciones A2-A6 las muestras presentaban evidencia de los procesos de combustión al detectarse relaciones máximas de 62.2 a 95.8 % de $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ (Pathak et al. 2013, Duan et al. 2015).

CUADRO I. CONCENTRACIONES DE FLÚOR Y PM_{10} Y $\text{PM}_{2.5}$ EN EL AIRE.

| Estación de monitoreo | Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (24 h) | | | Relación $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ |
|-----------------------|--|------------------|-------------------|---|
| | Flúor | PM_{10} | $\text{PM}_{2.5}$ | |
| A1 (barlovento) | < 5.0 | 43.7-87.4 | 20.4-30.6 | 31.0-46.7 |
| A2 (sotavento) | < 5.0 -166.5 | 47.2-71.0 | 34.9-49.5 | 69.8-83.0 |
| A3 (sotavento) | 74.7-114.3 | 26.5-48.5 | 22.1-25.4 | 36.0-95.8 |
| A4 (sotavento) | 54.9-81.9 | 24.1-58.6 | 17.7-21.5 | 36.6-73.4 |
| A5 (sotavento) | < 5.0 -297.9 | 39.3-59.2 | 13.0-26.4 | 29.2-62.2 |
| A6 (sotavento) | 67.1-186.3 | 31.3-57.2 | 2.4-37.7 | 7.5-66.0 |

Nota: rango de tres muestras durante diferentes días medidas por triplicado.

La composición metálica en PM_{10} estaba compuesta por Al, B, Ca, Fe, K, Mg y Na, elementos característicos del material de suelo o polvo de material de construcción (Liu et al. 2016), como los que pueden derivarse de los procesos que realiza la industria cerámica. La estación A1 presentó mayor concentración de Al, B, Ca, Fe, K y Mg, pero menor concentración de Na en comparación con las estaciones A2-A6, como se puede observar en la **figura 2**. En la industria cerámica, uno de los principales insumos son los minerales arcillosos formados por filosilicatos que, a su vez, están acompañados de minerales no arcillosos como cuarzo, plagioclasas y feldspatos potásicos (Collo et al. 2005). Las plagioclasas ($NaAlSi_3O_8$ albita) son una fuente importante de Na en las emisiones de la industria de cerámica y, como se observa en las estaciones A2-A6, el contenido de Na en el PM_{10} es mayor en comparación con el encontrado en A1, hallazgo que se puede relacionar de forma directa con la presencia del elemento en las emisiones de la industria de cerámica.

Calidad de suelo

En las estaciones de suelo S7 y S8, ubicadas en zonas de menor exposición a las emanaciones de la industria cerámica, se constataron menores concentraciones promedio de aniones cloruros (728.7 ± 49.1 mg/kg), fluoruros (8 ± 0.6 mg/kg) y sulfatos (417.6 ± 149.3 mg/kg) en comparación con los resultados encontrados en las estaciones S3-S5, situadas dentro de la zona de mayor influencia, las cuales registraron valores de cloruros de 3221.4 ± 43.5 mg/kg, de fluoruros de 11.8 ± 2.9 mg/kg y de sulfatos de 1518.7 ± 796.4 mg/kg, resultado de los depósitos atmosféricos de emisiones de la industria cerámica (Bonvicini et al. 2006, González et al. 2006), tal como se observa en el **cuadro II**.

En las estaciones S3-S5, que se encontraban en el área de mayor exposición, se evidenció la presencia de metales como Ba (38 ± 13.6 mg/kg), K (1135.2 ± 294 mg/kg), Mg (4323.1 ± 483.3 mg/kg), Mn (227.4 ± 44.7), Na (4096.2 ± 1961.6 mg/kg), Pb (12.8 ± 3.9 mg/kg) y Zn (63.1 ± 17.5 mg/kg), cifras superiores a las obtenidas en las estaciones S7 y S8, ubicadas en la zona de menor influencia, que registraron los siguientes valores: Ba: 15.9 ± 1 mg/kg, K: 680.4 ± 58.3 mg/kg, Mg: 3532.5 ± 114.6 mg/kg, Mn: 169 ± 12 mg/kg, Na: 1108.4 ± 83.8 mg/kg, Pb: 6.6 ± 0.9 mg/kg y Zn: 32.7 ± 2.5 mg/kg. En la zona de influencia media, que recibía emisiones de fuentes industriales diferentes a las de la industria cerámica, se reportaron valores semejantes a los de la zona de menor exposición. Sin embargo, los datos obtenidos en la estación con influencia de otras fuentes, evidenciaron que el contenido de Na (5449.9 mg/kg) fue superior al de la zona de mayor influencia, como consecuencia del efecto aditivo de las emisiones de otras industrias, junto con las emanadas de la industria cerámica. Las concentraciones de metales en las zonas de mayor influencia también fueron menores a las reportadas en las agrupaciones industriales de la cerámica en España (Pallares et al. 2011, Vicente et al. 2014) para los metales Mn (343-472 mg/kg), Pb (27-1292 mg/kg) y Zn (25-260 mg/kg), diferencias que se explican por un tipo de suelo distinto y por el menor tiempo de actividad (inferior a los 10 años) de la industria cerámica en dicha zona. La concentración de Na en el sitio de mayor exposición fue 3.7 veces mayor a la encontrada en la zona de menor influencia, números similares a los encontrados para PM_{10} . Esto puede deberse a la presencia de plagioclasas como materia prima, lo cual aporta Na al suelo en las inmediaciones de la industria de cerámica (Collo

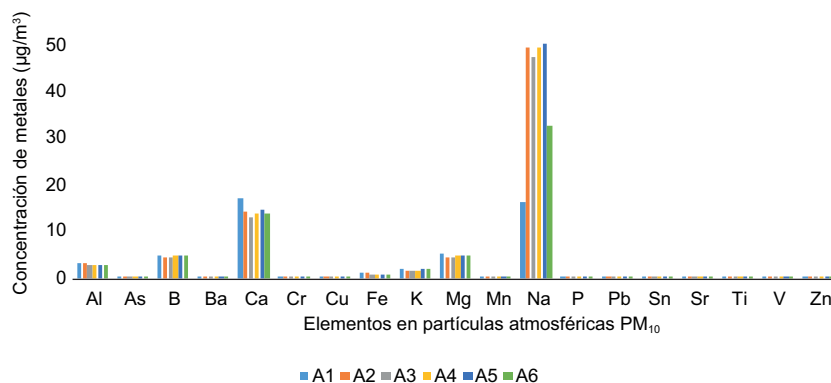


Fig. 2. Composición promedio de metales en PM_{10} ($\mu g/m^3$). Estaciones A1 (barlovento) y A2, A3, A4, A5, A6 (sotavento).

CUADRO II. COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE MUESTRAS DE SUELO.

| Parámetros | Concentración según zonas de influencia de la industria cerámica | | | |
|-----------------|--|---------------------|---------------------|--------------------------------|
| | Menor Influencia | Mayor influencia | Influencia media | Influencia de otras fuentes |
| | S7, S8 | S3, S4, S5 | S6 | S9 |
| Aniones (mg/kg) | | | | |
| Cloruros | 728.7 ± 49.1 | 3221.4 ± 43.5 | 644.4 | 8447.2 |
| Fluoruros | 7.9 ± 0.6 | 11.8 ± 2.9 | 13.6 | 5.6 |
| Sulfatos | 417.6 ± 149.3 | 1518.7 ± 796.4 | 229.2 | 382.8 |
| Metales (mg/kg) | | | | |
| Aluminio | 4200.3 ± 458.0 | 5663.1 ± 1087.1 | 4347.7 | 4717.7 |
| Arsénico | 5.6 ± 0.0 | 6.1 ± 0.5 | 5.3 | 6.5 |
| Bario | 15.9 ± 1.0 | 38.0 ± 13.6 | 16.4 | 17.9 |
| Calcio | 23897.2 ± 2397.1 | 21925.0 ± 3407.7 | 20849.0 | 26055.9 |
| Cadmio | 1.5 ± 0.1 | 1.9 ± 0.4 | 1.4 | 1.5 |
| Cobalto | 3.0 ± 0.5 | 5.2 ± 1.7 | 3.0 | 3.1 |
| Cromo | 5.8 ± 0.5 | 6.9 ± 1.2 | 5.1 | 6.0 |
| Cobre | 13.6 ± 6.6 | 20.4 ± 6.6 | 10.0 | 11.6 |
| Hierro | 9083.5 ± 821.2 | 10543.7 ± 1343.2 | 8762.9 | 9731.5 |
| Potasio | 680.4 ± 58.3 | 1135.2 ± 294.0 | 685.6 | 1496.2 |
| Magnesio | 3532.5 ± 114.6 | 4323.1 ± 483.3 | 3584.6 | 4719.0 |
| Manganeso | 169.0 ± 12.0 | 227.4 ± 44.7 | 161.4 | 173.7 |
| Sodio | 1108.4 ± 83.8 | 4096.2 ± 1961.6 | 598.5 | 5449.9 |
| Níquel | 2.3 ± 0.2 | 4.5 ± 1.9 | 2.3 | 2.5 |
| Plomo | 6.6 ± 0.9 | 12.8 ± 3.9 | 6.9 | 7.9 |
| Zinc | 32.7 ± 2.5 | 63.1 ± 17.5 | 28.5 | 36.1 |
| Minerales en % | | | | |
| Cuarzo | 50.5 ± 0.7 | 50.7 ± 2.1 | 57.0 | 50.0 |
| Feldespatos K | 13.5 ± 2.1 | 11.0 ± 1.0 | 8.0 | 13.0 |
| Plagioclasas | 25.5 ± 0.7 | 28.0 ± 3.5 | 29.0 | 25.0 |
| Arcillas | 4.5 ± 0.7 | 5.3 ± 1.2 | 4.0 | 5.0 |
| Carbonatos | 1.5 ± 0.7 | 1.3 ± 0.6 | 1.0 | 2.0 |
| Sulfatos Yeso | 2.0 ± 1.4 | 1.7 ± 1.2 | 1.0 | 3.0 |
| Anfiboles | 3.0 ± 0.0 | 2.0 ± 0.0 | 1.0 | 2.0 |

Nota: zona de menor influencia: dos muestras por triplicado; zona de mayor influencia: tres muestras por triplicado; influencia media y bajo otras fuentes: una muestra por triplicado.

et al. 2005), ya sea por depósito de las emisiones fabriles o por fugas emanadas de los camiones que transportan la materia prima.

El análisis mineralógico de la materia prima utilizada en la industria cerámica reveló la presencia de minerales de cuarzo (35-51 %), plagioclasas (25-51 %), feldespatos potásicos (5-7 %), arcillas (3-12 %), carbonatos (2 %), sulfatos (< 1-2 %) y anfíboles (2-3 %). Con relación a lo mencionado, en las estaciones de zonas de mayor influencia, los suelos presentaron mayor contenido de plagioclasas (28 ± 3.5) y arcillas (5.3 ± 1.2 %), en comparación con

la zona de menor influencia que evidenció valores menores de plagioclasas (25.5 ± 0.7 %) y arcillas (4.5 ± 0.7 %). Solamente se registró un ligero incremento de las plagioclasas en el suelo debido a la presencia de materias primas de la industria cerámica (hasta 51 % de plagioclasas) dispersas en el terreno analizado; asimismo, por una mayor concentración de Na en las emisiones de la industria de cerámica. Los contenidos de cuarzo, feldespatos K, carbonatos, sulfatos y anfíboles en la zona de mayor influencia fueron similares o menores en comparación con los de menor influencia.

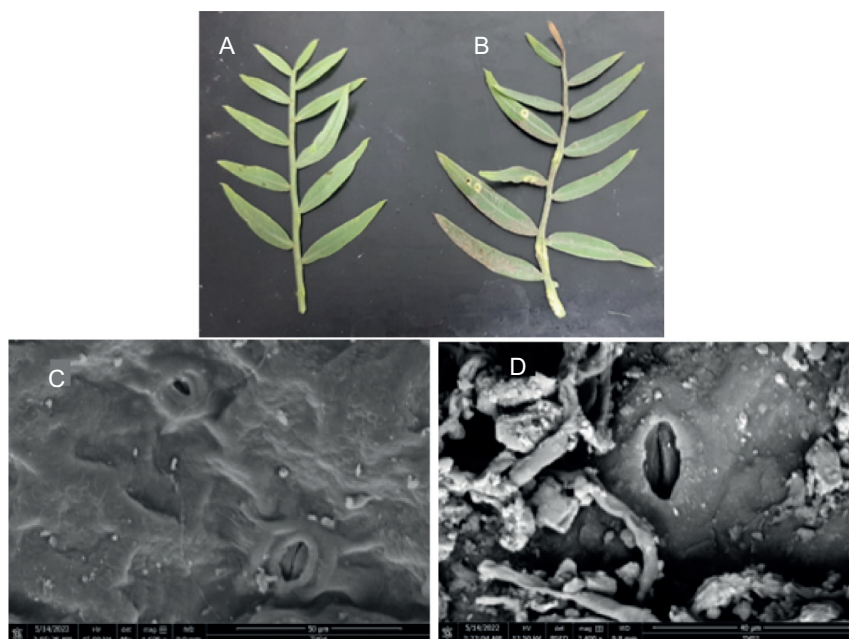


Fig. 3. Hojas de *Schinus molle* en (a) zona con menor influencia y (b) zona con mayor influencia. Microfotografías de barrido electrónico de hojas en (c) zonas de menor influencia y (d) zona mayor influencia.

Análisis visual y por microscopía de barrido electrónico de vegetación

En la zona con mayor exposición, las hojas de *Schinus molle* exhibieron síntomas visuales de clorosis a nivel de los bordes, como se observa en la **figura 3**. En el análisis por microscopía de barrido electrónico (SEM) las estomas presentan daños a nivel de la epidermis, de manera similar a lo reportado por Mesquita et al. (2016). Adicionalmente, en los tejidos cercanos a las estomas se observó proliferación de hifas en las hojas de la zona con mayor influencia a causa del crecimiento de hifas a partir de células adyacentes a células dañadas por la presencia de flúor (Villalobos-Escobedo 2019).

Análisis estadístico

La comparación de los resultados del contenido de flúor en el aire realizada con la prueba de Duncan (que, como se mencionó anteriormente, presenta un 90 % de efectividad) reveló una distribución anormal en la muestra. Este procedimiento permitió establecer diferencias significativas entre los resultados de la estación A1, de menor concentración por encontrarse a barlovento, y los datos obtenidos en las estaciones A2-A6, que se ubican a sotavento.

De esta forma, a partir del análisis de resultados de calidad de suelo y composición mineralógica de

todas las estaciones, se observó que la variabilidad puede explicarse mediante tres factores. El primer factor (F1) está relacionado con la presencia de arcillas en los suelos por influencia de los derrames de residuos de materias primas, evidenciándose en el hallazgo de metales diversos, como se observa en el **cuadro III**. El segundo factor (F2) revela la existencia de plagioclasas y su relación con el flúor, que se presentan de forma reducida al tener mayor contenido de yeso y carbonatos. El tercer factor (F3) correlaciona la concentración de cloruros con el estaño, por los depósitos atmosféricos de las emisiones de la industria cerámica en suelos de la zona de influencia.

CONCLUSIONES

A partir de los parámetros indicadores de calidad de aire se concluye que las concentraciones elevadas de flúor en $PM_{2.5}$, Na en PM_{10} , y valores mayores a 60 % en la relación $PM_{2.5}/PM_{10}$ son marcadores de las emisiones del proceso de cocción (*firing*) de la industria cerámica. En consecuencia, las altas concentraciones de flúor en $PM_{2.5}$ provenientes de las emisiones de la industria cerámica generan un gran impacto sobre la vegetación de la zona urbana.

CUADRO III. ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES DEL ANÁLISIS DE SUELOS.

| Parámetro | F1 | F2 | F3 |
|---------------|--------------|---------------|---------------|
| Cl | 0.448 | 0.243 | -0.771 |
| F | -0.161 | -0.841 | 0.333 |
| Al | 0.730 | -0.657 | -0.107 |
| As | 0.823 | 0.459 | -0.255 |
| Ba | 0.911 | -0.311 | 0.258 |
| Ca | 0.221 | 0.965 | -0.089 |
| Cd | 0.913 | -0.369 | 0.092 |
| Co | 0.911 | -0.286 | 0.285 |
| Cr | 0.949 | 0.014 | 0.165 |
| Cu | 0.744 | -0.551 | 0.075 |
| Fe | 0.787 | -0.547 | -0.172 |
| K | 0.764 | -0.086 | -0.564 |
| Li | 0.956 | -0.175 | 0.225 |
| Mg | 0.743 | -0.242 | -0.553 |
| Mn | 0.877 | -0.444 | 0.125 |
| Na | 0.898 | 0.238 | -0.281 |
| Ni | 0.916 | -0.041 | 0.366 |
| Pb | 0.805 | -0.009 | 0.308 |
| Sn | 0.180 | 0.032 | 0.761 |
| Sr | 0.454 | 0.805 | -0.127 |
| Ti | -0.185 | -0.709 | -0.545 |
| V | 0.849 | -0.372 | -0.281 |
| Zn | 0.926 | -0.279 | 0.204 |
| Cuarzo | -0.177 | 0.097 | 0.652 |
| Feldspatos K | -0.137 | 0.159 | -0.594 |
| Plagioclasas | -0.360 | -0.801 | -0.013 |
| Arcillas | 0.840 | -0.107 | -0.042 |
| Carbonatos | 0.457 | 0.806 | -0.087 |
| Sulfatos Yeso | 0.457 | 0.806 | -0.087 |
| % Acumulado | 44.985 | 68.600 | 83.44 |

F1, F2 y F3 son factores del análisis por componentes principales. Los valores en negritas presentan una buena correlación entre el factor y el parámetro medido.

Por otra parte, en los parámetros indicadores de la calidad de suelo, el incremento de la concentración de metales, aniones (como cloruro y flúor) y un mayor porcentaje de plagioclasas son marcadores del depósito de partículas atmosféricas o residuos dispersos de materia prima utilizadas en la industria cerámica.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Ecología y Tecnología Ambiental (ECOTEC) y al Centro de Investigación en Química, Toxicología y Biotecnología Ambiental (CIQTOBIA) por su apoyo logístico y asesoría en la investigación realizada.

REFERENCIAS

Alastuey A., Mantilla E., Querol X. y Rodríguez S. (2000). Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado en España: necesidades derivadas de la propuesta de la directiva del consejo relativa a partículas PM₁₀ y PM_{2.5} e implicaciones en la industria cerámica. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 39 (1), 135-148. <https://doi.org/10.3989/cyv.2000.v39.i1.882>

ASTM (2015). ASTM C1721-15. Standard guide for petrographic examination of dimension stone. American Society for Testing and Materials. Manual. Pensilvania, EUA, 5 pp. <https://doi.org/10.1520/C1721-15>

ASTM (2017). ASTM D5741-96 (2017). Standard practice for characterizing surface wind using a wind vane and rotating anemometer. American Society for Testing and Materials. Manual. Pensilvania, EUA, 5 pp. <https://doi.org/10.1520/D5741-96R17>

Barros M.C., Bello P., Roca E. y Casares J.J. (2007). Integrated pollution prevention and control for heavy ceramic industry in Galicia (NW Spain). *Journal of Hazardous Materials* 141 (3), 680-692. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.037>

Bhat N., Jain S., Asawa K., Tak M., Shinde K., Singh A., Gandhi N. y Gupta V.V. (2015). Assessment of fluoride concentration of soil and vegetables in vicinity of zinc smelter, Debari, Udaipur, Rajasthan. *Journal of Clinical and Diagnostic Research* 9 (10), ZC63-ZC66. <https://doi.org/10.7860/JCDR/2015/13902.6667>

Bonvicini G., Fregni A. y Palmonari C. (2006). Chapter 7: Fluorine compounds in gaseous emissions from industrial sources: The case of ceramic industries. *Advances in fluorine science* 1 (C), 225-249. [https://doi.org/10.1016/S1872-0358\(06\)01007-4](https://doi.org/10.1016/S1872-0358(06)01007-4)

Chávez M. (2019). Placas y baldosas impulsaron exportaciones de cerámicos. En el 2018 estos productos concentraron el 85 % del total de los envíos al exterior. La Cámara de Comercio Exterior [en línea]. https://apps.cameralima.org.pe/repositorioaps/0/0/par/r880_3/comercio exterior.pdf 25/08/2022

Coleman P., Mascarenhas R. y Rumsby P. (2005). A review of the toxicity and environmental behaviour of hydrogen fluoride in air. Environment Agency, Bristol, Reino Unido, 67 pp.

Collo G., Do Campo M. y Astini R.A. (2005). Caracterización mineralógica, microestructural e historia posdeposicional de la formación La Aguadita, Sistema de Famatina, La Rioja, Argentina. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 22 (3), 283-297.

CFR (1971a). Appendix J to part 50 – reference method for the determination of particulate matter as PM₁₀ in the atmosphere, subchapter C – air programs, chapter I – en-

- environmental protection agency. En: Title 40 – protection of environment. Electronic Code Federal Regulations (eCFR) system [en línea]. <https://www.ecfr.gov/current/title-40/chapter-I/subchapter-C/part-50/appendix-Appendix%20J%20to%20Part%2050> 24/08/2022
- CFR (1971b). Appendix L to part 50 – reference method for the determination of fine particulate matter as PM_{2.5} in the atmosphere, subchapter C – air programs, chapter I – environmental protection agency. En: Title 40 – protection of environment. Electronic Code Federal Regulations (eCFR) system [en línea]. <https://www.ecfr.gov/current/title-40/chapter-I/subchapter-C/part-50/appendix-Appendix%20L%20to%20Part%2050> 24/08/2022
- Duan J., Chen Y., Fang W. y Su Z. (2015). Characteristics and relationship of PM, PM₁₀, PM_{2.5} concentration in a polluted city in northern China. *Procedia Engineering* 102, 1150-1155. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.239>
- González I., Galán E. y Miras A. (2006). Fluorine, chlorine and sulphur emissions from the Andalusian ceramic industry (Spain)-Proposal for their reduction and estimation of threshold emission values. *Applied Clay Science* 32 (3-4), 153-171. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.07.005>
- Liu B., Song N., Dai Q., Mei R., Sui B., Bi X. y Feng Y. (2016). Chemical composition and source apportionment of ambient PM_{2.5} during the non-heating period in Taian, China. *Atmospheric Research* 170, 23-33. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.11.002>
- Mesquita G.L., Mattos D., Tanaka F.A.O., Cantarella H., Zambrosi F.C.B. y Machado E.C. (2016). Traits driving tolerance to atmospheric fluoride pollution in tree crops. *Water, Air, and Soil Pollution* 227 (11), 1-14. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3115-5>
- Pallares S., Jordan M.M., Soriano A., Vicente A.B., Pardo F. y Sanfeliu T. (2011). Monitoring of As, Cd and Ni in PM₁₀ and topsoils in a ceramic cluster. *Journal of Geochemical Exploration* 109 (1-3), 146-154. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.12.003>
- Pathak B., Bhuyan P.K., Biswas J. y Takemura T. (2013). Long term climatology of particulate matter and associated microphysical and optical properties over Dibrugarh, North-East India and inter-comparison with SPRINTARS simulations. *Atmospheric Environment* 69, 334-344. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.12.032>
- Sánchez-Ccoyllo O.R., Silva J.S., Ordoñez C.G., Canales J.C., Angulo J.L., Chávez J.E., Aliaga R.R., Vega F. y Bríos A.D. (2014). Evaluación de la calidad del aire en Lima metropolitana 2012. Servicio Nacional de Meteorología e Hidrología del Perú (SENAMHI), Lima, Perú, 53 pp.
- Thompson R.J., McMullen T.B. y Morgan G.B. (1971). Fluoride concentrations in the ambient air. *Journal of the Air Pollution Control Association* 21 (8), 484-487. <https://doi.org/10.1080/00022470.1971.10469558>
- Timellini G., Resca R. y Bignozzi M.C. (2016). Chapter 26 - ceramic industry air quality. emissions into the atmosphere from ceramic tile processes. En: *Comprehensive analytical chemistry* 73. (de la Guardia M. y Armenta S., Eds.). Elsevier, Boloña, Italia, pp. 707-729. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.04.005>
- Treshow M. (1971). Fluorides as Air Pollutants Affecting Plants. *Annual Review of Phytopathology* 9 (1), 21-44. <https://doi.org/10.1146/annurev.py.09.090171.000321>
- UNE (2018). UNE-EN 16913. Aire ambiente. Método normalizado para la medición de NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ en PM_{2.5} depositado en filtros. Asociación Española de Normalización. Una Norma Española (UNE), Madrid, España, 52 pp.
- USEPA (1993). EPA method 300.0. Determination of inorganic anions by Ion chromatography. United States Environmental Protection Agency. Manual. Cincinnati, EUA, 28 pp.
- USEPA (1994). EPA Method 200.7 Rev. 4.4 EMMC. Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. United States Environmental Protection Agency. Manual. Cincinnati, EUA, 59 pp.
- USEPA (1999). EPA/625/R-96/010a. Compendium method IO-3.4. Determination of metals in ambient particulate matter using inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy. Manual. United States Environmental Protection Agency. Cincinnati, EUA, 26 pp.
- Vicente A.B., Pardo F., Sanfeliu T., Casalta S. y Bech J. (2014). Assessment of PM₁₀ and heavy metal concentration in a ceramic cluster (NE Spain) and the influence on nearby soils. *Journal of Geochemical Exploration* 144 (PB), 320-327. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.12.015>
- Villalobos-Escobedo J.M. (2019). La regeneración de hifas de un hongo filamentoso depende de RNAs pequeños y de la activación del sistema inmune innato. Tesis de Doctorado. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Irapuato, Guanajuato, México, 127 pp.
- Walna B., Kurzyca I., Bednorz E. y Kolendowicz L. (2013). Fluoride pollution of atmospheric precipitation and its relationship with air circulation and weather patterns (Wielkopolski National Park, Poland). *Environmental Monitoring and Assessment* 185 (7), 5497-5514. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2962-9>
- WHO (2006). Air quality guidelines for Europe. 2a ed. World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, Dinamarca, 287 pp.