

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



CARACTERIZACIÓN DE ÁCIDOS HÚMICOS Y FÚLVICOS PRESENTES EN LOS
SEDIMENTOS DE FONDO DE LA CUENCA DEL RÍO TUY, VENEZUELA

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por el **Br. Raúl José
López Alcalde**, como requisito
para aprobar la asignatura
Proyecto Geoquímico II y optar
al título de Licenciado en
Geoquímica.

Caracas, octubre de 2013

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: caracterización de ácidos húmicos y fúlvicos presentes en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela, presentado por el Br. Raúl José López Alcalde, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por esta magna casa de estudio para optar al título de licenciado en Geoquímica.

Prof. Carlos Barrios
Tutor

Prof. Williams Meléndez
Tutor

Prof. Manuel Martínez
Jurado

Prof. Katya Reategui
Jurado

DEDICATORIA

A quienes considero una parte fundamental de mi vida, felicidad y sueños: mis amados padres, abuelos y hermanos, siempre conmigo y en mi corazón.

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a la Virgen, por guiarme en el camino que decidí escoger para alcanzar mis sueños y enseñarme que detrás de todos los problemas existe una solución.

A mi amada Alma Mater, Universidad Central de Venezuela, por abrirme sus puertas y darme la oportunidad de crecer como ser humano y profesional, permitiéndome comprender porque se le conoce como “la casa que vence las sombras”. Orgulloso siempre de ser ucevista.

A mis padres José y María, así como también a mis abuelos Dario y Elida, quienes me han apoyado tanto en las situaciones buenas y difíciles de mi vida, entregándome su amor incondicional. Sin duda son un ejemplo a seguir y son las personas a las que siempre amaré.

A mis hermanos Daniel y Mariangel, con quienes he disfrutado y compartido los momentos más gratos de mi vida. A pesar de los problemas o descontentos que tuviéramos en algunas ocasiones, nunca he dejado de quererlos y así será por el resto de mi vida.

A todos mis parientes en general, quienes en varias ocasiones me han brindado su apoyo y cariño. A pesar de la distancia están siempre en mis pensamientos.

A mis tutores William Meléndez y Carlos Barrios, quienes me han aconsejado, guiado y de no ser por ellos no hubiese podido realizar este trabajo, fruto del conocimiento y experiencia adquirida en mis estudios de pregrado. Ustedes son y serán siempre un símbolo de autoridad, respeto y ejemplo a seguir.

A todos los profesores que laboran en el Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT), quienes al aportarme su grano de arena me abrieron los ojos en cuanto a la importancia de lo que implica ser un geoquímico y de lo amplio e interesante que aún queda por descubrir de esta rama del conocimiento, especialmente a los profesores: Santiago Marrero,

Salvador Lo Mónaco, José Vicente Gutiérrez, Raiza Fernández, Grony Garban, Katya Reategui, Manuel Martínez, Karla Quintero, Liliana López y Armando Ramírez (a quién pido a Dios guarde en su gloria). Gracias por brindarme su apoyo, consejos, dedicación y paciencia.

A mis grandes amigos y compañeros tanto de trabajo de campo como de laboratorio: “Jesús (Jisús War), Yelis (Ramsiley) y Nino (Bruu)”. Ustedes hicieron de mi vida universitaria uno de los momentos más felices e inolvidables, ayudándome tanto física como emocionalmente durante esta etapa tan valiosa que me definirá por siempre. Los quiero mucho y deseo seguir siendo su amigo incondicional.

A mis amigas y amores del alma: “lucecita, Ori-san, Mariana, Joys, Dubra, Maracucha y Maria-rosina”. Ustedes me enseñaron con su amistad que cualquier persona al proponerse una meta con todo su esfuerzo, cariño y dedicación, la alcanzará sin ninguna duda.

A mis amigos con quienes he compartido mis ratos libres en la Asociación Geoquímica (AGQ): “Rosy, Luis y Anaís (Cuervo)”. Jamás me había reído y relajado tanto antes de conocerlos a ustedes. Definitivamente son únicos y sé muy bien que serán personas muy exitosas en la vida.

A mi familia adoptiva conformada por la Sra. Blanca, Sr Luis y Gaby, por brindarme su cariño y hospitalidad, así como también por considerarme su principal heredero. Los quiero mucho.

Al personal técnico que trabaja en el ICT, quienes me brindaron su tiempo y dedicación durante el desarrollo en este trabajo.

A todos aquellos que no nombre y que se cruzaron en mi camino para dejarme alguna enseñanza.

A TODOS MUCHAS GRACIAS

RESUMEN

En el presente trabajo se planteó como objetivo principal caracterizar las fracciones de ácidos húmicos (AH) y fúlvicos (AF) asociadas a los sedimentos de fondo en la cuenca del Río Tuy, con la finalidad de establecer diferencias o similitudes entre zonas contaminadas y no contaminadas dentro de la cuenca y determinar posibles cambios respecto a la información aportada por otros autores hace aproximadamente 20 años para el mismo sistema de estudio durante la época de sequía (Meléndez, 1987; García *et al.*, 1994).

La metodología empleada consistió en recolectar muestras de sedimentos menores a 120 mallas (menor a 0,125 mm) en cuatro puntos a lo largo del Río Tuy y cuatro puntos correspondientes a tres afluentes contaminados y uno no contaminado durante el mes de marzo de 2013, a partir de las cuales se extrajeron las fracciones de AH y AF por el método de extracción ácido-base. Asimismo, se llevó a cabo el análisis elemental de Ct, Corg, Cinorg, Nt y St en las muestras de sedimentos y el análisis elemental de C y N en las fracciones de AH y AF extraídas de los mismos. Adicionalmente, las fracciones de AH y AF fueron analizadas por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier acoplada con reflectancia total atenuada (IRFT-ATR). Seguidamente, las fracciones de AH y AF fueron analizadas mediante espectroscopía ultravioleta-visible (UV/Vis) a 465 y 665 nm, con el fin de obtener las relaciones de las absorbancias resultantes de esas longitudes de onda, denominadas como E_4/E_6 . Por otro lado, se empleó la técnica UV/Vis para el análisis de las concentraciones de carbono orgánico disuelto (COD) a 245 nm en las soluciones obtenidas durante el proceso de extracción ácido-base. Por último, se determinaron las concentraciones de acidez total, grupos COOH y OH fenólicos en las fracciones de AH y AF.

Los valores de concentración de las especies analizadas en los sedimentos recolectados en sitios no contaminados fueron los siguientes: 0,88%-0,90% de Ct, 0,47%-0,52% de Corg, 0,36%-0,43% de Cinorg, 0,09%-0,10% de Nt y 0,08%-0,11% de

St. En cuanto a sitios contaminados, se obtuvieron intervalos superiores de las especies antes mencionadas, indicativo de un posible aumento de la influencia antrópica por descargas de efluentes industriales, domésticos y agropecuarios a partir del crecimiento poblacional en los últimos 20 años dentro de la cuenca del Río Tuy, siendo estos intervalos de concentración los siguientes: 0,81%-3,11% de Ct, 0,48%-2,81% de Corg, 0,28%-1,91% de Cinorg, 0,09%-0,36% de Nt y 0,06%-0,43% de St.

Respecto a los rangos de C y N obtenidos para AH (38,6%-54,6% de C y 3,3%-4,9% de N) y AF (41,8%-48,7% de C y 2,9%-7,6% de N), no se pudieron establecer diferencias entre las fracciones húmicas procedentes de sitios contaminados y no contaminados, debido a que los mismos presentaron un comportamiento heterogéneo que dificultó poder hacer distinción entre ambos sistemas. En relación a los espectros de IRFT-ATR, estos no mostraron diferencias en cuanto al tipo de grupos funcionales presentes en AH y AF, pero sí mostraron variabilidad en cuanto a la intensidad de las señales, deduciéndose una mayor proporción de grupos funcionales asociados al material húmico procedente de sitios contaminados. En general, los grupos funcionales identificados en los espectros antes mencionados son: grupos C=O correspondientes a ácidos carboxílicos, amidas, quinonas, ésteres y éteres (estos dos últimos asociados con polisacáridos); grupos O-H relacionados con alcoholes y fenoles; grupos CH₃ y CH₂ alifáticos y grupos C-H para alquenos y estructuras aromáticas.

Por otro lado, las relaciones E₄/E₆ fueron superiores para todos los AF analizados respecto a AH, indicando un mayor grado de alifaticidad para AF, mientras que para AH estos valores sugieren un alto grado de humificación acompañado de una mayor aromaticidad. Finalmente, la variabilidad de los resultados obtenidos a partir del análisis de grupos funcionales no permitió diferenciar zonas contaminadas y no contaminadas, aunque se detectó un aumento de estos grupos respecto a los valores reportados por Meléndez (1987) para sitios contaminados, siendo esto otro indicio del aumento de la influencia antrópica.

3.2.2.1. Carbono total (Ct).....	46
3.2.2.2. Carbono orgánico (Corg).....	47
3.2.2.3. Carbono inorgánico (Cinorg).....	48
3.2.2.4. Nitrógeno total (Nt).....	49
3.2.2.5. Azufre total (St).....	51
3.2.3. Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier acoplada con reflectancia total atenuada (IRFT-ATR).....	52
3.2.4. Análisis por espectroscopía ultravioleta-visible (UV/Vis).....	56
3.2.5. Análisis de grupos funcionales.....	57
3.2.5.1. Acidez total.....	57
3.2.5.2. Grupos COOH (carboxílicos).....	58
3.2.5.3. Grupos OH (fenólicos).....	59
4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	60
4.1. Análisis elemental de Ct, Corg, Cinorg, Nt y St sobre el sedimento.....	60
4.2. Extracción de AH y AF.....	74
4.3. Análisis elemental de C y N en las fracciones de AH y AF.....	77
4.4. Análisis por espectroscopía IRFT-ATR.....	86
4.5. Análisis por espectroscopía UV/Vis.....	100
4.6. Análisis de grupos funcionales.....	104
5. CONCLUSIONES	108
6. RECOMENDACIONES	110
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
8. APÉNDICE	118

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Sistema fluvial idealizado.....	4
Figura 2. Ejemplos de sustancias no húmicas.....	8
Figura 3. Clasificación de las sustancias húmicas de acuerdo a algunas de sus propiedades.....	10
Figura 4. Ejemplos de unidades estructurales y modos de unión en ácidos fúlvicos (puente de hidrógeno se representa con líneas punteadas).....	14
Figura 5. Estructura molecular de un ácido fúlvico.....	14
Figura 6. Modelo estructural idealizado de ácidos húmicos.....	15
Figura 7. Modelo estructural propuesto de un ácido húmico.....	15
Figura 8. Modelo estructural de sustancia húmica propuesta por Straud <i>et al.</i> (2005).....	16
Figura 9. Representación esquemática de la teoría de la lignina para la formación de las sustancias húmicas.....	17
Figura 10. Representación esquemática de la teoría agregativa para la formación de las sustancias húmicas.....	18
Figura 11. Modelo zonal de interacciones organo-mineral.....	19
Figura 12. Unión de un ion metálico M^{+2} con moléculas de SH por (a) quelatación entre un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo (b) quelatación entre dos grupos carboxilo y (c) formación de complejos con un grupo carboxilo.....	20
Figura 13. Molécula de atrazina unida a SH por fuerzas electrostáticas.....	21
Figura 14. Molécula de carbaril unida a SH por puentes de hidrógeno.....	22
Figura 15. Molécula de 2,4-D unida a SH por puente iónico de elemento metálico..	22
Figura 16. Molécula de DDT unida a SH por interacciones hidrofóbicas.....	23
Figura 17. Reacción esquemática entre el 2,4-diclorofenol y un anillo de arilo presente en una molécula de SH.....	24
Figura 18. Cuenca del Río Tuy y sus principales afluentes.....	33
Figura 19. Esquema de extracción de SH a partir de sedimentos.....	43
Figura 20. Esquema de separación y purificación de AH.....	44
Figura 21. Esquema de separación y purificación de AF.....	45

Figura 22. Esquema para la determinación de Ct.....	47
Figura 23. Esquema para la determinación de Corg.....	48
Figura 24. Esquema de digestión de la muestra.....	49
Figura 25. Esquema de destilación de la muestra.....	50
Figura 26. Esquema para la determinación de St.....	52
Figura 27. Movimientos vibracionales de las moléculas.....	53
Figura 28. Sistema ATR de reflexión múltiple.....	54
Figura 29. Esquema para la obtención de un espectro IRFT-ATR.....	56
Figura 30. Esquema para la determinación de la acidez total.....	57
Figura 31. Esquema para la determinación de grupos COOH.....	58
Figura 32. Relación entre los valores de Corg y Ct presentes en los sedimentos....	65
Figura 33. Distribución de Corg en los sedimentos respecto a un valor de fondo....	67
Figura 34. Relación entre los valores de Corg y Nt presentes en los sedimentos....	68
Figura 35. Distribución de Nt en los sedimentos respecto a un valor de fondo.....	69
Figura 36. Relación entre los valores de Corg y St presentes en los sedimentos....	72
Figura 37. Distribución de Ct, Cinorg, Corg, Nt y St en los sedimentos recolectados en la cuenca del Río Tuy durante la época de sequía....	74
Figura 38. Gráficos de concentración de C para AH y AF.....	78
Figura 39. Gráficos de concentración de N para AH y AF.....	80
Figura 40. Relación entre los valores de C y N para los AH.....	82
Figura 41. Relación entre los valores de C y N para los AF.....	82
Figura 42. Espectros de IRFT-ATR de AH y AF para Hda. Buen Paso.....	89
Figura 43. Espectros de IRFT-ATR de AH y AF para Río Chuspita.....	90
Figura 44. Espectros de IRFT-ATR de AH y AF para Guayas.....	91
Figura 45. Espectros de IRFT-ATR de AH y AF para Cúa.....	94
Figura 46. Espectros de IRFT-ATR de AH y AF para Río Guaire.....	95
Figura 47. Espectros de IRFT-ATR de AH y AF para Río Caucagua.....	96
Figura 48. Espectros de IRFT-ATR de AH y AF para Boca de Paparo.....	97
Figura 49. Espectros de IRFT-ATR de AF obtenidos en este estudio y por Meléndez (1987) para Guayas.....	99
Figura 50. Espectros de IRFT-ATR de AF obtenidos en este estudio y por Meléndez (1987) para Cúa.....	99

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Rangos de composición elemental típicos de los AH y AF en suelos.....	11
Tabla 2. Abundancia estimada de grupos funcionales en AH y AF.....	11
Tabla 3. Grupos funcionales presentes en las SH.....	13
Tabla 4. Puntos de muestreo a lo largo del Río Tuy y en afluentes, así como su distancia con respecto al Pico Codazzi.....	40
Tabla 5. Reactivos utilizados para extraer SH de suelos y sedimentos.....	43
Tabla 6. Algunas de las bandas prominentes observadas en espectros IR de AH y AF.....	55
Tabla 7. Valores obtenidos del análisis elemental de Ct, Corg, Cinorg, Nt y St en los sedimentos recolectados en la cuenca del Río Tuy durante la época de sequía.....	61
Tabla 8. Valores de concentración promedio y desviación estándar de Ct, Corg, Nt y St reportados por otros autores y obtenidos en este estudio para sedimentos recolectados en zonas contaminadas y no contaminadas de la cuenca del Río Tuy durante la época de sequía.....	62
Tabla 9. Relaciones C/N obtenidas en este estudio y reportadas por otros autores para los sedimentos analizados.....	70
Tabla 10. Cantidades de AH y AF extraídas de los sedimentos recolectados en la cuenca del Río Tuy durante la época de sequía.....	76
Tabla 11. Valores obtenidos del análisis elemental de C y N en AH y AF extraídos de los sedimentos analizados.....	77
Tabla 12. Relaciones C/N obtenidas para las fracciones de AH y AF extraídas de los sedimentos analizados.....	83
Tabla 13. Valores de concentración promedio y desviación estándar de C y N reportados por otros autores y obtenidos en este estudio para AH y AF extraídos de sedimentos en zonas contaminadas y no contaminadas...	85
Tabla 14. Concentraciones de COD en las soluciones obtenidas durante el proceso de extracción de SH a partir de los sedimentos.....	100
Tabla 15. Valores obtenidos de las relaciones E_4/E_6 para AH y AF.....	102
Tabla 16. Relaciones E_4/E_6 promedio y desviación estándar reportados por otros autores y obtenidos en este estudio para AH y AF.....	104

Tabla 17. Concentraciones de los grupos funcionales determinados en los AH y AF extraídos de los sedimentos recolectados en la cuenca del Río Tuy, época de sequía.....	105
Tabla 18. Valores de concentración promedio y desviación estándar de grupos funcionales reportados por Meléndez (1987) y obtenidos en este estudio para AH y AF en zonas contaminadas y no contaminadas.....	107

1. INTRODUCCIÓN

Los ríos son sistemas dinámicos y complejos que forman parte del balance de agua en el ciclo hidrológico, los cuales consisten en flujos de agua que se desplazan a través de un canal por acción de la gravedad, en donde la velocidad del flujo dependerá del gradiente o pendiente del terreno, afectando de esta manera el volumen o carga de sedimentos que estos sistemas puedan transportar (Christiansen, 2009). Adicionalmente, el tamaño de un río es descrito por su descarga, definida como el volumen de agua que fluye en un punto determinado del mismo por unidad de tiempo, mientras que el área drenada por el río y todos sus tributarios (ríos secundarios) es conocida como cuenca hidrográfica o área de captación, limitada por una línea imaginaria denominada divisoria de aguas. La importancia de los ríos radica en que son una fuente importante de agua, la cual es vital para muchos sistemas naturales y seres vivos, además de que son un medio importante de transporte de sedimentos en los continentes (Zaimes y Emanuel, 2000).

Venezuela cuenta con una gran cantidad de ríos, 124 de los cuales poseen cuencas mayores de 1.000 km² (Rojas y Serrano, 2007). En relación a esto, la cuenca del Río Tuy, localizada en la región nor-central de Venezuela, abarca un área de 6.600 km² que cubre casi toda la superficie del estado Miranda, parte del estado Aragua y Distrito Capital (Ramírez, 1990; García *et al.*, 1994; Mogollón *et al.*, 1995).

En las zonas adyacentes a la cuenca del Río Tuy ha ocurrido un crecimiento poblacional en los últimos años, principalmente en el estado Miranda, observándose un aumento poblacional entre los años 1990 y 2011 de 235,4 a 336,5 hab/km² respectivamente, concentrándose principalmente en Caracas (Instituto Nacional de Estadística [INE], 2012). A partir de este crecimiento poblacional, incrementa la tasa de efluentes de tipo doméstico, industrial y agropecuario en la cuenca del Río Tuy, considerada desde hace varios años como un sistema altamente contaminado (García *et al.*, 1994).

Entre los diversos estudios realizados en esta cuenca, tales como los enfocados en la caracterización fisicoquímica del agua, distribución espacial, granulométrica y origen de los sedimentos (Yanes, 1980; Ramírez, 1990; Mogollón *et al.*, 1995), también se han llevado a cabo algunos estudios referentes a la fracción de materia orgánica (Meléndez, 1987; García *et al.*, 1994), siendo ésta una fracción importante presente en los sedimentos, ya que a menudo controla las reacciones de óxido-reducción y puede ser útil como índice de contaminación (García *et al.*, 1994). En relación a esto, Nasser (2012) encontró un aumento de hasta dos veces la concentración de carbono orgánico (Corg) a la reportada por Meléndez (1987) y García *et al.* (1994) para los sedimentos presentes en la cuenca del Río Tuy, siendo esto indicio de un posible aumento del aporte antrópico en esta zona durante los últimos años.

Los principales constituyentes que se encuentran dentro de la fracción de materia orgánica se denominan sustancias húmicas (SH), las cuales son mezclas complejas y heterogéneas de materia orgánica, formadas por reacciones químicas y bioquímicas durante la degradación y transformación de restos de plantas y microorganismos (Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas [IHSS], 2012). Además, la composición de las SH puede ser afectada a partir de la degradación de componentes orgánicos contaminantes, constituyendo de esta manera una parte importante del valor de Corg por contaminación en aguas superficiales (Bayer, 1984 en Peschel y Wildt, 1987).

Por otro lado, las SH pueden estar presentes en el agua potable causando algunos problemas durante los procesos de cloración, ya que a partir de la degradación del material húmico ocurre la formación de haloformas, las cuales pueden causar serios problemas de salud en muy bajas concentraciones (Rook, 1977 en García *et al.*, 1994). Además, las SH pueden movilizar iones metálicos mediante la formación de complejos (Peschel y Wildt, 1987) y compuestos orgánicos contaminantes por adsorción (Carter y Suffet, 1982), gracias a su estructura molecular compleja y grupos funcionales que controlan dichas interacciones, siendo principalmente los grupos oxigenados tales como carboxilo ($-\text{COOH}$), hidroxilo de alcoholes y fenoles ($-\text{OH}$), carbonilo en cetonas y

quinonas (C=O) y metoxi (-OCH₃) (Manahan, 2000; VanLoon y Duffy, 2000; Killops y Killops, 2005).

Esto conlleva a la necesidad de investigar las SH presentes en la cuenca del Río Tuy, con la finalidad de comparar sus características en cuanto a zonas contaminadas y no contaminadas, determinándose de que manera el crecimiento poblacional en estos últimos años ha afectado las características del material húmico dentro de la zona de estudio.

En relación a lo anteriormente expuesto, se plantean los siguientes objetivos:

Objetivo General

Caracterizar las fracciones de ácidos húmicos y fúlvicos asociadas a los sedimentos de fondo en la cuenca del Río Tuy.

Objetivos Específicos

- ❖ Determinar la concentración de carbono (total, orgánico e inorgánico), nitrógeno y azufre total en los sedimentos de fondo y en las fracciones de ácidos húmicos y fúlvicos.
- ❖ Determinar el comportamiento de grupos funcionales presentes en las sustancias húmicas que permitan establecer la influencia natural y antrópica sobre la cuenca.
- ❖ Realizar una comparación en relación a los posibles cambios que puedan existir en los ácidos húmicos y fúlvicos presentes en zonas consideradas como contaminadas y no contaminadas respecto a trabajos realizados en el área de estudio.

Palabras Clave: *sustancias húmica, sedimentos de fondo, análisis elemental, espectroscopía IRFT-ATR y UV/Vis.*

2. MARCO TEÓRICO

Con la finalidad de dar soporte a los aspectos relevantes que abarca este proyecto de investigación, a continuación se presentarán tres secciones correspondientes al fundamento teórico, antecedentes y características generales de la zona de estudio.

2.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1.1. Sistemas fluviales

Un sistema fluvial consta de tres zonas principales: (1) la zona de producción de sedimentos o cuenca de drenaje; (2) la zona de transferencia o transporte de sedimentos y (3) la zona de sedimentación, que puede corresponder a un abanico aluvial, una llanura fluvial, un delta o una zona de aguas profundas, como puede observarse en la figura 1 (Díaz, 1984).

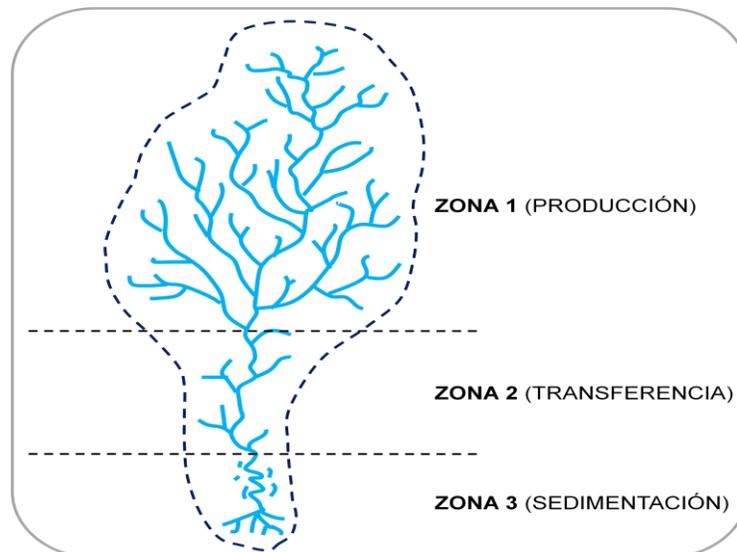


Figura 1. Sistema fluvial idealizado. Tomada y modificada de Drissen *et al.* (2000).

Méndez (2006) establece que los sistemas fluviales son uno de los medios sedimentarios continentales de mayor importancia por su amplia distribución geográfica en el presente y a través del tiempo geológico. Por lo tanto, dichos ambientes son los más comunes en los continentes.

Méndez (2006) también señala que dependiendo de sus características de trazado, los sistemas fluviales se pueden dividir en:

- a) Rectos, por su poca sinuosidad o inflexiones en el cauce.
- b) Meandriiformes, por presentar una serie de inflexiones denominadas meandros a lo largo de su dirección.
- c) Entrelazados, característicos de corrientes que tienen grandes fluctuaciones en el flujo y en la carga de sedimentos, dividiéndose el cauce en varios canales por la formación de barras o pequeñas islas de sedimentos tamaño grava (mayores a 2 mm) y arena (2 mm-1/16 mm).
- d) Anastomosados o ramificados, en donde no hay una corriente principal sino una serie de corrientes que se conectan entre sí bordeando islas aluviales formadas por los sedimentos transportados por las corrientes.

Un sistema fluvial está definido además por una cuenca hidrográfica, considerada como una unidad natural, hidrológica y geofísica que corresponde al área drenada por un río, con límites definidos que facilitan la planificación y el aprovechamiento de sus recursos. Los límites de una cuenca hidrográfica dependen de su topografía y están representados por una línea imaginaria conocida como divisoria de aguas. En la cuenca hidrográfica es posible efectuar un balance del ciclo hidrológico, cuantificando con mayor precisión el agua disponible, así como también estudiar el efecto negativo de las acciones del hombre sobre su entorno, evidenciándose a través de la contaminación y calidad del agua que fluye dentro de la misma (Pinto, 1996).

Los componentes principales que caracterizan a una cuenca hidrográfica son los elementos naturales y aspectos antrópicos. Dentro de los elementos naturales se tienen los componentes bióticos (el hombre, la flora y la fauna) y abióticos (el agua, el suelo, el aire, los minerales, la energía y el clima). Los componentes abióticos y bióticos están condicionados por las características geográficas (latitud, altitud), geomorfológicas (tamaño, forma, relieve, densidad y tipo de drenaje), geológicas (orogénicas, volcánicas

y sísmicas) y demográficas. En cuanto a los aspectos antrópicos, estos son originados por el hombre con la finalidad de aprovechar los recursos de la cuenca hidrográfica, cuyos impactos pueden ser benéficos o nocivos para la misma (Pinto, 1996).

2.1.1.1. Sedimentos fluviales

El sistema fluvial puede recibir sedimentos inorgánicos, materia orgánica, productos químicos disueltos y otros materiales entrantes al canal (Weber, 2010). Entre los materiales que están presentes en un sistema fluvial se encuentran los sedimentos, los cuales según Méndez (2006) son fragmentos o granos provenientes de rocas preexistentes producto de los procesos de meteorización y erosión, siendo transportados y modificados continuamente hasta los lugares de depósito final conocidos como ambientes sedimentarios.

Thompson y Turk (1998) indican que los sedimentos son transportados aguas abajo de tres maneras: como carga disuelta, suspendida y de fondo. Los iones presentes en el agua son denominados como carga disuelta, en donde la capacidad de una corriente para transportar estas especies depende de su descarga y composición química. En el caso de la carga suspendida, esta se caracteriza por presentar un tamaño de grano fino, como es en el caso de partículas tamaño limo (1/16 mm-1/256 mm) y arcilla (menores a 1/256 mm), siendo suficientemente pequeños como para mantenerse en suspensión y darle una apariencia turbia al agua. En cuanto a la carga de fondo, esta es transportada en la parte inferior del canal cuando la energía de la corriente aumenta durante las inundaciones y se caracteriza por presentar un tamaño de grano principalmente entre arena y grava.

Asimismo, la Agencia Internacional de Energía Atómica, IAEA (2003), define a los sedimentos de fondo como partículas que han sido transportadas por el agua, el aire o los glaciares desde los sitios de su origen en un medio terrestre y han sido depositadas en el fondo de un río, lago o mar. Además de lo anteriormente expuesto, los sedimentos de fondo contienen materiales precipitados por procesos químicos y biológicos. Los

procesos naturales responsables de la formación de los sedimentos de fondo pueden ser alterados por las actividades antropogénicas, en donde los materiales hechos o sintetizados por el hombre pueden entrar en los cuerpos de agua a través de la depositación atmosférica, infiltración en el suelo o por descarga directa al agua. La mayoría de los contaminantes orgánicos, especies metálicas y nutrientes que entran en el agua se asocian con las partículas finas, las cuales también pueden depositarse y acumularse en los sedimentos de fondo junto con las partículas gruesas (IAEA, 2003).

Bajo ciertas condiciones, los contaminantes en los sedimentos de fondo pueden ser liberados de nuevo en el agua o entrar en la cadena trófica. Por consiguiente, los sedimentos de fondo son una fuente de contaminantes en el medio acuático. Estos contaminantes pueden representar a gran escala un alto riesgo para el medio ambiente, por lo que es necesario que sean monitoreados a intervalos regulares, lo que incluye el muestreo y análisis de los sedimentos (IAEA, 2003).

2.1.2. Materia orgánica en suelos (MOS), sedimentos y aguas

Schnitzer y Khan (1972) definen a la materia orgánica (MO) de origen natural como una mezcla de residuos de plantas y animales en varios estados de descomposición. Cuando la materia residual vegetal o animal se descompone, hay numerosos pasos involucrados en la descomposición de la MO, siendo la materia macromolecular presente en los pasos intermedios conocida como humus (Knödel *et al.*, 2007). Schlesinger (2000) indica que a medida que avanza el proceso de descomposición, aumenta el contenido de materia amorfa o humus como resultado de la actividad microbiana.

A pesar de que el término humus es frecuentemente utilizado como sinónimo de MO del suelo, si bien es el mayor constituyente, es sólo una fracción de la MO presente en el mismo. El humus puede constituir el 60 y 90% del carbono orgánico total (COT) presente en el suelo y convencionalmente se ha dividido en sustancias no húmicas y sustancias húmicas (Bendeck, 2012).

2.1.2.1. Sustancias no húmicas (SNH)

Schnitzer (1991) señala que las SNH incluyen aquellos componentes orgánicos cuyas características químicas se reconocen, tales como los carbohidratos, proteínas, ácidos nucleicos, purinas, pirimidinas, ácidos grasos, ceras, pigmentos y sustancias orgánicas de bajo peso molecular. Las SNH pueden representar hasta el 30% del humus. Este grupo de sustancias se considera como de mediana estabilidad, aunque puede suceder que presenten persistencia asociada con el tamaño y complejidad de las moléculas. De este grupo de sustancias los polisacáridos son los más representativos y de máxima importancia en la agregación del suelo (Bendeck, 2012). Algunos ejemplos de SNH se presentan en la figura 2.

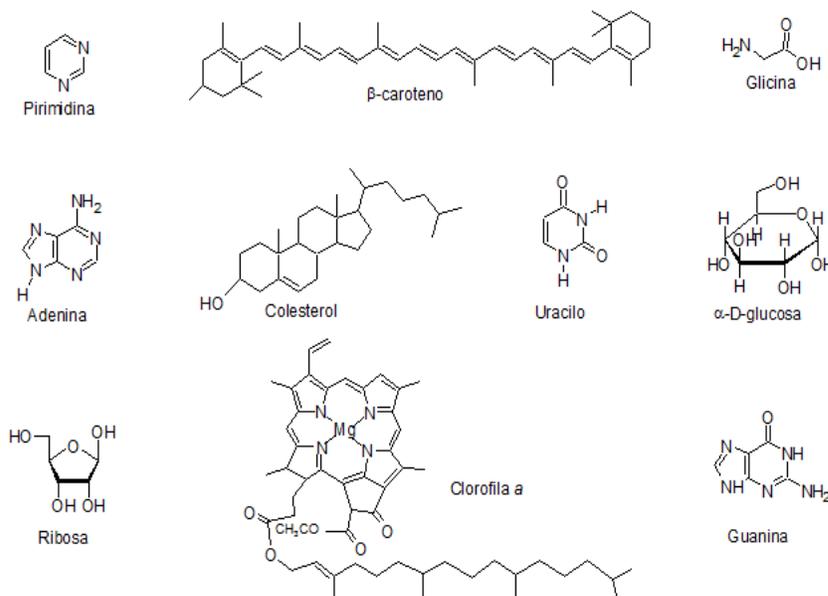


Figura 2. Ejemplos de sustancias no húmicas. Tomadas de López (2006).

2.1.2.2. Sustancias húmicas (SH)

López (2006) define a las SH como el producto de la heteropolicondensación y oxidación enzimática de carbohidratos, proteínas, lípidos, lignina, taninos, y muchos otros materiales de origen biológico. Corresponden a moléculas multifuncionales constituidas principalmente por cadenas alifáticas, anillos aromáticos sustituidos y

grupos funcionales que contienen oxígeno: carbonilo (C=O), carboxilo (C-(OH)=O) e hidroxilo de alcoholes o fenoles (-OH).

En relación a lo anterior, se puede decir que las SH provienen de la heteropolicondensación y oxidación enzimática de las SNH, formándose así estructuras macromoleculares de gran complejidad. Las SH representan el máximo constituyente del material degradado y a su vez la fracción más representativa y más estable de carbono orgánico (Corg), con la posibilidad de llegar a alcanzar hasta un 90% del COT presente en el suelo. Esta fracción no constituye sustancias de composición exactamente definida o agrupaciones de compuestos con propiedades que puedan ser expresadas en términos de unidades (Bendeck, 2012).

2.1.2.2.1. Clasificación de las SH

El término SH describe tres grupos de fracciones: ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) y huminas. Esta distinción se basa en el fraccionamiento tradicional del material húmico sobre la base de su solubilidad, en donde los AF y AH son solubles por extracción alcalina, dejando un residuo de huminas insolubles a cualquier pH. Posteriormente, la acidificación del extracto alcalino permite la precipitación de los AH, dejando los AF en solución, ya que los primeros tienen un peso molecular mayor y menor cantidad de grupos funcionales que los AF, lo cual inhibe su interacción con los protones añadidos durante la acidificación (Manahan, 2000; Killops y Killops, 2005; Knödel *et al.*, 2007). López (2006) señala que las SH también pueden ser clasificadas de acuerdo a su solubilidad en solventes orgánicos, ya que por ejemplo los AF son solubles en alcoholes en comparación a las fracciones de AH y huminas que son insolubles.

Debido a sus propiedades ácido-base, adsorbentes, y acomplejantes, tanto las SH solubles e insolubles ejercen un efecto importante sobre las propiedades del agua. En general, los AF son solubles en agua, adsorbiendo o acomplejando otras especies solubles, mientras que los AH y huminas permanecen insolubles y afectan la calidad del

agua a través del intercambio de especies tales como cationes o compuestos orgánicos (Manahan, 2000). Los AH pueden formar sólidos o partículas coloidales en el suelo y sólidos secos en carbones junto con las huminas (Killops y Killops, 2005). En la figura 3 se muestra una comparación de las distintas fracciones de las SH de acuerdo a sus propiedades químicas, tales como composición, peso molecular y solubilidad.

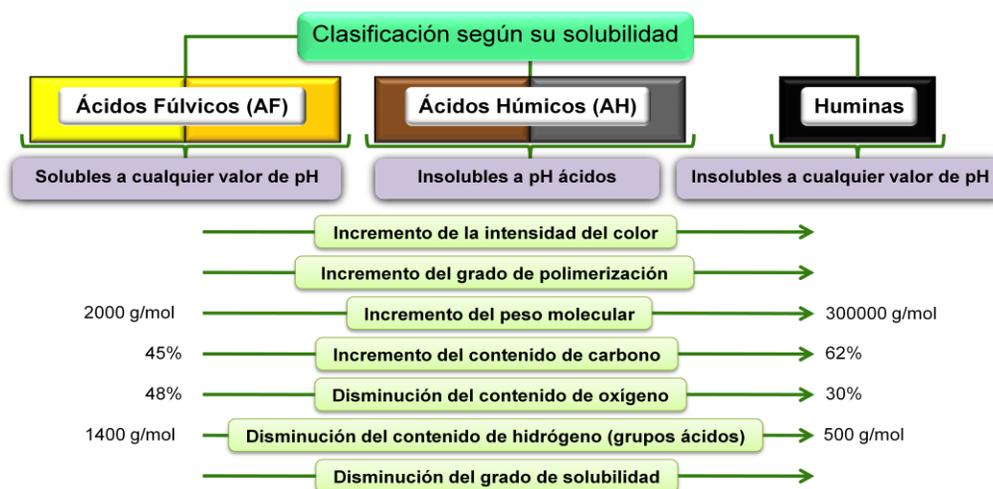


Figura 3. Clasificación de las sustancias húmicas de acuerdo a algunas de sus propiedades. Tomada y modificada de Stevenson (1982).

2.1.2.2.2. Composición y estructura de las SH

Según Manahan (2000), las SH presentan valores altos de pesos moleculares, los cuales varían desde unos cientos de Daltons para los AF, hasta decenas de miles de Daltons para los AH y huminas. En general, estas sustancias poseen estructuras de carbono con un alto grado de carácter aromático y un porcentaje importante del peso molecular asociado a grupos funcionales, la mayoría de los cuales contienen oxígeno.

A pesar de que se conocen las SH desde antes de siglo XIX, sus características estructurales y químicas siguen siendo aún estudiadas debido a su compleja naturaleza polimérica y macromolecular que dificulta el análisis estructural. Sin embargo, la información acerca de su composición química se puede obtener a partir del análisis elemental y del estudio de los grupos funcionales mediante análisis químicos,

espectroscopía infrarroja (IR) o resonancia magnética nuclear (RMN) (Killops y Killops, 2005).

Manahan (2000) indica que la composición elemental de la mayoría de las SH se encuentra dentro de los siguientes rangos: 45-55% de C; 30-45% de O, 3-6% de H, 1-5% de N y 0-1% de S. Killops y Killops (2005) señalan que la relación H/C es baja, siendo menor para los AH (0,8) que para los AF (1,3), lo cual es consistente con un mayor grado de aromaticidad para los AH. En cuanto a la relación O/C, esta también es menor para los AH (0,5) en comparación a los AF (0,8), siendo esto último indicativo del mayor contenido de grupos polares en los AF. El análisis elemental de AH y AF de una gama de suelos se presenta en la tabla 1, mientras que en la tabla 2 se muestra la abundancia estimada de algunos grupos funcionales en los AH y AF.

Tabla 1. Rangos de composición elemental típicos de los AH y AF en suelos. Tomada y modificada de Schnitzer (1978).

Elemento	AH (% peso)	AF (%peso)
C	53,6-58,7	40,7-50,6
H	3,2-6,2	3,8-7,0
N	0,8-5,5	0,9-3,3
O	32,8-38,3	39,7-49,8
S	0,1-1,5	0,1-3,6
Peso molecular (daltons)	50.000-100.000	500-2000

Tabla 2. Abundancia estimada de grupos funcionales en AH y AF. Tomada de Schnitzer (1978).

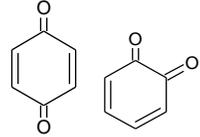
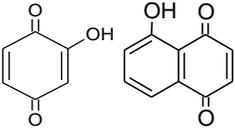
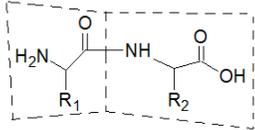
Grupo funcional	AH (meq/g)	AF (meq/g)
Grupos ácidos totales	5,6-8,9	6,4-14,2
Carboxílicos COOH	1,5-5,7	5,2-11,2
Fenólicos OH	2,1-5,7	0,3-5,7
Alcoholes OH	0,2-4,9	2,6-9,5
Quinonas/cetonas C=O	0,1-5,6	0,3-3,1
Metoxi OCH ₃	0,3-0,8	0,3-1,2

También existen diferencias comparables de acuerdo a las SH de procedencia marina y terrestre. Aunque los niveles de nitrógeno y azufre en general son relativamente bajos en las SH, pueden ser más altos en el material húmico marino que en el terrestre, ya que la principal fuente de MO marina son los organismos planctónicos, compuestos principalmente por proteínas, carbohidratos y lípidos, mientras que para la MO terrestre son las plantas superiores, compuestas principalmente por lignina, celulosa y taninos (Killops y Killops, 2005).

El clima es otro factor importante que afecta la composición y proporción de las SH, ya que existe una mayor preservación de la MO precursora de estas sustancias en suelos de climas templados que en suelos de climas tropicales, mientras que la concentración de nitrógeno asociada a la MO en suelos de climas tropicales es mayor que la observada para esta especie en suelos de climas templados. Esto se debe a que la actividad microbiana en climas tropicales es mayor, implicando un alto grado de biodegradación de la MO, así como una mayor proporción de N total a partir de la degradación de aminoácidos y aminoazúcares (Schnitzer, 1991).

El oxígeno es el heteroátomo más importante en las SH y se encuentra predominantemente en los siguientes grupos funcionales: carboxílicos ($-\text{COOH}$), hidroxilos ($-\text{OH}$) en grupos fenólicos y alcoholes, carbonilos ($\text{C}=\text{O}$) en cetonas y quinonas y metoxi ($-\text{OCH}_3$) de éteres y esteres. Otros grupos funcionales presentes en menores cantidades son los éteres ($-\text{O}-$), aldehídos ($-\text{CHO}$) y aminas primarias ($-\text{NH}_2$), secundarias (R_2NH) y terciaras (R_3N). La mayor solubilidad en agua de los AF comparada con los AH es atribuida al mayor contenido de grupos polares oxigenados, en particular grupos carboxílicos (Manahan, 2000; VanLoon y Duffy, 2000; Killops y Killops, 2005). En la tabla 3 se representan los grupos funcionales más comunes en las SH.

Tabla 3. Grupos funcionales presentes en las SH. Tomada y modificada de Ruiz (2000).

Nombre	Fórmula	Nombre	Fórmula
Amina	$R-NH_2$	Anhídrido	$R-CO-O-CO-R'$
Amida	$R-CO-NH_2$	Imina	$R-CHNH$
Alcohol	$R-OH$	Éter	$R-O-R'$
Aldehído	$R-CHO$	Ester	$R-COO-R'$
Carboxilo	$R-COOH$	Quinona	
Enol	$R-CH=CH-OH$	Hidroxiquinona	
Cetona	$R-CO-R'$	Péptido	

La estructura macromolecular de los AH y AF probablemente consta de una cadena flexible y extensa, únicamente limitada por ramificaciones y entrecruzamientos, en donde se unen compuestos más pequeños, particularmente residuos de azúcares y de aminoácidos que pueden ser liberados por hidrólisis. Las concentraciones de estos azúcares y aminoácidos son mayores en los AH que en los AF y también son mayores en los AH del suelo que en los AH de agua dulce. Los azúcares son generalmente más abundantes que los aminoácidos, pero su abundancia total normalmente no excede el 20% en peso de las SH. En cuanto a las unidades derivadas de la lignina, éstas son de gran importancia para las SH de origen terrestre, ya que son los principales constituyentes de estas últimas (Killops y Killops, 2005).

Algunas de las posibles características estructurales de los AF terrestre, predominantemente basada en componentes policarboxifenólicos derivados de lignina,

y los posibles grupos funcionales que pueden estar presentes se muestran en las figuras 4 y 5.

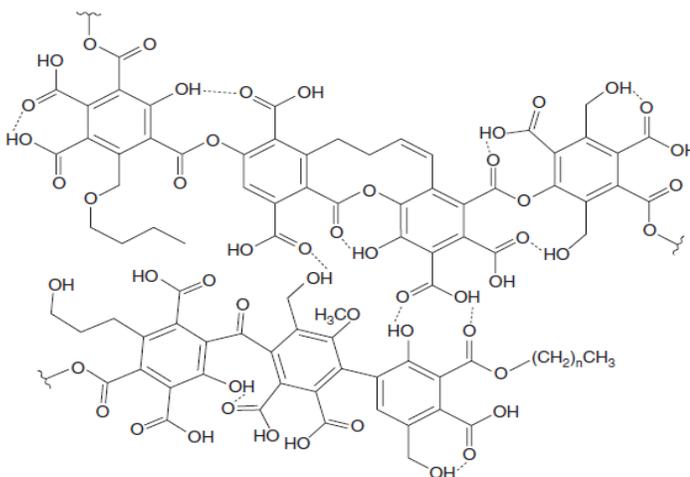


Figura 4. Ejemplos de unidades estructurales y modos de unión en ácidos fúlvicos (puente de hidrógeno se representa con líneas punteadas). Tomada de Hayes *et al.* (1989).

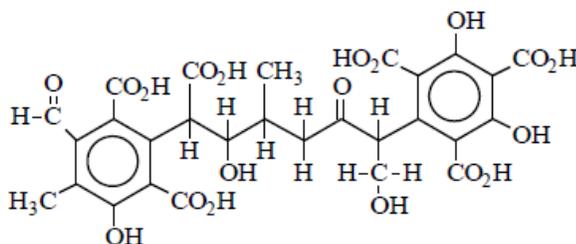


Figura 5. Estructura molecular de un ácido fúlvico. Tomada de Manahan (2000).

Los sistemas aromáticos están dominados por anillos aromáticos sencillos tanto en AH como en AF, aunque también puede haber pequeñas cantidades de anillos aromáticos condensados (policíclicos) y derivados de furano (Killops y Killops, 2005). Las unidades aromáticas pueden estar unidas por enlaces tipo éter (–O–) y también por grupos alquilo de cadenas cortas. Una estructura química básica de los HA sobre la base de alquilbencenos, alquilnaftalenos y alquilfenantrenos se propone en la figura 6.

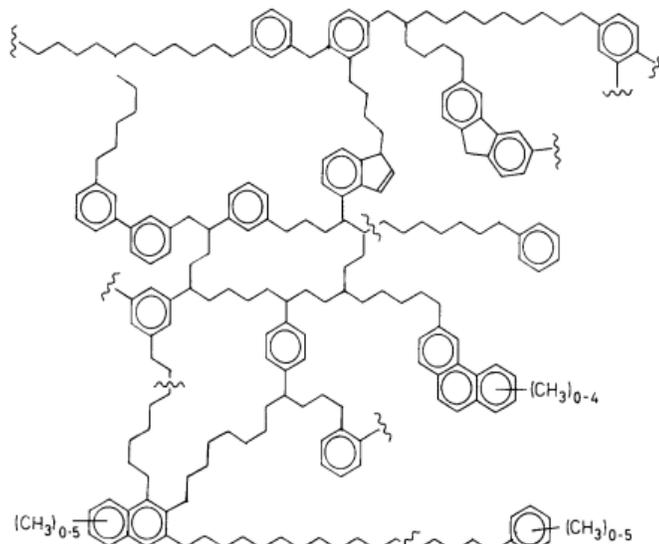


Figura 6. Modelo estructural idealizado de ácidos húmicos. Tomada de Schulten *et al.* (1991).

Hay evidencia de la participación de polisacáridos en la estructura macromolecular de los AH, lo que sugiere que los carbohidratos se incorporan durante la diagénesis, al igual que puede ocurrir que los aminoácidos se incorporen en menor grado en la cadena principal de estas estructuras, como se observa en la figura 7.

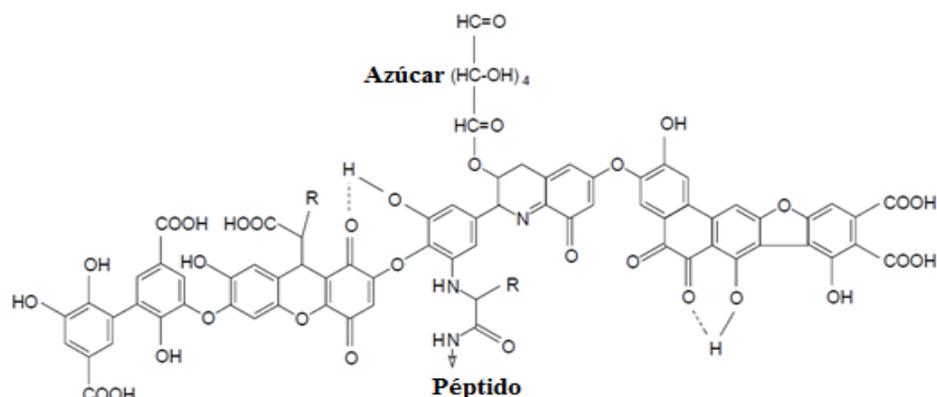


Figura 7. Modelo estructural propuesto de un ácido húmico. Tomada de Stevenson (1994).

Las contribuciones importantes de estructuras alifáticas provienen de los ácidos grasos, derivados de microorganismos o plantas superiores, que están unidas mediante

enlaces tipo éster a la estructura macromolecular. Como resultado de su mayor relación de componentes alifáticos, los AH en los sedimentos marinos tienen una mayor relación H/C (1,0-1,5) que sus contrapartes del suelo (0,5-1,0) y también contienen menos constituyentes fenólicos (Killops y Killops, 2005).

Adicionalmente, el pH influye en la forma de las moléculas de AH y AF en solución, ya que a bajos valores de pH los AF y AH presentan una forma fibrosa (los AH comienzan a precipitar cuando el $\text{pH} < 6,5$), tendiendo a formar un mallado a $\text{pH} 7$ y adquiriendo forma de placa a valores de pH más alto. La estructura en forma de malla de las SH es capaz de atrapar especies químicas más pequeñas, ya sean especies iónicas o compuestos orgánicos de menor peso molecular. Las SH suelen contener una variedad de iones metálicos, que se incorporan en la estructura macromolecular mediante la unión de estos iones a grupos quelatantes, principalmente grupos R-COO^- , que los estabilizan y facilitan su transporte. Los puentes de hidrógeno también juegan un papel importante en la agregación molecular, permitiéndole a las moléculas de SH interactuar entre sí o con otras moléculas de SNH (Killops y Killops, 2005).

En la figura 8 se puede observar otra estructura molecular propuesta de SH, en la que se aprecia las interacciones de puentes de hidrógeno y de acomplejamiento.

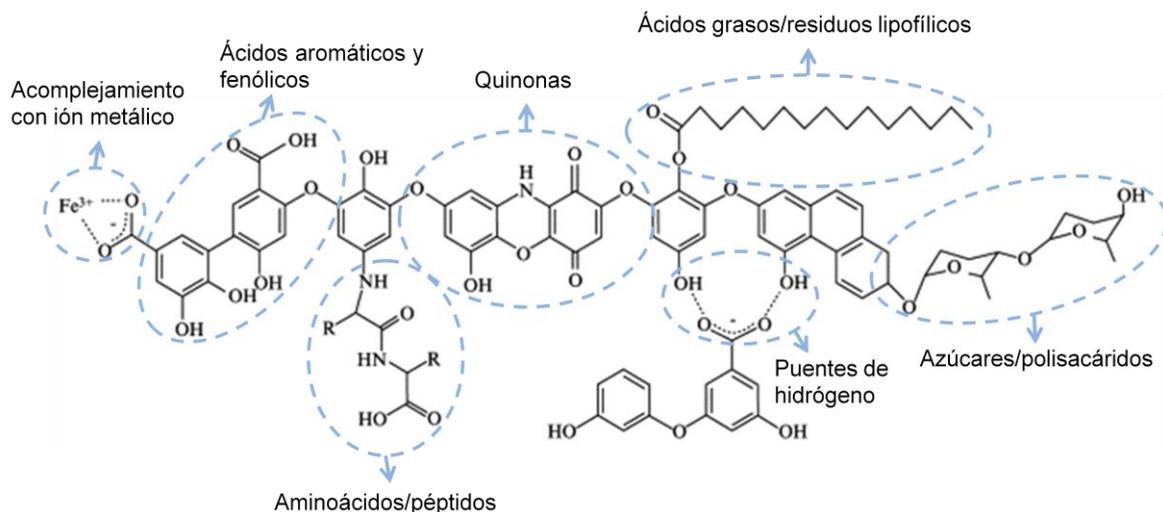


Figura 8. Modelo estructural de sustancia húmica propuesta por Straud *et al.* (2005).

2.1.2.2.3. Procesos de formación de las SH

El proceso que involucra una serie de reacciones biogeoquímicas por las cuales las SH son formadas es conocido como humificación. Este proceso está estrechamente relacionado con los ciclos de carbono y de nitrógeno en el medio ambiente. En general, las teorías propuestas en cuanto a la formación de las SH difieren en la forma en que el material precursor es utilizado en la síntesis de las mismas. Considerando que un grupo de teorías se basan en la despolimerización de los biopolímeros provocando su transformación directa en SH, el otro grupo prevé polimerización de moléculas pequeñas, liberadas por la descomposición completa de los biopolímeros, para la formación del material húmico. Todas las teorías coinciden en que los materiales precursores se originan principalmente a partir de restos de plantas y animales (Tan, 2003).

La teoría de despolimerización, denominada como teoría de degradación de biopolímero o degradativa, señala que los biopolímeros se transforman gradualmente en huminas, las cuales eventualmente se degradan sucesivamente en AH y finalmente estos últimos en AF. La teoría de la lignina propuesta por Stevenson (1994) es un ejemplo de la teoría degradativa (figura 9).

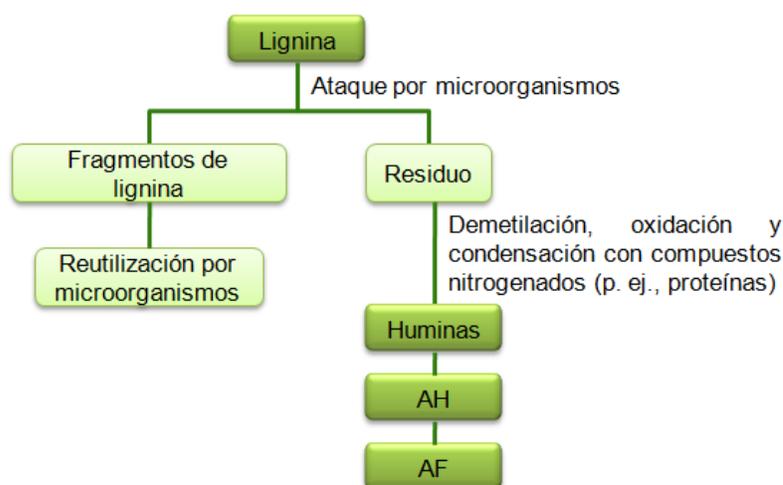


Figura 9. Representación esquemática de la teoría de la lignina para la formación de las sustancias húmicas. Tomada de Stevenson (1994).

En contraste, la teoría de polimerización o agregativa, siendo esta teoría la más aceptada para formación de SH, establece que los biopolímeros se descomponen inicialmente en monómeros o componentes orgánicos de menor peso molecular, los cuales por reacciones de polimerización y condensación forman las SH. Esta teoría asume que los AF son los precursores de los AH y estos a su vez de las huminas (Tan, 2003). Las teorías de polifenol, quinona y condensación de aminoazúcares propuestas por Stevenson (1994) entran dentro de la categoría de la teoría agregativa, siendo esta última representada en la figura 10.

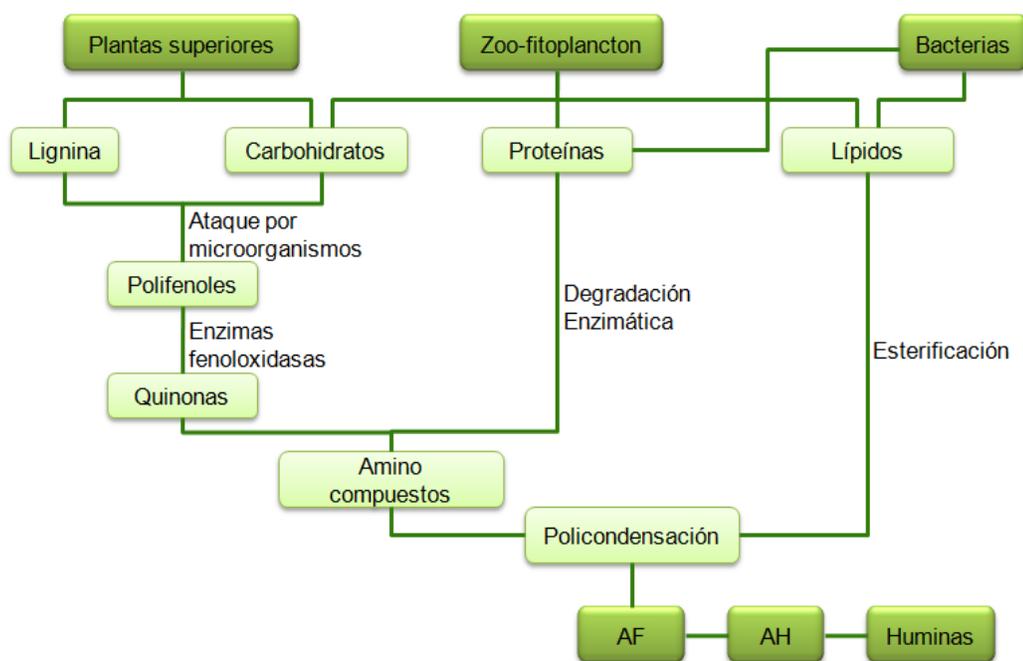


Figura 10. Representación esquemática de la teoría agregativa para la formación de las sustancias húmicas. Tomada de Stevenson (1994), Tan (2003) y López (2006).

2.1.2.2.4. Interacción de las SH con los sedimentos y especies contaminantes

Las principales fracciones de sedimentos consideradas por su gran capacidad de unión con la MO son las arcillas, las SH y los complejos entre arcillas y SH. Tanto las arcillas como las SH adsorben compuestos orgánicos e interactúan con los iones disueltos en el agua, a través de procesos de intercambio iónico (Manahan, 2000).

Kleber *et al.* (2007) ilustran en la figura 11 los principales mecanismos de unión de la MO con algunas superficies minerales que se pueden encontrar en los suelos y sedimentos.

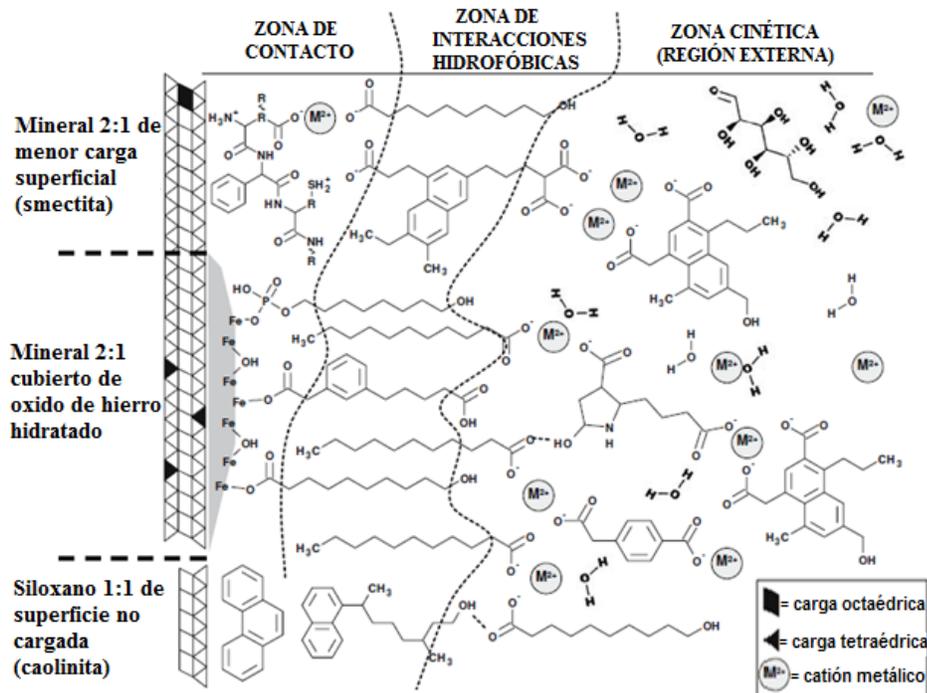


Figura 11. Modelo zonal de interacciones organo-mineral. Tomada de Kleber *et al.* (2007).

En la zona de contacto, las moléculas que poseen un extremo hidrofílico (afín con el agua) y otro hidrófobo (sin afinidad por el agua), denominadas anfifílicas, se acumulan en las superficies cargadas de los minerales a través de interacciones electrostáticas, dirigiendo externamente las porciones hidrofóbicas hacia el agua. En algunos casos, las proteínas aumentan la funcionalidad de las superficies polares de menor carga (Kleber *et al.*, 2007).

Adicionalmente, otros compuestos orgánicos hidrófobos pueden asociarse con las superficies minerales no cargadas. En la zona de interacciones hidrofóbicas, los extremos apolares de las moléculas están protegidas del medio acuoso por una

segunda capa de anfífilos, formando una doble capa. Por último, en la zona exterior o zona cinética, existe mayor acumulación y distribución azarosa de moléculas orgánicas que interaccionan con las especies catiónicas del medio acuoso (Kleber *et al.*, 2007).

Los AH y AF juegan un papel importante en la formación de complejos (o quelatos) y en la liberación de especies metálicas en el agua. El grupo -COOH es particularmente importante en la formación de complejos metálicos y, en general, la retención de los cationes metálicos por este grupo funcional se ve favorecida por un aumento del pH. Existe una competencia entre los iones metálicos por ocupar los sitios activos del material húmico, que además de ser influenciada por el pH, también dependerá de las propiedades químicas de las especies metálicas (VanLoon y Duffy, 2000; Killops y Killops, 2005).

Manahan (2000) señala que la unión de iones metálicos con las SH puede ocurrir por quelatación entre un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo, entre dos grupos carboxilo, o por acomplejamiento con un grupo carboxilo, como puede observarse en la figura 12.

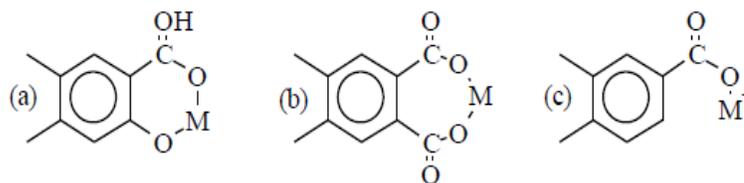


Figura 12. Unión de un ion metálico M^{+2} con moléculas de SH por (a) quelatación entre un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo (b) quelatación entre dos grupos carboxilo y (c) formación de complejos con un grupo carboxilo. Tomada de Manahan (2000).

Los iones Fe^{2+} , Fe^{3+} y Al^{3+} tienden a ligarse muy fuertemente a las SH, mientras que las interacciones con el ion Mg^{2+} son más bien débiles. Otros iones comunes, tales como Ni^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} y Zn^{2+} son intermedios en cuanto a su capacidad de unión con las SH. El papel que desempeñan los complejos solubles de metales con los AF en las aguas naturales no es bien conocido. Probablemente sea el de mantener algunas especies metálicas biológicamente importantes en solución y están particularmente implicados en

el transporte de Fe^{2+} y Fe^{3+} . Las huminas y los AH pueden intercambiar cationes con el agua y acumular grandes cantidades de especies metálicas (Manahan, 2000).

Asimismo, las SH pueden formar enlaces químicos o interaccionar mediante fuerzas intermoleculares con varios contaminantes orgánicos en los suelos y en ambientes acuáticos. Cuando son adsorbidos por las arcillas, los compuestos orgánicos con densidad de carga positiva se unen generalmente entre las capas de los minerales, donde la actividad biológica es esencialmente cero (Manahan, 2000).

En la figura 13 se ilustra un ejemplo de interacción electrostática entre la atrazina (un herbicida) y las SH, en donde la primera bajo condiciones de $\text{pH} < 8$ está cargada positivamente debido a la protonación de uno de los nitrógenos en el anillo, permitiendo la interacción con los grupos $\text{R}-\text{COO}^-$ de las SH (VanLoon y Duffy, 2000).

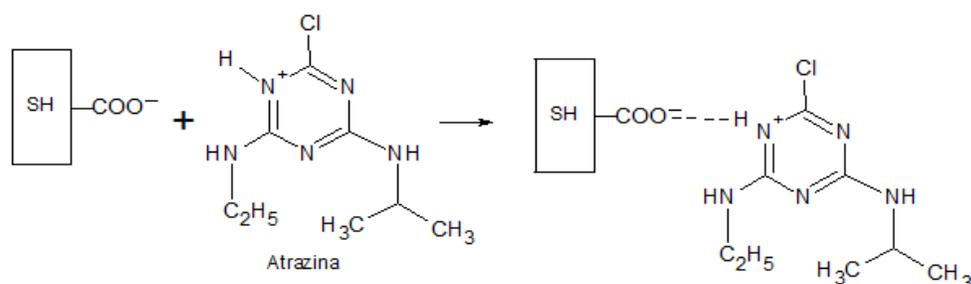


Figura 13. Molécula de atrazina unida a SH por fuerzas electrostáticas. Tomada de VanLoon y Duffy (2000).

Como la mayoría de los sedimentos carecen de fuertes sitios de intercambio aniónico, los compuestos orgánicos con densidad de carga negativa no se mantienen unidos fuertemente a los mismos. Por lo tanto, estos compuestos son relativamente móviles y biodegradables en el agua (Manahan, 2000).

Otra posible interacción que puede ocurrir entre las SH y los compuestos orgánicos contaminantes es a partir de puentes de hidrógeno, implicando grupos funcionales que contengan oxígeno y nitrógeno entre ambas especies (VanLoon y Duffy, 2000).

En la figura 14 se observa como el insecticida carbaril está unido mediante puentes de hidrógeno a una molécula de SH por medio de los grupos funcionales C=O y –NH–.

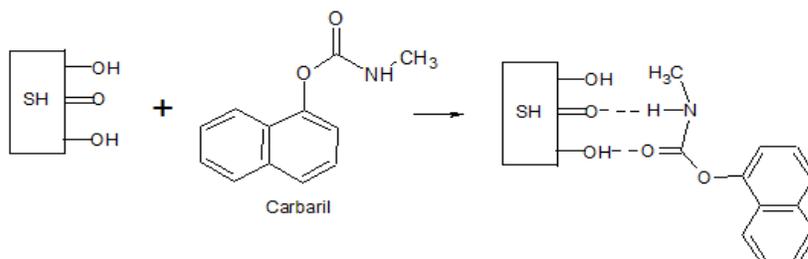


Figura 14. Molécula de carbaril unida a SH por puentes de hidrógeno. Tomada de VanLoon y Duffy (2000).

También existen casos en que los compuestos orgánicos contaminantes interactúan con las SH mediante la formación de enlaces electrostáticos a partir de elementos de transición o cationes comunes como el Ca^{2+} , como puede observarse en la figura 15.

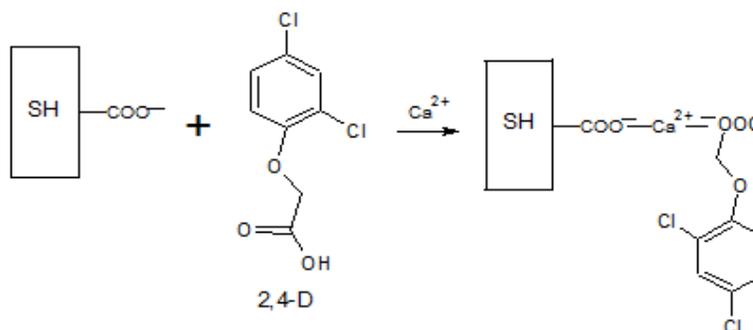


Figura 15. Molécula de 2,4-D unida a SH por puente iónico de elemento metálico. Tomada de VanLoon y Duffy (2000).

En cuanto a los compuestos orgánicos contaminantes menos solubles en agua (apolares), estos también tienden a unirse fuertemente a las SH. La sorción de especies neutras no puede ser explicada por procesos electrostáticos, sino que más bien implica fenómenos tales como fuerzas de van der Waals, las cuales son consideradas como un conjunto de interacciones dipolo-dipolo inducido respecto a este tipo de moléculas. En relación a lo anterior, también pueden ocurrir interacciones de puentes de hidrógeno,

acomplejamiento por transferencia de carga e interacciones hidrofóbicas (Manahan, 2000). La figura 16 muestra la interacción hidrofóbica existente entre el diclorodifeniltricloroetano (DDT) y las SH.

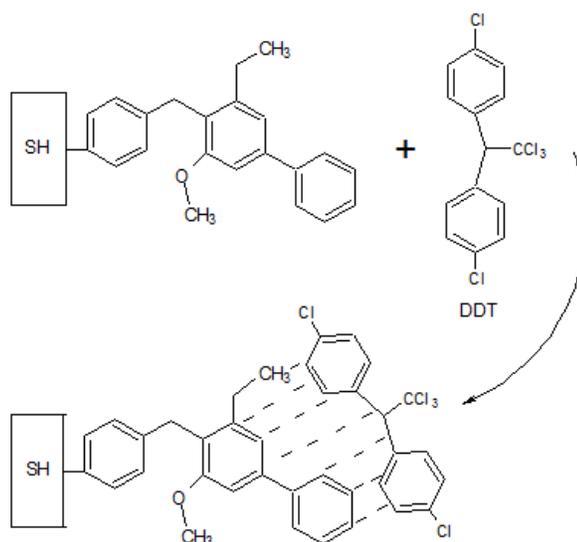


Figura 16. Molécula de DDT unida a SH por interacciones hidrofóbicas. Tomada de VanLoon y Duffy (2000).

En algunos casos, los compuestos orgánicos contaminantes se encuentran unidos covalentemente a las SH, siendo difíciles de eliminar térmicamente, bioquímicamente o por exposición a ácidos o bases (hidrólisis). Se cree que la unión de estos compuestos orgánicos ocurre a través de la acción enzimática de algunos organismos que poseen enzimas extracelulares denominadas oxidoreductasas, las cuales catalizan la transferencia de electrones desde una molécula donante (agente reductor) a otra aceptadora (agente oxidante). Estas enzimas son capaces de causar la polimerización de compuestos aromáticos, como es el caso mostrado en la figura 17, en donde ocurre la unión entre el compuesto contaminante 2,4-diclorofenol con una molécula de SH (Manahan, 2000).

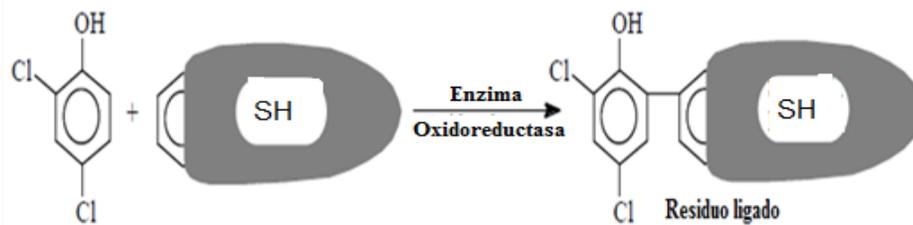


Figura 17. Reacción esquemática entre el 2,4-diclorofenol y un anillo de ariolo presente en una molécula de SH. Tomada de Manahan (2000).

El potencial de las SH para formar complejos solubles en agua con metales e interactuar con compuestos orgánicos tóxicos es un problema de contaminación importante, ya que afecta la biodisponibilidad de estas sustancias y aumenta su rango de transporte. Los cambios en el sistema natural (p. ej., una disminución del pH) pueden causar la liberación de sustancias tóxicas anteriormente acomplejadas a las SH (Manahan, 2000).

En ciertas zonas de agricultura intensiva, hay una acumulación muy alta de pesticidas en los sedimentos de los ríos, lagos y embalses. La adsorción de la MO por el material suspendido y los sedimentos, incluyendo las SH, es un fenómeno importante, ya que si no fuera por este fenómeno es probable que la toxicidad de los pesticidas en el agua fuese mucho más alta. El mecanismo de adsorción es relativamente fuerte dependiendo del tipo de compuesto orgánico, ya que reduce en gran medida la movilidad y la actividad biológica del mismo (Manahan, 2000).

2.2. ANTECEDENTES

En esta sección se describen algunos estudios, tanto nacionales como internacionales, relacionados con este proyecto de investigación, con la finalidad de aportar una mayor comprensión y soporte del mismo. En términos generales, las fracciones de AH y AF fueron extraídas de las diferentes muestras mediante el procedimiento de extracción ácido-base y se caracterizaron espectroscópicamente por infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear de protones ($^1\text{HMRN}$), siendo el primero adaptado en trabajos posteriores al principio de transformada de Fourier (IRFT).

2.2.1. Antecedentes internacionales

Mengchang *et al.* (2008) estudiaron los AH extraídos de los sedimentos de diversos ambientes en China a través de IRFT y resonancia magnética nuclear de carbono-13 con polarización cruzada combinada con rotación en ángulo mágico (CP/MAS $^{13}\text{CRMN}$). Se recolectaron seis muestras de sedimentos superficiales procedentes de cuatro ríos, un lago y un embalse durante el mes de junio de 2002. Al llegar al laboratorio, las muestras fueron secadas al aire, se tamizaron a través de un tamiz de 1 mm y se almacenaron a temperatura ambiente. El contenido de C, O, H y N para las seis muestras varió en rangos limitados, los cuales fueron 43,7-53,8%, 31,1-37,1%, 4,1-5,8% y 3,5-6,2%, respectivamente. Las relaciones de C/N, C/H, O/C y O/H difieren ampliamente en los AH, mostrando que la composición elemental y grupos funcionales en los mismos dependen de las diferentes condiciones ambientales y orígenes biogeoquímicos.

Giovanela *et al.* (2010) caracterizaron química y espectroscópicamente AH extraídos de cuatro muestras de sedimentos de fondo de una microcuenca subtropical de Brasil mediante IRFT, espectroscopía ultravioleta-visible (UV/Vis), CP/MAS $^{13}\text{CRMN}$, termogravimetría (TG) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Dos muestras fueron recolectadas en una zona de poca vegetación (1 y 3) y en una zona dominada por un denso bosque lluvioso subtropical (2 y 4). Los resultados mostraron que los AH

presentes en todas las muestras poseen características similares y sus diferencias se asocian con la localización y la naturaleza de los puntos de muestreo. Mediante SEM se encontró que todas las muestras tenían una morfología similar de estructura de tipo globular. Por UV/Vis se determinó que las muestras 2 y 4 poseen mayor aromaticidad. Los perfiles de TG fueron similares para todas las muestras, sugiriendo que los AH no tienen muchas estructuras aromáticas en su composición, además de que las muestras 2 y 4 resultaron ser ligeramente más resistentes a la degradación térmica que las muestras 1 y 3. En cuanto a los espectros CP/MAS ^{13}C RMN, se determinaron cinco regiones de desplazamiento químico: alifática, alquilo sustituido por O, aromática, COOH, y C=O. Se asumió que la materia vegetal vascular es probablemente la principal fuente de estas muestras.

Rahman et al. (2010) caracterizaron las fracciones de AH mediante IRFT y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) con la finalidad de estudiar la formación de complejos de AH con iones metálicos, además de realizar una comparación entre el estándar de AH (turba BDH, Inglaterra) con los AH extraídos. Fueron recolectadas cinco muestras de sedimentos de fondo en lugares diferentes del Río Buriganga (Daca, Bangladesh) durante el mes de Julio de 2008. A partir del estudio comparativo, se encontró que el porcentaje en peso de C, H, N, S y O en el AH estándar fueron más altos que en los AH extraídos. Además, en el espectro de EDX se observó que los AH extraídos contienen adicionalmente Cl en su estructura molecular.

Helal y Murad (2011) analizaron las SH de un suelo de cultivo en Ibri (Omán) mediante CP/MAS ^{13}C RMN, IRFT y UV/visible, con la finalidad de evaluar los diferentes métodos analíticos utilizados para la caracterización de las mismas. Las muestras fueron secadas al aire, trituradas y tamizadas a través de un tamiz de 2 mm. En los espectros CP/MAS ^{13}C RMN se observaron picos en las regiones alifáticas, aromáticas y carboxílicas, además de picos asignados a carbonos sustituidos por N y O. Adicionalmente, los espectros indicaron que los AF son más alifáticos, mientras que los AH y huminas son más aromáticos.

Zhang et al. (2011) extrajeron AH y AF de dos muestras de sedimentos de un manglar ubicado en los puertos Qinglan en la isla de Hainan (China), con el fin de mejorar el entendimiento de las características estructurales y reactivas de la MO presente en los sedimentos de manglar, así como evaluar la relación entre estas características y el impacto de diferentes fuentes (marina y terrestre). Una de las muestras fue recolectada en una zona de superficie de bosque (WWM2) y la otra en una zona de estuario subacuático (BMW). Los AH y AF fueron caracterizados y comparados usando métodos químicos y espectroscópicos tales como TG, IRFT, resonancia magnética nuclear de carbono-13 ($^{13}\text{CRMN}$) y titulaciones potenciométricas. Los resultados indicaron que los AF mostraron menos componentes alifáticos y mayor cantidad de grupos aromáticos y oxigenados, mientras que los AH mostraron mayor cantidad de hidrocarburos de cadena larga y componentes nitrogenados. Además, las SH de la muestra WWM2 presentaron grupos funcionales más ácidos respecto a las SH de la muestra BMW.

Kawachi et al. (2012) estudiaron el contenido y las características de las SH presentes en los sedimentos del embalse Joumine (Túnez), como un primer paso hacia la utilización de sedimentos como material para el mejoramiento de suelos. Fue recolectada una muestra de sedimentos en la parte central del embalse durante los meses de agosto y diciembre de 2010. La muestra recogida se envasó en bolsas de plástico y se mantuvo a 4 °C antes del análisis. Los AH no pudieron detectarse debido a su escaso contenido en los sedimentos. Por otro lado, el contenido de AF fue de aproximadamente 0,5% del total de la MO presente en el sedimento. Con el fin de confirmar si el material extraído correspondía o no con los AF, se determinó el espectro de absorción mediante espectroscopía IRFT y se comparó con los espectros de los estándares de AF de turba *Sphagnum* canadiense (CP-FA) y carbón meteorizado (WC-FA). Los resultados mostraron que los espectros de las muestras son similares a los espectros de los estándares, confirmando que efectivamente se trataban de AF. Además, los espectros de AF extraídos de los sedimentos recolectados en el lapso de tiempo señalado tuvieron pocas diferencias entre sí.

2.2.2. Antecedentes nacionales

Meléndez (1987) estudió las SH presentes en la fracción de sedimentos menor a 0,125 mm, recolectados en seis sitios a lo largo del Río Tuy (cinco considerados contaminados y uno no contaminado) y en afluentes no contaminados durante el mes de febrero de 1986, con la finalidad de cuantificar los grupos funcionales asociados a las SH que permitieran explicar la capacidad de las mismas para enlazar determinadas especies metálicas y su acumulación preferencial con la MO, así como el de establecer diferencias entre compuestos aportados por vías naturales y antrópicas. Los AH y AF además de caracterizarse espectroscópicamente por las técnicas de IR y ¹HRMN, también se caracterizaron químicamente a partir de la determinación de la acidez total y de grupos carboxílicos, fenólicos y carbonilos por medio de titulaciones potenciométricas. Los resultados indicaron que las concentraciones de Corg y N en sedimentos procedentes de zonas contaminadas son mayores respecto a zonas no contaminadas. En cuanto a las SH, determinó que las concentraciones de N eran mayores para AH procedentes de zonas contaminadas, mientras que la acidez total y el contenido de fenoles tanto para AF como AH procedentes de zonas no contaminadas son mayores en comparación a zonas contaminadas.

García et al. (1994) estudiaron los AH y AF extraídos de sedimentos de la cuenca del Río Tuy, para así poder determinar la influencia de las actividades humanas así como la influencia del tipo de vegetación. Las muestras fueron recolectadas en tres sitios durante la temporada húmeda y en seis sitios durante la temporada seca de 1987 a lo largo de la cuenca, en zonas contaminadas y no contaminadas caracterizadas por presentar vegetación de bosque, bosque lluvioso tropical y de sabana. Los AH y AF se caracterizaron por ¹³CRMN junto con las técnicas de IR y ¹HRMN. Se obtuvo que las concentraciones de Corg, N y huminas en sitios contaminados a lo largo del Río Tuy fueron el doble de los valores encontrados en sitios no contaminados, además de observarse una disminución aproximada del 25% de la concentración de AF en estos últimos, mientras que las concentraciones de AH se mantuvieron relativamente

constantes para cada uno de estos sitios. Adicionalmente, los AH y AF de sitios contaminados mostraron una mayor proporción de grupos funcionales oxigenados y alifáticos, así como también una menor aromaticidad respecto a sitios no contaminados.

Ojeda (1995) caracterizó las SH asociadas al perfil de meteorización del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, a partir de muestras recolectadas del horizonte superficial de dicho perfil (≈ 30 cm). A las muestras se les realizó análisis elemental de C, N y S antes y después de la extracción de SH, así como también análisis mineralógico por difracción de rayos X y por espectroscopía IR en las SH. Los valores de concentración elementales obtenidos desde la superficie hasta el núcleo (horizontes A, B y núcleo) previos a la extracción fueron los siguientes: Corg de 20,6%, 4,73% y 0,84%; Nt de 1,28%, 3,7% y 0,16%; St de 0,11%, 0,04% y 0,02%. Los resultados por IR indicaron para AH y AF la presencia de grupos –OH asociados a grupos fenólicos y alcoholes alifáticos. Las bandas correspondientes a grupos alifáticos fueron de mayor intensidad para los AH y AF extraídos del horizonte A. Adicionalmente, todas las muestras presentaron bajo grado de humificación.

López et al. (2004) caracterizaron los AH extraídos de suelos de distintas regiones de Venezuela, formados bajo diferentes condiciones (vegetación, material parental y topografía). Fueron recolectadas dos muestras de suelos en Caracas, cuatro muestras en los estados Aragua, Carabobo y Barinas, una muestra por cada horizonte (capa A, capa B y bauxita) de una mina de bauxita y una muestra de suelo desarrollado sobre rocas ígneas básicas, ambas procedentes del estado Bolívar. Los suelos del estado Bolívar presentaron las mayores concentraciones de Corg (17,6, 4,7 y 0,8% para las capas A, B y bauxita, respectivamente y de 5,56% para el suelo desarrollado sobre rocas básicas); los suelos de Aragua, Carabobo y de los alrededores de Caracas mostraron concentraciones de Corg variables (de 0,06 a 2,17% en Aragua, de 2,80 a 9,2% en Caracas y de 1,88 a 2,97% en Carabobo); mientras que los suelos de Barinas tuvieron las menores concentraciones de Corg (de 0,74 a 0,92%). Los AH presentaron un predominio de grupos funcionales con oxígeno y del tipo aromático, con bajo

contenido en grupos alifáticos. Se observaron diferencias apreciables en cuanto a la presencia de grupos funcionales carboxílicos, alcoholes, fenoles y amidas, posiblemente asociadas al tipo de vegetación, clima y manejo de los suelos.

Benzo (2005) estudió los procesos de sorción-desorción de compuestos orgánicos y metales de origen antrópico con AH extraídos del perfil de meteorización del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos. A las muestras se les realizó análisis mineralógico por difracción de rayos X y se determinaron los valores de concentración de elementos mayoritarios (Fe, Si, Al, Ca, Na y Mg) y traza (Au, Ag, As, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Hg, Ir, Mo, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zn, La, Ce, Nd, Eu, Tb, Yb y Lu). Los AH fueron caracterizados mediante análisis elemental de C, H y S, así como también por análisis de IRFT y ¹HRMN. Se observó que las muestras residuales presentaban estructuras alifáticas y aromáticas, grupos amida y predominio de grupos funcionales con oxígeno. Para valores de pH entre 4 y 5, el orden de sorción de metales fue de Fe>Cr>Pb>Cu>Zn>Ni, mientras que a pH=6 el orden fue de Fe=Cr=Pb=Cu>Zn>Ni, lo cual está relacionado con la fuerza del enlace químico entre estas especies con los AH. En cuanto a la sorción de compuestos orgánicos de baja polaridad, se obtuvo que la sorción del naftaleno fue mayor respecto al fenantreno, posiblemente predominando el efecto estérico que el efecto de solubilidad. Además, se observó una sorción de compuestos orgánicos del 100% en el material residual, implicando una menor polaridad asociada a la interacción entre huminas y la fase inorgánica.

Armenta et al. (2008) caracterizaron compuestos orgánicos extraídos de AH presentes en suelos recolectados en los estados Bolívar y Aragua. Se tomó una muestra constituida por la capa A, la capa B y bauxita infrayacente procedente del estado Bolívar y seis muestras de suelos procedentes de tres zonas en el estado Aragua, de las cuales cinco corresponden a muestras de suelos tomadas a diferentes profundidades. Los AH fueron sometidos a extracciones secuenciales con incremento de la polaridad del solvente utilizando CH₂Cl₂ (durante 40 horas), CH₂Cl₂/CH₃OH (durante 133 horas) y CH₃OH (durante 130 horas). Este tipo de extracción fue efectiva

para cada uno de los solventes empleados, observándose un incremento de la aromaticidad de las fracciones obtenidas con el incremento de la polaridad de los solventes.

Zambrano *et al.* (2011) utilizaron las técnicas IRFT, ¹HRMN y UV-Vis para el estudio de los AH presentes en una serie de enmiendas utilizadas en los suelos de los Andes Venezolanos. Se tomaron cinco muestras de 3 kg cada una, correspondientes a ocho enmiendas orgánicas de diferentes orígenes, las cuales se secaron al aire y se tamizaron a 2 mm. Los resultados de las relaciones de absorbancia de las soluciones diluidas de AH a 465 y 665 nm (abreviada como relación E₄/E₆) permitieron establecer el grado de polimerización de las diferentes enmiendas orgánicas, encontrándose altos valores de E₄/E₆ que indican un menor carácter aromático y mayores estructuras alifáticas, siendo ambas características asociadas a un bajo grado de humificación. En cuanto a los espectros de los AH extraídos, estos mostraron similitudes entre sí para cada una de las enmiendas orgánicas estudiadas.

Nasser (2012) determinó la distribución de C, N, P y S en la fracción limo-arcilla en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy a partir de 31 muestras distribuidas a lo largo del Río Tuy y en sus principales afluentes, en las cuales los elementos anteriormente mencionados están estrechamente relacionados con el contenido de SH presentes en dichos sedimentos. Las concentraciones de Ct, Corg, Cinorg, N, P y S oscilaron entre 0,66-3,76%, 0,09-3,19%, 0,21-1,18%, 0,05-0,44%, 315-1802 µg/g y 0,014-0,716%, respectivamente. De manera general, las mayores concentraciones de cada una de las especies estudiadas fueron encontradas en las zonas correspondientes a la Quebrada Guayas, Río Ocumarito y Quebrada Cúa, las cuales son consideradas como fuertemente intervenidas desde el punto de vista antrópico.

2.3. ZONA DE ESTUDIO

La cuenca del Río Tuy está localizada en la en la región nor-central del país y comprende el este del estado Aragua, el sur del Distrito Capital y la parte central del estado Miranda, abarcando un área de aproximadamente 6.600 km² (Picard y Pimentel, 1968). En la figura 18 se presenta un mapa de la cuenca del Río Tuy, donde se pueden observar sus límites, ríos y características geológicas principales.

Su corriente principal, conocida como Río Tuy, posee una longitud aproximada de 260 km desde su nacimiento en la parte sur de la Serranía del Litoral, en las cercanías del pico Codazzi en el estado Aragua, atravesando los Valles del Tuy (Alto y Medio) y la llanura de Barlovento, hasta su desembocadura en Boca de Paparo (Zambrano, 1970). Entre los principales afluentes que confluyen y drenan sus aguas en el Río Tuy se encuentran el Río Guaire, Río Tarma, Río Ocumarito, Río Sucuta, Río Guare, Río Taguacita, Río Caucagua, Río Taguaza, Río Panaquirito, Río Cuirá, Quebrada Yaguapo, Quebrada Urba y Quebrada Sapo, las cuales contribuyen de manera significativa sobre la composición química del Río Tuy (Zambrano, 1970).

2.3.1. Clima

Los valores de temperatura y precipitación anuales varían de 25 a 30 °C y de 800 a 2000 mm respectivamente. La precipitación anual está 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).

2.3.2. Topografía

Se caracteriza por tener una topografía heterogénea, encontrándose áreas de alturas entre 0 y 200 msnm, referidas a las subregiones llanura de Barlovento (entre 0 y 100 msnm), la Serranía del Interior Central y la Serranía del Litoral (entre 100 y 200 msnm), donde predominan lomas y colinas que rodean a la llanura de Barlovento. También están presentes áreas de alturas intermedias, que varían entre 200 y 1000 msnm. Por último, se tienen áreas de mayores alturas que comprenden la Serranía del Litoral y la Serranía del Interior, desde 600 hasta 2700 msnm (Zambrano, 1970).

2.3.3. Vegetación

Al norte y al suroeste de la cuenca las principales formas de vegetación son de bosque y sabana, mientras que al sureste la mayor parte de la zona está cubierta por una vegetación de bosque lluvioso tropical, mientras que el resto consiste de vegetación de bosque húmedo (Zambrano, 1970).

2.3.4. Geología

En cuanto al marco geológico local de la cuenca del Río Tuy, se describen algunas de las formaciones y complejos más importantes:

- **Formación El Caño (Mesozoico):** forma parte del Grupo Villa de Cura y aflora como una franja en la parte septentrional de la Serranía del Interior, en los estados Carabobo, Aragua, norte de Guárico y Miranda. Se compone de metatobas laminadas, filitas tobáceas, conglomerados volcánicos, metalavas y sills hipabisales que se extienden a lo largo de la Serranía del Interior en los estados Carabobo, Aragua, Miranda y Guárico (González de Juana *et al.*, 1980).
- **Complejo Ofiolítico de Loma de Hierro (Cretácico):** aflora en la Fila de Loma de Hierro, ubicada a unos 20 km al sur de Tejerías (estados Aragua y Miranda). Graterol (1972) indica que es un complejo compuesto de peridotita serpentinizada,

troctolita y gabro asociado a basalto. La peridotita es principalmente una harzburgita de grano grueso con olivino y enstatita de color negro a verdoso de acuerdo al grado de serpentización. El gabro aflora formando diques dentro de la peridotita hacia el borde norte y de las troctolitas o en forma masiva hacia el borde sur. En ocasiones se observan rocas de carácter pegmatítico.

- **Metavolcánicas de Tiara (Cretácico):** aflora al norte de Tiara (estado Aragua). Graterol (1972) señala la presencia de metagabros y metabasaltos constituidos por plagioclasa, piroxeno anfibolitizado, así como calcita, prehnita, pumpellita, epidoto y clorita.
- **Filita de Paracotos (Cretácico):** Beck (1986) propone dos secciones de referencia para esta Formación: (a) Los afloramientos del Río Tuy entre Táchata y Cúa (estado Miranda) y (b) La sección ubicada al sur de la Hacienda Experimental Cataurito, a media distancia entre los poblados de La Candelaria y El Pao de Zárata al este, y Villa de Cura al oeste (estado Aragua). Shagam (1960) señala la presencia de una asociación de filita, mármol y metaconglomerado, con metalimolita y metarenisca en menor proporción. La filita constituye el 60% de la Formación, con ocasionales asociaciones de rocas metavolcánicas y metasedimentarias de hasta 20 cm de diámetro, que González de Juana *et al.* (1980) interpretan como una lodolita guijarrosa.
- **Complejo La Costa (Mesozoico):** Está constituida por una mezcla compleja de rocas constituyentes de las fases Antímamo (esquisto cuarzo -micáceos, anfibolita y mármol), Tacagua (esquisto grafitos y rocas ricas en epidoto) y Nirgua (esquisto de mineralogía diversa y anfibolita) que conforman este Complejo (Ostos *et al.*, 1987).
 - ✓ **Fase Antímamo (Cretácico):** algunos afloramientos aún están visibles en las canteras de la Quebrada Mamera. Consiste en mármoles masivos de grano medio con cristales de pirita, alternados con capas de esquistos-cuarzo-

micáceos, y asociados con cuerpos concordantes de anfibolitas (Ostos *et al.*, 1987).

- ✓ **Fase Tacagua (Jurásico-Cretácico):** la sección tipo aflora en la Quebrada Tacagua, al norte de su intersección con la Quebrada Topo (Distrito Capital). Se caracteriza por presentar asociaciones de esquistos albíticos-calcíticos-cuarzo-micáceos-grafitosos, intercalados concordantemente con esquistos de color verde claro, constituidos por cuarzo, albita, minerales del grupo del epidoto, así como clorita y muscovita. Adicionalmente, se han reportado cuerpos de anfibolita epidótica (González de Juana *et al.*, 1980).
- ✓ **Fase Nirgua (Mesozoico):** su sección tipo se encuentra en las inmediaciones del Río Nirgua (estado Yaracuy). En la zona de Oricao-Chichiriviche-Puerto Cruz, Distrito Capital y estado Aragua, Ostos (1990) indica que esta Fase está constituida por anfibolitas granatíferas, serpentinitas, esquistos cuarzo-granatíferos-feldespáticos-biotíticos y mármoles cuarcíferos.
- **Complejo Ávila (Pre-Mesozoico):** Urbani y Ostos (1989) indican que la localidad tipo es la quebrada San Julián al sur de Caraballeda, donde existen buenos afloramientos tanto de los esquistos que se asignan al Esquisto de San Julián, como de los gneises y augengneises que se asignan al Augengneis de Peña de Mora. Las litologías más resaltantes de este complejo son los gneises graníticos (Augengneis de Peña de Mora), los cuales están rodeados de esquistos (Esquisto de San Julián).
- ✓ **Augengneis de Peña de Mora (Pre-Mesozoico):** su sección tipo se encuentra en Peña de Mora, en la antigua carretera Caracas- La Guaira. Urbani y Ostos (1989) proponen una sección de referencia en el curso bajo del Río Chichiriviche. Según Wehrmann (1972), estas rocas poseen en promedio la siguiente mineralogía: cuarzo (35%), albita - oligoclasa (25%), microclino (20%),

muscovita (8%), epidoto (5%) y cantidades menores de biotita, clorita, granate, zircón y apatito.

- ✓ **Esquisto de San Julián (Pre-Mesozoico):** su sección tipo aflora en la Quebrada de San Julián. Las rocas predominantes son el esquisto y gneis cuarzo-plagioclásico-micáceo. Adicionalmente, se observa una rápida gradación desde una textura esquistosa a rocas de carácter gnéisico (Urbani y Ostos, 1989).
- **Grupo Caracas (Jurásico-Cretácico):** aflora típicamente en la región de Caracas - Los Teques y sus alrededores. Se ha cartografiado como una franja casi continua en sentido este-oeste, extendiéndose desde el estado Yaracuy, hasta la zona de Barlovento en el estado Miranda. Presenta como basamento el Gneis de Sebastopol, que consiste en un gneis granítico cuya edad aproximada es de 425 m.a. (Paleozoico, Ordovícico). Se subdivide en tres Formaciones: Las Brisas, Las Mercedes y Chuspita (Urbani y Ostos, 1989).
- ✓ **Formación Las Brisas (Mesozoico, Jurásico Tardío):** aflora en Las Brisas, en el km 10 de la antigua carretera Caracas-Ocumare del Tuy, cerca de la represa de la Mariposa. Según Wehrmann (1972), está constituida en un 90% de esquistos cuarzo-feldespático-moscovíticos, mientras que el 10% restante lo constituye, en orden de abundancia, esquistos cuarzo-feldespáticos, epidóticos o cloríticos, mármoles, cuarcitas y metaconglomerados. También hace referencia a conglomerados y areniscas intraformacionales, ricas en microclino (15%).
- ✓ **Esquisto de Las Mercedes (Mesozoico, Jurásico-Cretácico):** aflora en toda la extensión y en los flancos del macizo central de la Cordillera de la Costa, entre Carenero, estado Miranda, hasta el estado Cojedes. Consiste en una serie de esquistos principalmente calcáreos, con zonas arenosas, grafitosas y localmente micáceas, presentando una coloración rosada producto de la meteorización de la

pirita. En la parte superior se encuentran abundantes vetas de cuarzo, en su mayoría paralelas a la esquistosidad, como lentes intensamente deformados en los esquistos. Los mármoles pueden ser delgados y esquistosos a gruesos y macizos, de textura lenticular, uniforme y de color gris a negro, por lo cual no constituyen estratos guías (González de Juana *et al.*, 1980).

- ✓ **Esquisto de Chuspita (Cretácico Temprano):** su sección tipo se encuentra ubicada en los alrededores del Río Chuspita, a unos 10 km al noroeste de Caucagua, en el estado Miranda. Seiders (1965) indica que consiste de metareniscas puras, que constituyen el 45% de la unidad, con filitas oscuras (50%) y mármoles (5%).
- **Formación Tuy (Terciario, Mioceno superior-Plioceno):** aflora en la cuenca de Santa Lucía, Distritos Paz Castillo, Lander y Urdaneta del estado Miranda. Se caracteriza por una intercalación de conglomerados líticos mal consolidados con lutitas y cantidades menores de margas y areniscas. Las capas son de espesores variables, generalmente de 1 a 3 m con estratificación poco definida. Existen tres facies características de esta formación: una facies terrestre, de coloración heterogénea y frecuentes vetas de yeso, en la cual se incluye al Miembro Pichao, caracterizado por conglomerados gruesos de color rojo; una facies lacustre de colores claros y litología monótona y una facies fluvial (Picard y Pimentel, 1968).
- **Formación Aramina (Terciario, Mioceno Medio-Tardío):** aflora en la parte inferior de la cuenca del río Tuy, al este del estado Miranda. Está conformada por conglomerados basales que van de 30 a 50 m, que incluyen algunas capas de calizas con fragmentos angulares de esquistos, seguidos de lutitas de color gris verdoso y areniscas con escasas calizas limosas intercaladas en la parte inferior (González de Juana *et al.*, 1980).

- **Formación Siquire (Mioceno Medio-Tardío):** aflora en la parte norte de la cuenca de Santa Lucía, al este y oeste de Santa Lucía, y al noreste de Santa Teresa, estado Miranda. Consiste de areniscas bien estratificadas, intercaladas con limolitas y lutitas laminares, incluyendo algunos conglomerados. Las areniscas y conglomerados son líticos de cemento calcáreo y colores grisáceos. Las capas individuales tienen espesores entre 20 y 60 cm (González de Juana *et al.*, 1980).
- **Formación Cumaca (Mioceno Medio-Tardío):** aflora en el extremo oeste de la ensenada inferior del Río Tuy, al este del estado Miranda. La litología consiste en lutitas grises, verdosas, marrones y negras, con un porcentaje relativamente menor de areniscas (González de Juana *et al.*, 1980).

2.3.5. Aspectos antrópicos

Hay aproximadamente 600 fábricas adyacentes al Río Tuy y diversas actividades agrícolas. Las principales fábricas producen ron, productos químicos, pinturas, plásticos y alimentos. La mayoría de los sólidos y líquidos residuales domésticos, industriales y agrícolas son descargados dentro de los ríos sin tratamiento previo, siendo los principales contaminantes del Río Tuy y de sus principales tributarios (Mogollón *et al.*, 1990).

En las riberas del río se han establecido poblaciones como La Colonia Tovar, El Consejo, Las Tejerías, Guayas, Tacata, Cúa, Charallave, Ocumare, Santa Teresa, San José de Barlovento, Mamporal, Río Chico, Paparo, entre otras, además de numerosos caseríos y la ciudad de Caracas, ubicada en las riberas del Río Guaire, siendo este último uno de los tributarios del Río Tuy (Meléndez, 1987).

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación, se presentarán las etapas por las cuales se dieron respuesta a los objetivos planteados en esta investigación, siendo denominadas como etapa de campo y etapa de laboratorio. En la etapa de campo, se indicarán los puntos de muestreo y los pasos seguidos en cuanto a la recolección, transporte y almacenamiento de las muestras de sedimentos de fondo procedentes de la cuenca del Río Tuy, mientras que en la etapa de laboratorio se indicarán los procedimientos que se llevaron a cabo para la realización de los análisis de las muestras y obtención de los resultados.

3.1. ETAPA DE CAMPO

Las muestras de sedimentos de fondo analizadas fueron recolectadas en cuatro puntos a lo largo del Río Tuy (Hacienda Buen Paso, Guayas, Cúa y Boca de Paparo) y en tres puntos correspondientes a dos afluentes contaminados (Río Guaire y Río Caucagua) y uno no contaminado (Río Chuspita) durante el mes de marzo de 2013 (época de sequía). La ubicación de los puntos de muestreo del Río Tuy y de sus afluentes, así como la distancia de estos en relación a la naciente (Pico Codazzi) se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Puntos de muestreo a lo largo del Río Tuy y en afluentes, así como su distancia con respecto al Pico Codazzi. Datos tomados de Henríquez (2011).

Río Tuy				
Puntos de muestreo	Ubicación	Coordenadas U.T.M	Distancia (km)	Efluentes
Hacienda Buen Paso	San Francisco	694500E; 1138000N	20,6	Agropecuaria y doméstica
Guayas	Las Tejerías	702800E; 1134100N	39,9	Principalmente industrial
Cúa	Cúa-Los Claveles	730500E; 1123400N	70,2	Agropecuaria e industrial
Boca de Paparo	—————	829000E; 1150500N	262,0	Desembocadura
Afluentes				
Puntos de muestreo	Ubicación	Coordenadas U.T.M	Distancia (km)	
Río Guaire	Mopia-Santa Teresa	757800E; 1133500N	116,7	
Río Chuspita	San José de Chuspita	782084E; 1156914N	150,9	
Río Caucagua	Mendoza	789100E; 1133200N	160,7	

Los puntos de muestreo fueron escogidos en base a los resultados de Corg obtenidos por Nasser (2012) y a la cercanía de los mismos en cuanto a la naciente, parte media y desembocadura del Río Tuy, mientras que el análisis de las muestras procedentes de los afluentes permitieron realizar comparaciones entre las características de las SH presentes en sistemas contaminados y no contaminados.

Asimismo, los sedimentos fueron recolectados utilizando una pala de acero inoxidable en las márgenes de los ríos, en la parte media del canal y en pequeñas playas donde tienden a depositarse los sedimentos más finos, siendo estos últimos importantes ya que en ellos tiende a acumularse preferencialmente la materia orgánica (Manahan, 2000). Seguidamente, los sedimentos fueron tamizados a partir de tamices de 60 y 120 mallas, siendo de interés para este trabajo la fracción menor a 120 mallas (menor a 0,125 mm), ya que es la más activa desde el punto de vista geoquímico (Meléndez, 1987). Por último, las muestras fueron introducidas en bolsas plásticas debidamente rotuladas, para luego ser transportadas en cavas con hielo y refrigeradas en el laboratorio a una temperatura de 4 °C hasta el momento de su análisis, con el fin de evitar alteraciones en las muestras por actividad microbiana (Meléndez, 1987; Kawachi *et al.*, 2012).

3.2. ETAPA DE LABORATORIO

Esta etapa ha sido subdividida en cinco secciones: extracción de SH, análisis elemental de C, N y S, análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier acoplada con reflectancia total atenuada (IRFT-ATR), análisis por espectroscopía ultravioleta-visible (UV/Vis) y finalmente análisis de grupos funcionales.

3.2.1. Extracción de SH

Las fracciones de AH y AF fueron extraídas a partir de sedimentos correspondientes a la fracción menor a 120 mallas. El procedimiento de extracción se realizó a partir de muestras húmedas, por lo que fue necesario determinar el porcentaje de humedad de cada muestra para así obtener un estimado del peso en seco de las mismas. Para ello se pesó una fracción de cada muestra previamente homogeneizada y se llevó a sequedad en una estufa a una temperatura de aproximadamente 110 °C durante 24 horas. Transcurrido el lapso de tiempo antes señalado, las fracciones de cada muestra se dejaron enfriar en un desecador, para posteriormente ser llevadas a peso constante y así obtener por diferencia de peso el porcentaje de humedad. Las cantidades de muestra utilizada para la extracción, así como el porcentaje de humedad correspondiente a cada una se muestran en el apéndice A.

Como primer paso para la extracción de SH, se agregaron 2 L de ácido clorhídrico (HCl) 0,5 M a los sedimentos en un bidón de aproximadamente 20 L de capacidad, agitándose manualmente el sistema a intervalos regulares de tiempo durante 2 horas, para así eliminar la mayor cantidad de carbonatos, separándose posteriormente la solución sobrenadante por medio de centrifugación (10 min a 8500 rpm). Luego se añadieron 3 L de hidróxido de sodio (NaOH) 0,5 M al sólido residual en un bidón de 20 L de capacidad, para luego sellarse el sistema en atmósfera de nitrógeno (N₂) con la finalidad de evitar la oxidación de los compuestos orgánicos, realizando agitación manual del sistema a intervalos regulares de tiempo en un lapso de 24 horas (Meléndez, 1987). Estos pasos pueden ser visualizados en la figura 19.

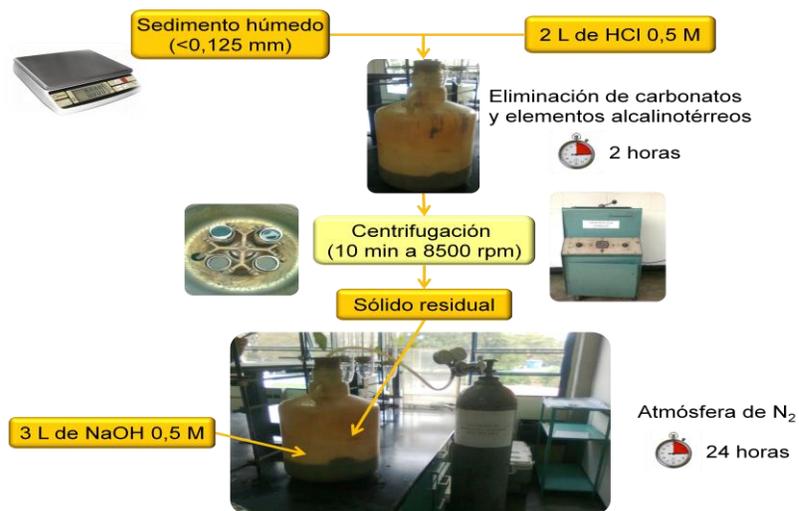


Figura 19. Esquema de extracción de SH a partir de sedimentos.

En la tabla 5 se muestran algunos reactivos utilizados para extraer SH, en donde se observa que el NaOH presenta una mayor eficiencia de extracción de SH en comparación a otros reactivos, siendo esta la razón por la cual fue utilizado como medio de extracción básico.

Tabla 5. Reactivos utilizados para extraer SH de suelos y sedimentos. Tomada y modificada de Stevenson (1994).

Extractante	Extracción (%)
NaOH	80
Na ₂ CO ₃	30
Na ₄ P ₂ O ₇ , NaF y sales orgánicas ácidas	30
Acetilacetona	30
Ácido fórmico (HCOOH)	55
Mezcla acetona/agua/HCl	20

Transcurrido el lapso de 24 horas, la solución fue separada del residuo sólido por centrifugación. Esta solución remanente, cuyo valor de pH oscilaba entre 11 y 13, se acidificó lentamente con HCl concentrado hasta alcanzar un valor de pH entre 1 y 2, siendo la condición favorable para que los AH comenzaran a precipitar, dejándose el sistema en reposo por 24 horas. Posteriormente, los AH fueron separados de la solución por centrifugación (Meléndez, 1987).

En cuanto a la purificación de los AH extraídos, éstos se redisolvieron en 50 mL de solución de hidróxido de potasio (KOH) 0,1 M con atmósfera de N₂, agregando posteriormente 20 mL de solución 0,1 M de cloruro de potasio (KCl) para flocular las arcillas presentes, separándose estas últimas por centrifugación después de 4 horas. Finalmente, la fracción de AH sólida fue obtenida por centrifugación del líquido y acidificación del mismo con HCl concentrado, lavada con abundante agua destilada y puesta a secar a temperatura ambiente. Este procedimiento de purificación se realizó hasta tres veces, lo cual dependió de la cantidad de AH obtenido a partir de los sedimentos (García *et al.*, 1994; Meléndez, 1987). Los pasos anteriormente descritos se pueden observar en la figura 20.

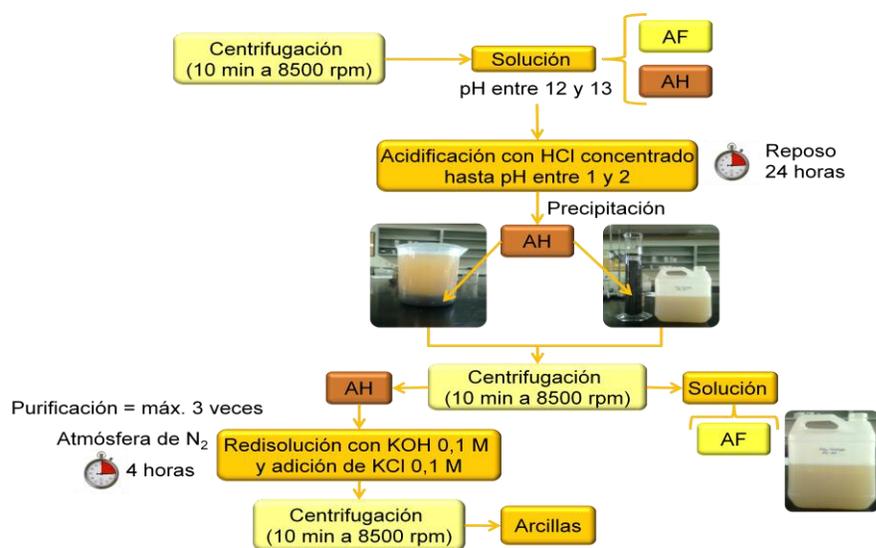


Figura 20. Esquema de separación y purificación de AH.

Respecto a la solución obtenida a partir de la precipitación de los AH, en donde se encontraba la fracción de AF que es soluble a valores de pH ácidos y básicos, la misma se pasó a través de una columna de resina de adsorción Amberlita XAD-8, siendo esta resina capaz de adsorber materiales con características hidrofóbicas de alto peso molecular como las SH, mientras que el resto del material no adsorbido estaría constituido por especies iónicas y compuestos orgánicos hidrofílicos difíciles de extraer de la solución acuosa. La fracción de AF adsorbida por la resina, que constituye

aproximadamente el 40% de los compuestos orgánicos presentes en la solución, es la fracción de AF analizada en este trabajo, debido a su facilidad de extracción de la fase acuosa (Meléndez, 1987).

El siguiente paso fue el de eliminar los iones Cl^- de los AF adsorbidos en la resina XAD-8, para lo cual se dejó pasar abundante agua deionizada a través de la columna, verificándose la eliminación de esta especie iónica utilizando gotas de una solución 1 M de AgNO_3 . En cuanto a la elución de los AF adsorbidos, esta fue realizada utilizando una solución de NaOH 0,1 M. Seguidamente, la solución obtenida, que contenía fulvatos a causa de la elución con NaOH , se pasó a través de una columna cargada con resina de intercambio catiónico (Amberlita IR-120), a partir de la cual quedaron adsorbidos los iones Na^+ presentes en la solución y al mismo tiempo se liberaron iones H^+ que se encontraban presentes en la resina, regenerándose de esta forma la fracción de AF en solución, cuyos valores de pH oscilaron entre 2 y 3 (Ver apéndice B). Finalmente, la fracción de AF sólida se obtuvo por liofilización mediante un equipo marca LABCONCO de la solución acuosa, la cual previamente se llevó a un volumen de aproximadamente 50 mL mediante rotaevaporación. Este procedimiento está representado en la figura 21.

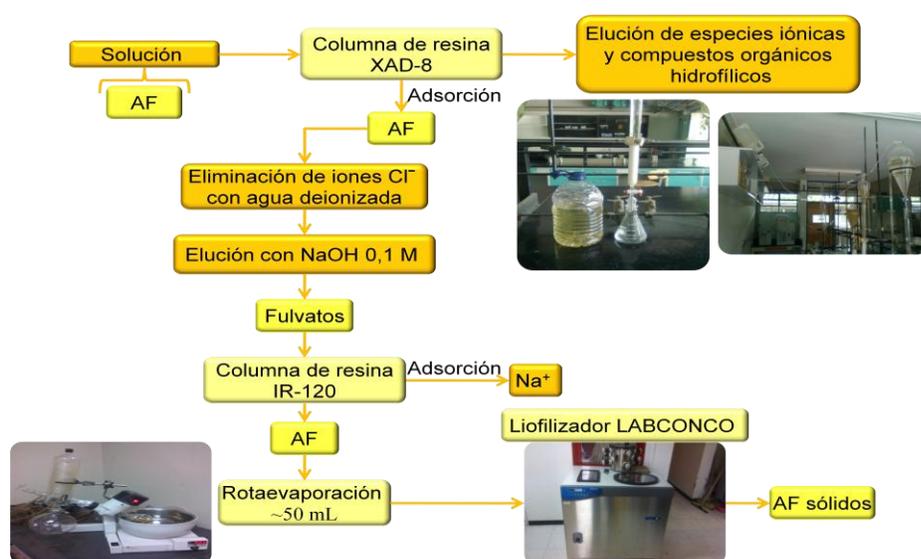


Figura 21. Esquema de separación y purificación de AF.

3.2.2. Análisis elemental de C, N y S

A partir de las muestras de sedimentos, se determinó la concentración de carbono (total, orgánico e inorgánico), nitrógeno y azufre total mediante diversas técnicas analíticas, las cuales serán descritas en los siguientes apartados, con la finalidad de determinar la relación existente entre los sedimentos y el material húmico extraído. Adicionalmente, estos análisis se realizaron directamente sobre las fracciones de AH y AF extraídas de los sedimentos, con la excepción de que únicamente se realizó el análisis de carbono y nitrógeno total debido a la cantidad de fracciones extraídas y de que la relación elemental de estas especies es un factor importante para determinar la influencia tanto natural como antrópica sobre la formación de las SH (Meléndez, 1987).

3.2.2.1. Carbono total (Ct)

El contenido de Ct en las muestras se determinó utilizando un analizador de carbono marca LECO (modelo C-144), el cual se fundamenta en el proceso de combustión seca. Para ello se pesaron aproximadamente 0,2 g de muestras de sedimentos y 50 mg de AH o AF previamente pulverizados en botes de combustión por separado. Adicionalmente, se mezcló cuidadosamente la muestra de sedimentos con 0,2 g de trióxido de tungsteno (WO_3), el cual actuó como un catalizador del proceso de combustión, mientras que para los AH y AF se les agregó aproximadamente 0,1 g de óxido de aluminio (Al_2O_3), el cual actuó como retardante durante el análisis (Martínez y Martínez, 2012).

Posteriormente, se introdujeron las muestras en el analizador. El equipo utilizado se caracteriza por trabajar bajo una atmósfera de oxígeno de alta pureza (99,5%), presión de 40 psi y temperatura de 1500 °C, siendo los factores que propiciaron la combustión de las muestras, en donde el carbono (orgánico e inorgánico) fue oxidado a dióxido de carbono (CO_2), siendo este último medido por una celda infrarroja. A partir de la señal obtenida de las vibraciones 'stretching' o de estiramiento del enlace C=O del CO_2 , el sistema computarizado convirtió esta señal en porcentaje de Ct presente en la muestra

mediante la construcción de una curva de calibración (Martínez y Martínez, 2012; LECO Corporation, 2008). La exactitud del método fue determinada utilizando un material de referencia certificado para sedimentos fluviales (GBW 07309), mientras que la presión se obtuvo mediante el análisis por triplicado de una muestra escogida aleatoriamente. El procedimiento de análisis de Ct se muestra en la figura 22.

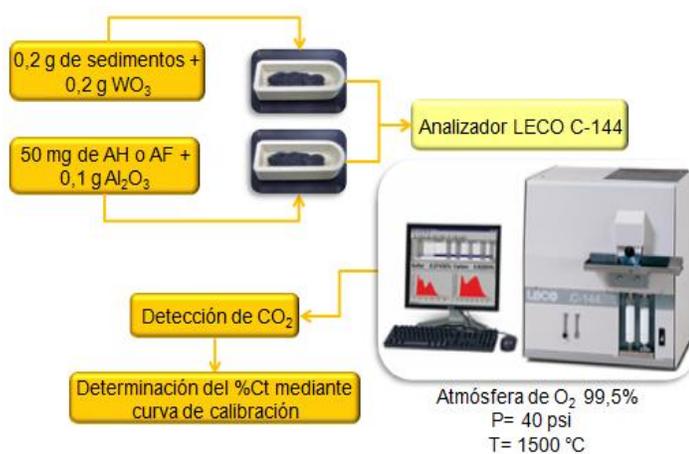
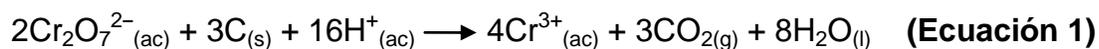


Figura 22. Esquema para la determinación de Ct.

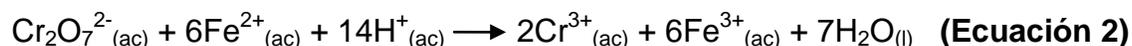
3.2.2.2. Carbono orgánico (Corg)

La concentración de Corg se determinó mediante el método de oxidación Walkley-Black, fundamentado por la siguiente reacción:



En relación a lo anterior, se pesó entre 0,10 y 0,25 g de sedimentos y se colocó en un matraz de 125 mL. Luego se agregaron 10 mL de una solución 0,5 M de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) y 20 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), lo cual produjo la oxidación de la muestra, para después dejar esta solución en reposo por 30 min. Transcurrido el lapso de tiempo antes señalado, se enrasó la solución con agua destilada hasta un volumen de 75 mL y se colocó en reposo nuevamente por 12 horas (Meléndez, 1987). Finalmente, el exceso de dicromato se valoró por retroceso con una solución estándar 0,25 M de sulfato ferroso amónico hexahidratado o sal de Mohr

(Fe[NH₄]₂[SO₄]₂·6H₂O), cuya reacción se muestra en la ecuación 2, utilizando como indicador el complejo ferroso de ortofenantrolina (ferroina) 0,025 M hasta el cambio de viraje de color verde azulado a rojo pardo, el cual se identificó mediante la preparación de un blanco (Marín *et al.*, 2002).



La concentración de Corg se determinó mediante la ecuación 3, mientras que el procedimiento descrito para la determinación de Corg se puede observar en la figura 23.

$$\% \text{Corg} = \frac{3 \times \left(1 - \frac{S}{B}\right)}{\text{g muestra}} \quad \text{(Ecuación 3)}$$

Donde:

B= volumen del Fe[NH₄]₂[SO₄]₂·6H₂O gastado en el blanco.

S = volumen del Fe[NH₄]₂[SO₄]₂·6H₂O gastado en la titulación.

3= relación estequiométrica de las especies Fe⁺², Cr₂O₇²⁻ y C en la reacción.

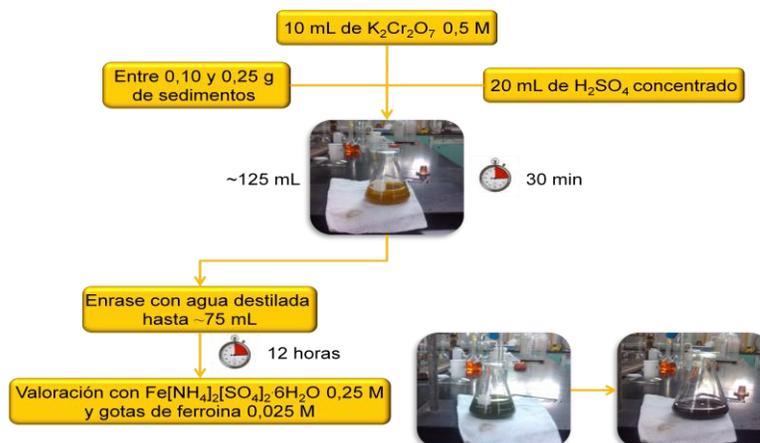


Figura 23. Esquema para la determinación de Corg.

3.2.2.3. Carbono inorgánico (Cinorg)

El contenido de carbono inorgánico se obtuvo por diferencia entre los valores de concentración de Ct y Corg (ecuación 4).

$$\text{Cinorg} = \text{Ct} - \text{Corg} \quad \text{(Ecuación 4)}$$

3.2.2.4. Nitrógeno total (Nt)

Las concentraciones de Nt se obtuvieron a partir de la técnica de digestión ácida Kjeldahl. Esta técnica se dividió en tres etapas: a) Digestión de la muestra, b) Destilación del amoniaco y c) Titulación ácido-base.

a) Digestión de la muestra: este paso consistió en agregar en los tubos Kjeldahl aproximadamente 0,2 g de sedimentos y 50 mg de AH o AF por separado. Luego se añadió 2 g de una mezcla constituida por 93,7% de sulfato de potasio (K_2SO_4) y 6,3% sulfato de cobre (II) ($CuSO_4$), la cual actuó como catalizador, junto con 3 mL de H_2SO_4 concentrado y dos perlas de ebullición. Posteriormente, los tubos Kjeldahl se colocaron en un bloque para digestión marca TECATOR digestion system 40, aumentando la temperatura gradualmente desde 90 a 360°C en un intervalo de aproximadamente 4 horas, para luego dejarlos enfriar a temperatura ambiente. Seguidamente, las muestras se diluyeron con agua destilada y se separo el sólido residual de la solución por filtraron (Jackson, 1976). El proceso de digestión de la MO para la formación de amonio (NH_4^+) se muestra en la ecuación 5 y el procedimiento en la figura 24.

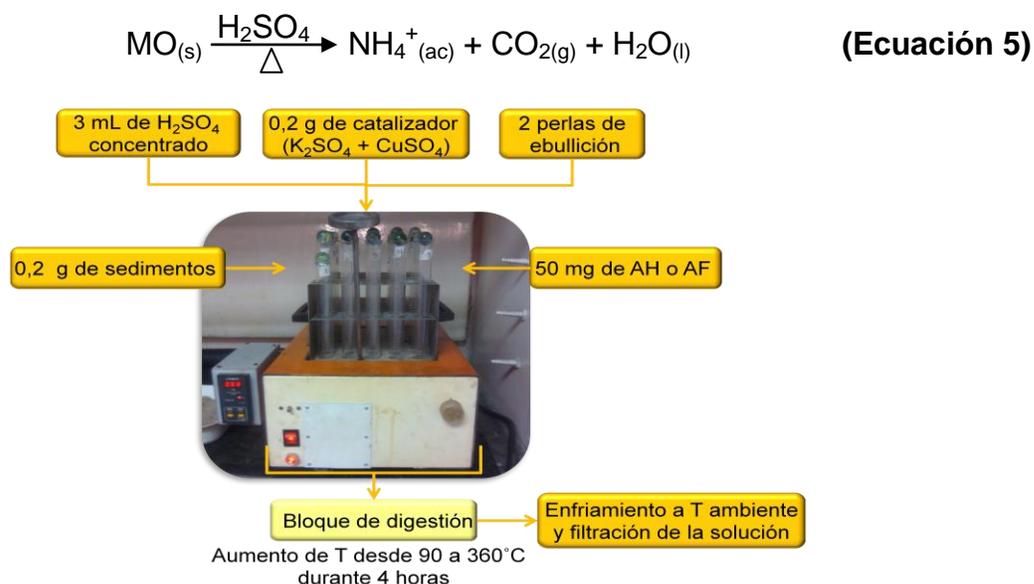


Figura 24. Esquema de digestión de la muestra.

b) Destilación del amoniaco: las soluciones obtenidas en la etapa de digestión se colocaron nuevamente dentro de los tubos Kjeldahl. Adicionalmente, se ensambló el sistema de destilación, el cual se llevó a cabo en un equipo marca Kjeltect System 1002 Distilling Unit-TECATOR, conectando en cada proceso de destilación un matraz que contenía 10 mL de ácido bórico (H_3BO_3) al 2% y cinco gotas de indicador mixto (rojo de metilo y azul de metileno en una relación 2:1) al tubo de destilación del equipo. Posteriormente, se agregó 15 mL de NaOH al 35% en un tubo Kjeldahl, cuya solución sería destilada en ese instante, ajustando rápida y cuidadosamente el mismo al embudo del equipo. El procedimiento de destilación terminaba cuando la coloración del matraz cambiaba de violeta (pH=4,2) a verde azulado (pH=6,3), donde cada solución ocupó un volumen de aproximadamente 75 mL, dejándose reposar durante 5 min a temperatura ambiente (Jackson, 1976; Sierra *et al.*, 2007). En la ecuación 6 se observa la formación de NH_3 a partir del NH_4^+ formado durante la digestión, mientras que en la ecuación 7 se muestra la reacción del NH_3 con el H_3BO_3 . El procedimiento de destilación se ilustra en la figura 25.

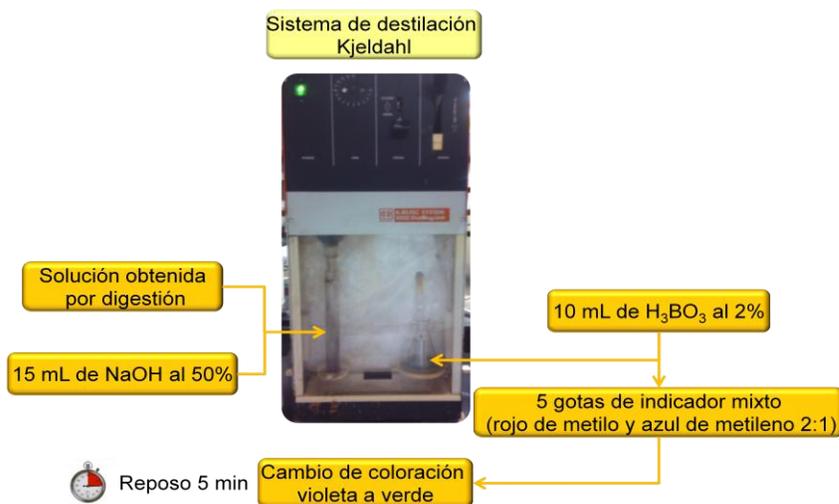
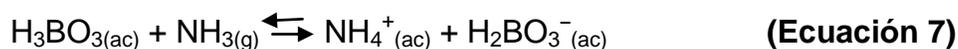
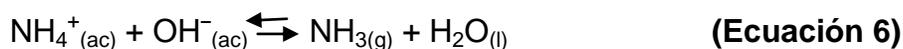
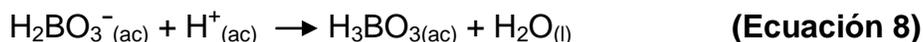


Figura 25. Esquema de destilación de la muestra.

- c) Titulación ácido-base: en este último paso, se titularon las soluciones obtenidas de la destilación con HCl estandarizado 0,01M, en donde el ión dihidrogenoborato (H_2BO_3^-) formado del paso anterior interaccionó con los protones del medio, formándose nuevamente H_3BO_3 , como se observa en la ecuación 8 (Jackson, 1976; Sierra *et al.*, 2007).



La concentración de Nt se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\%N = \frac{(\text{Vmuestra} - \text{Vblanco}) \times M \times 14,007 \times 100}{\text{g muestra} \times 1000} \quad \text{(Ecuación 9)}$$

Donde:

Vmuestra= volumen de ácido consumido en la titulación (mL).

Vblanco= volumen de ácido consumido en el blanco (mL).

M= concentración del HCl (mol/L).

14,007= peso atómico del nitrógeno (g/mol).

3.2.2.5. Azufre total (St)

El contenido de St se determinó en un analizador LECO SC-432. En relación a esto, se pesó aproximadamente 0,2 g de sedimentos en un bote de combustión. Posteriormente, la muestra fue mezclada con 0,2 g de WO_3 que actuó como catalizador y se introdujo en el horno del analizador a una temperatura de 1350°C . A partir de una corriente de oxígeno tuvo lugar la combustión total de la muestra, formándose trióxido y dióxido de azufre (SO_3 y SO_2). Estos gases formados pasaron a un detector de infrarrojo, el cual midió la absorción correspondiente a la vibración de 'stretching' o estiramiento del doble enlace S=O (Bullock *et al.*, 2002; LECO Corporation, 2002). Seguidamente, un procesador convirtió la señal, obteniéndose el resultado directo del %S mediante la construcción de una curva de calibración. El procedimiento de análisis de St se muestra en la figura 26.

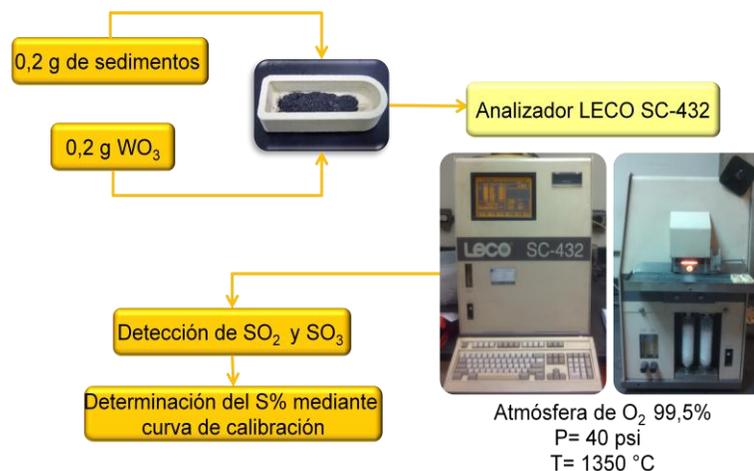


Figura 26. Esquema para la determinación de S.

3.2.3. Análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier acoplada con reflectancia total atenuada (IRFT-ATR)

Según Stevenson (1994) la espectroscopia IR es una técnica muy útil en el estudio de las SH por las siguientes razones:

- Da información clave respecto a la naturaleza, reactividad y arreglo estructural de los grupos funcionales, especialmente aquellos que contienen oxígeno.
- Permite detectar la presencia o ausencia de impurezas inorgánicas (iones metálicos, arcillas) en las fracciones de SH.
- Es útil en cuanto al estudio de las interacciones de pesticidas y otras moléculas de estructura definida con las SH.
- Complementa los estudios de caracterización de complejos organometálicos.
- La técnica es adecuada para análisis semicuantitativos.

La técnica se fundamenta en el principio de absorción de las moléculas orgánicas en la región de IR, causada por el movimiento rotacional y vibracional de los grupos funcionales y enlaces químicos de las moléculas. Esencialmente, existen dos movimientos vibracionales en las moléculas: vibraciones 'stretching', denominado algunas veces como vibraciones de estiramiento o de tensión, en donde los átomos

permanecen en el mismo eje del enlace pero la distancia entre cada uno incrementa o disminuye y vibraciones 'bending', denominada algunas veces como vibraciones de deformación o de torsión, donde las posiciones de los átomos cambian relativamente respecto al eje original del enlace. Las vibraciones bending generalmente requieren menor energía y son encontradas a menores valores de frecuencia que las vibraciones stretching (Stevenson, 1994). En la figura 27 se representan los diferentes movimientos vibracionales más importantes de las moléculas.

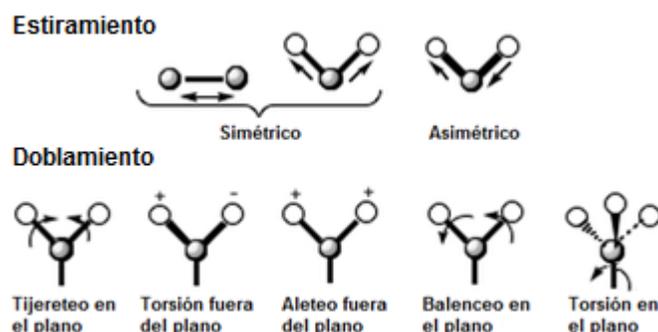


Figura 27. Movimientos vibracionales de las moléculas. Tomada de Columbia University (2007).

Para obtener un espectro de IR, la muestra es irradiada con radiación IR de sucesivas longitudes de onda, desde 2,5 a 25 μ (4000 a 400 cm^{-1}) y la cantidad de radiación transmitida por la muestra es medida por un detector, transformándose la señal a porcentaje de radiación transmitida por cada longitud de onda en un tiempo de 5 a 20 min, obteniéndose un gráfico de transmitancia respecto a la frecuencia o longitud de onda (Stevenson, 1994).

En relación a esto, el equipo utilizado para determinar los espectros de IR (Varian 640-IR) trabajó en función de una operación matemática compleja, conocida como transformada de Fourier, la cual requiere una considerable cantidad de memoria y potencia de cálculo, siendo esta la razón para que todos los espectrómetros IRFT incorporen un sistema computarizado que realice dicha operación matemática, transformando la intensidad transmitida por la muestra respecto al tiempo, $I(t)$, en

intensidad transmitida en función de la frecuencia, $I(\nu)$. La gran ventaja de estos análisis es su rapidez de análisis y precisión, ya que solo requirió de pocos segundos y la muestra fue irradiada 32 veces, reduciendo así posibles error (Skoog *et al.*, 2008).

En cuanto al análisis de las fracciones de AH y AF, la técnica de espectroscopía IRFT se adaptó al método de reflectancia total atenuada (ATR), para lo cual se requirió únicamente la pulverización de 0,5 mg de muestra sólida como tratamiento previo, considerándose la poca cantidad de SH extraídas y la necesidad de optar por un método no destructivo que permitiera la utilización de estas muestras para análisis posteriores. El método de ATR consistió en utilizar un accesorio para el análisis de muestras líquidas y sólidas que se adaptó al espectrómetro, el cual operó mediante la medición de los cambios que se producen en un haz de luz infrarroja reflejado interna y totalmente cuando el mismo entra en contacto con la muestra. Esto ocurre cuando el haz es dirigido hacia un cristal presente en el accesorio (ZnSe), el cual es ópticamente denso y presenta un alto índice de refracción en un ángulo de 45° (PerkinElmer, 2005).

El fenómeno de reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal y entra en contacto con la muestra. Esta onda evanescente penetra solo unas pocas micras más allá de la superficie del cristal y en la muestra ($0,5 \mu - 5 \mu$), por lo que se procuró un buen contacto entre ambos. En las regiones del espectro infrarrojo, donde la muestra absorbió la energía, la onda evanescente fue atenuada o alterada. Posteriormente, la energía atenuada de cada onda evanescente salió por el extremo opuesto del cristal y pasó al detector del espectrómetro de IRFT (PerkinElmer, 2005). En la figura 28 se ilustra el fenómeno de ATR.

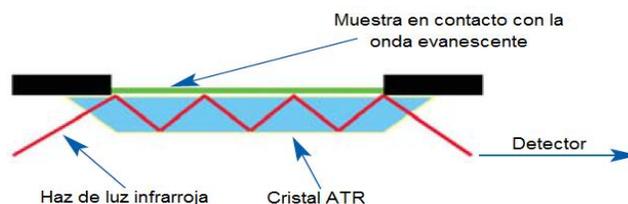


Figura 28. Sistema ATR de reflexión múltiple. Tomada de PerkinElmer (2005).

Seguidamente, el sistema generó un espectro de infrarrojo por ATR que el software transformó mediante cálculos complejos a espectros de IRFT por transmitancia, identificándose en este trabajo como espectros IRFT-ATR, los cuales son semejantes a aquellos espectro por transmitancia obtenidos por el método de elaboración de pastillas de bromuro de potasio (KBr), siendo esto importante ya que éste último es el método más utilizado para el análisis por espectroscopía IRFT de SH, con la desventaja de que este método es destructivo y requiere mayores precauciones al momento de realizar las pastillas (García *et al.*, 1994; Álvarez, 2003). De esta manera, fue posible realizar comparaciones con las señales de los espectros obtenidos en otros trabajos.

En la tabla 6 se muestran las señales más comunes de un espectro IR de AH y AF, al igual que su posible interpretación y en la figura 29 se muestra el procedimiento a llevar a cabo para la obtención de un espectro IR.

Tabla 6. Algunas de las bandas prominentes observadas en espectros IR de AH y AF. Tomada de Manahan (2000).

Banda de absorción	Asignación
3400 cm ⁻¹	Estiramiento O–H de puentes de hidrógeno de grupos OH fenólicos y alifáticos.
2920 cm ⁻¹	Estiramiento asimétrico de enlaces C–H alifáticos en grupos CH ₃ y CH ₂ .
2860 cm ⁻¹	Estiramiento simétrico de enlaces C–H alifáticos en grupos CH ₃ y CH ₂ .
1720 cm ⁻¹	Estiramiento C=O de grupos COOH y probablemente carbonilos cetónicos
1630 cm ⁻¹	Estiramiento C=C en anillos aromáticos, estiramiento asimétrico de COO ⁻ , puentes de hidrógeno C=O o estiramiento C=C de alquenos conjugados con grupos carbonilos u otros dobles enlaces.
1540 cm ⁻¹	Estiramiento C=C de grupos aromáticos o doblamiento N–H
1420 cm ⁻¹	Doblamiento O–H de alcoholes, ácidos carboxílicos y fenoles, así como doblamiento de grupos alifáticos CH ₃ y CH ₂ .
1240 cm ⁻¹	Estiramiento C–O y doblamiento O–H de grupos COOH
1050 cm ⁻¹	Doblamiento O–H y estiramiento C–O en polisacáridos, grupos fenólicos y alcoholes o Si–O de silicatos como impurezas.
940-800 cm ⁻¹	Doblamiento fuera del plano de enlaces C–H aromáticos.

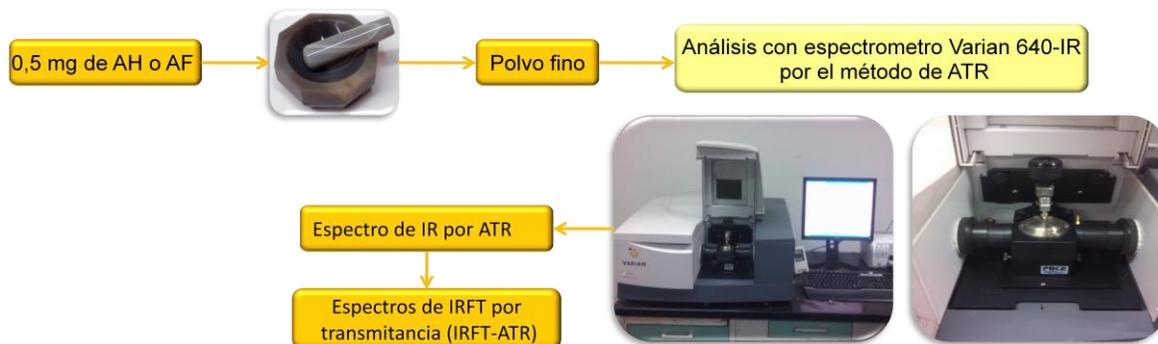


Figura 29. Esquema para la obtención de un espectro IRFT-ATR.

3.2.4. Análisis por espectroscopía ultravioleta-visible (UV/Vis)

Los análisis por espectroscopía UV/Vis se realizaron en la región del espectro electromagnético comprendida por las longitudes de onda de 245, 465 y 665 nm, utilizando un equipo marca Thermo Scientific GENESYS 10S UV-Vis. A partir de las alícuotas obtenidas de las soluciones resultantes de las etapas del proceso de extracción de SH (por eliminación de carbonatos, previo a la utilización de la resina XAD-8 y después del uso de la misma), se determinaron las concentraciones de carbono orgánico disuelto (COD) presentes en dichas soluciones, con la finalidad de observar las variaciones de COD asociadas a estas etapas de extracción.

Según Martínez (1989), es posible cuantificar los valores de COD por absorbancia a 245 nm, utilizando celdas de cuarzo para poder acceder a esta zona de longitud de onda. Para ello se prepararon soluciones estándar de biftalato de potasio ($C_8H_5KO_4$) de 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm y 25 ppm, ya que los grupos ftalato representan una estructura muy significativa en las moléculas de las sustancias naturales disueltas (Martínez, 1989).

Adicionalmente, se midió la absorbancia a 465 y 665 nm en las fracciones de AH y AF, con la finalidad de obtener la relación de absorbancias a estas longitudes de onda, abreviada como relación E_4/E_6 , a partir de soluciones de AH o AF en $NaHCO_3$ a pH 8,2 y cuyos valores permiten establecer el grado de humificación, alifaticidad y aromaticidad

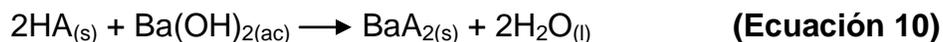
de las SH (Martínez, 1989). Para estas determinaciones se pesó aproximadamente 5 mg de AH o AF, disolviéndose luego en 25 mL de solución 0,05 M de NaHCO₃ y midiéndose la absorbancia en celdas de vidrio a 465 y 665 nm.

3.2.5. Análisis de grupos funcionales

En esta sección se describirán los pasos para la determinación de la acidez total, grupos COOH (carboxílicos) y grupos OH (fenólicos), los cuales sustentarán la información obtenida a partir de los análisis espectroscópicos.

3.2.5.1. Acidez total

Se pesó aproximadamente 5 mg de muestra (AH o AF), la cual se introdujo en un matraz de 125 mL. Posteriormente, se adicionó 20 mL de una solución 0,1 M de hidróxido de bario (Ba(OH)₂) y se desplazó el aire del matraz con nitrógeno, dejando el sistema en reposo por 24 horas. La reacción del Ba(OH)₂ con los ácidos orgánicos (HA) se presenta en la ecuación 10.



Seguidamente, se tituló la solución potenciométricamente con una solución estándar 0,5 M de HCl hasta un pH de 8,4 (Schnitzer, 1972). El procedimiento para la determinación de la acidez total se muestra en la figura 30.



Figura 30. Esquema para la determinación de la acidez total.

La acidez total se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Acidez total (mmol/g)} = \frac{(V_b - V_m) \times M \times 1000}{\text{mg de muestra}} \quad \text{(Ecuación 11)}$$

Donde:

V_b = volumen de ácido utilizado para el blanco (L).

V_m = volumen de ácido utilizado para el titulado (L).

M = molaridad del ácido (mol/L).

3.2.5.2. Grupos COOH (carboxílicos)

Se pesó aproximadamente 5 mg de muestra (AH o AF), la cual se introdujo en un matraz de 125 mL. Posteriormente, se adicionó 10 mL de una solución 0,5 M de acetato de calcio ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) más 40 mL de agua destilada libre de CO_2 , dejando el sistema en reposo por 24 horas. La reacción del $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ con los grupos carboxílicos ($\text{R}-\text{COOH}$) se muestra en la ecuación 12.



Finalmente, se tituló la solución potenciométricamente con una solución estándar 0,1 M de NaOH hasta un pH de 9,8 (Schnitzer, 1972). El procedimiento para la determinación de grupos COOH se muestra en la figura 31.

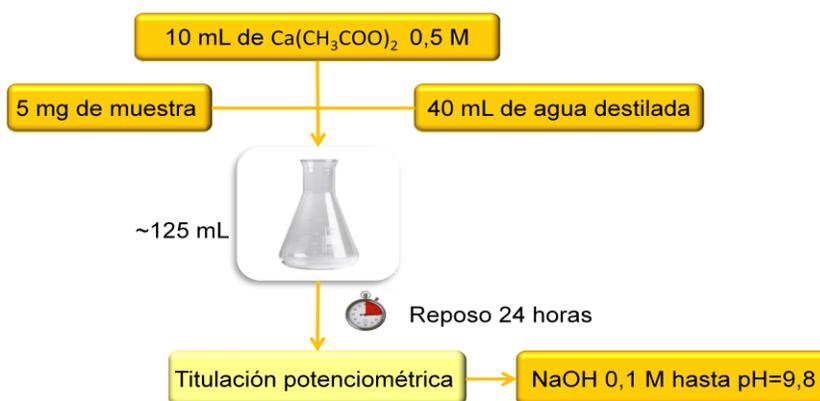


Figura 31. Esquema para la determinación de grupos COOH.

El contenido de grupos COOH se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{COOH (mmol/g)} = \frac{(V_m - V_b) \times M \times 1000}{\text{mg de muestra}} \quad \text{(Ecuación 13)}$$

3.2.5.3. Grupos OH (fenólicos)

El contenido de OH fenólicos (o más correctamente, grupos OH acídicos) fue calculado por diferencia entre el valor de la acidez total y el contenido de grupos COOH determinados para cada muestra, como se observa en la ecuación 14 (Stevenson, 1994).

$$\text{OH fenólicos (mmol/g)} = \text{Acidez total} - \text{COOH} \quad \text{(Ecuación 14)}$$

4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En las siguientes secciones se presentan los resultados obtenidos de los análisis realizados sobre los sedimentos recolectados en la cuenca del Río Tuy y en las fracciones de AH y AF extraídas de los mismos, con la finalidad de dar respuesta a los objetivos planteados en esta investigación. Estas secciones han sido clasificadas de la siguiente manera: análisis elemental de Ct, Corg, Cinorg, Nt y St sobre el sedimento, extracción de AH y AF, análisis elemental de C y N en las fracciones de AH y AF, análisis por espectroscopía IRFT-ATR, análisis por espectroscopía UV/Vis y análisis de grupos funcionales.

4.1. Análisis elemental de Ct, Corg, Cinorg, Nt y St sobre el sedimento

En términos de medir la precisión de los resultados obtenidos para el análisis elemental de Ct, Corg, Nt y St, se llevaron a cabo dichos análisis por triplicado a muestras escogidas aleatoriamente, donde los valores correspondientes a la desviación estándar y al coeficiente de variación relativo indicaron un menor grado de dispersión de los resultados respecto al valor promedio (apéndices D, E, F y G), deduciéndose buena reproducibilidad de los resultados.

En cuanto al análisis de la exactitud, ésta solamente se realizó para las medidas de Ct, Corg y Nt a partir del análisis de estas especies con patrones de referencia certificados (GBW 07309 para Ct y Corg; muestras de ríos para Nt), cuyos valores obtenidos arrojaron un menor grado de dispersión en cuanto al valor teórico asociado a dichos patrones, de manera que se infiere buena confiabilidad de las medidas obtenidas por los métodos de análisis empleados. Los resultados del análisis de exactitud se muestran en los apéndices D, E y F.

Por otra parte, en la tabla 7 se exponen los valores de concentración de Ct, Corg, Cinorg, Nt y St obtenidos para la fracción de sedimentos menor a 120 mallas (< 0,125 mm) recolectados a lo largo del Río Tuy (identificados con la abreviatura "T") y en sus

respectivos afluentes (identificados con la abreviatura “A”). Las cantidades utilizadas de sedimentos para estos análisis se muestran en el apéndice C.

Tabla 7. Valores obtenidos del análisis elemental de Ct, Corg, Cinorg, Nt y St en los sedimentos recolectados en la cuenca del Río Tuy durante la época de sequía.

Puntos de muestreo		%Ct (± 0,03%)	%Corg (± 0,03%)	%Cinorg (± 0,04%)	%Nt (± 0,02%)	%St (± 0,01%)
T1	Hda. Buen Paso	0,90	0,47	0,43	0,09*	0,08*
T2	Guayas	3,09	2,81	0,28	0,36	0,43
T3	Cúa	1,38*	0,53	0,85	0,11	0,08
A1	Río Guaire	3,11	1,20	1,91	0,13	0,26
A2	Río Chuspita	0,88	0,52	0,36	0,10	0,11
A3	Río Caucagua	0,81	0,48	0,33	0,09	0,16
T4	Boca de Paparo	1,04	0,56*	0,48	0,11	0,06

* Promedio de réplicas

A partir de los resultados de la tabla 7, se obtuvieron para los sitios que según Meléndez (1987) y Mogollón (1989) son considerados no contaminados o poco intervenidos por las actividades antrópicas (Hacienda Buen Paso y Río Chuspita) los siguientes intervalos de concentración: Ct aproximadamente de 0,90%, Corg entre 0,47 y 0,52%, Cinorg entre 0,36 y 0,43%, Nt entre 0,09 y 0,10% y St entre 0,08 y 0,11%. En relación a lo anterior, Los valores que conforman cada intervalo de concentración de las especies analizadas son muy similares entre sí, por lo que pudieran estar indicando condiciones semejantes en el sistema natural para Hda. Buen Paso y Río Chuspita.

Con respecto al resto de los sitios muestreados, los cuales según Meléndez (1987) y Mogollón (1989) son afluentes (Río Guaire y Río Caucagua) y puntos a lo largo del Río Tuy (Guayas, Cúa y Boca de Paparo) considerados contaminados, se obtuvieron en general los siguientes intervalos de concentración: Ct entre 0,81 y 3,11%, Corg entre 0,48 y 2,81%, Cinorg entre 0,28 y 1,91%, Nt entre 0,09 y 0,36% y St entre 0,06 y 0,43%. En contraste a lo observado para sitios no contaminados, los valores que conforman cada intervalo de concentración de las especies analizadas presentan un mayor rango de variabilidad para sitios contaminados, indicativo de posibles diferencias

en cuanto a las condiciones predominantes en el sistema natural para cada uno de estos puntos.

Adicionalmente, en la tabla 8 se comparan los valores promedio y desviación estándar de los resultados obtenidos para Ct, Corg, Nt y St con los reportados por otros autores para sitios contaminados y no contaminados de la cuenca del Río Tuy durante la época de sequía.

Tabla 8. Valores de concentración promedio y desviación estándar de Ct, Corg, Nt y St reportados por otros autores y obtenidos en este estudio para sedimentos recolectados en zonas contaminadas y no contaminadas de la cuenca del Río Tuy durante la época de sequía.

%Ct		
Referencias	Zona no contaminada	Zona contaminada
Meléndez (1987)	0,52 ± 0,24 (n=3)	1,11 ± 0,75 (n=10)
Nasser (2012)	1,08 ± 0,34 (n=5)	1,51 ± 0,77 (n=27)
López (2013) ^a	0,89 ± 0,01 (n=2)	1,89 ± 1,13 (n=5)
%Corg		
Referencias	Zona no contaminada	Zona contaminada
Meléndez (1987)	0,36 ± 0,20 (n=3)	0,60 ± 0,47 (n=10)
Mogollón (1989)	0,42 ± 0,10 (n=9)	0,79 ± 0,32 (n=62)
García et al. (1994)	0,39 ± 0,07 (n=7)	0,76 ± 0,12 (n=8)
Nasser (2012)	0,56 ± 0,36 (n=5)	0,89 ± 0,77 (n=27)
López (2013) ^a	0,50 ± 0,04 (n=2)	1,11 ± 0,99 (n=5)
%Nt		
Referencias	Zona no contaminada	Zona contaminada
Meléndez (1987)	0,10 ± 0,01 (n=3)	0,16 ± 0,10 (n=5)
García et al. (1994)	0,10 ± 0,02 (n=7)	0,18 ± 0,02 (n=8)
Nasser (2012)	0,11 ± 0,05 (n=5)	0,14 ± 0,10 (n=27)
López (2013) ^a	0,10 ± 0,01 (n=2)	0,16 ± 0,11 (n=5)
%St		
Referencias	Zona no contaminada	Zona contaminada
Nasser (2012)	0,05 ± 0,04 (n=5)	0,12 ± 0,17 (n=27)
López (2013) ^a	0,10 ± 0,02 (n=2)	0,20 ± 0,15 (n=5)

^a Este estudio n= número de muestras

Como puede observarse en la tabla 8, el promedio de los valores de concentración de Ct obtenido para sitios no contaminados en la cuenca del Río Tuy presentaron un bajo grado de dispersión ($0,89\% \pm 0,01\%$), posiblemente debido a que el aporte de Corg principalmente por material vegetal degradado y Cinorg por meteorización y erosión de mármoles presentes en los principales cuerpos litológicos como el Esquisto de Las Mercedes para Hda. Buen Paso y Esquisto de Chuspita para Río Chuspita, son similares para dichos puntos.

Asimismo, el valor promedio de Ct antes mencionado se encuentra dentro del rango de valores expuestos por Meléndez (1987) y Nasser (2012) para sitios no contaminados, siendo éstos últimos los valores promedio mínimo ($0,52\% \pm 0,24\%$) y máximo ($1,08\% \pm 0,34\%$), respectivamente. Adicionalmente, el valor de Ct para Hda. Buen Paso obtenido en este estudio ($0,90\%$) es aproximadamente tres veces mayor al reportado por Meléndez (1987), siendo este último de $0,27\%$, mientras que para Río Chuspita no se evidenciaron cambios importantes, por lo que posiblemente en Hda. Buen Paso el valor de Ct podría deberse a una acumulación reciente de material orgánico terrestre degradado presente en los suelos, siendo como principalmente fuente plantas vasculares, producto de la erosión observada de los mismos alrededor del canal. Otra posible contribución de materia orgánica en Hda. Buen Paso, sería a partir de fuentes antrópicas como consecuencia de las descargas de efluentes domésticos y agropecuarios procedentes de localidades cercanas a la zona, las cuales a pesar de que podrían no ser lo suficientemente importantes como para alterar las condiciones de un sistema no contaminado desde el punto de vista de Corg, podría ser un indicio del posible incremento de materia orgánica por influencia humana en Hda. Buen Paso durante los últimos 20 años.

Por otro lado, los sedimentos analizados por Nasser (2012) correspondieron a la fracción menor a $0,063$ mm, por lo tanto es de esperarse una mayor concentración de Ct así como de otras especies químicas para esta última fracción en comparación a la analizada en esta investigación, debido a que según Kleber *et al.* (2007) los sedimentos

asociados a una menor granulometría presentan una mayor área superficial para que ocurran interacciones químicas tanto iónicas como moleculares que permitan una mayor acumulación de material orgánico e inorgánico, aumentando por lo tanto las concentraciones de Ct.

En contraste, el valor promedio de Ct obtenido en esta investigación para sedimentos recolectados en sitios contaminados ($1,89\% \pm 1,13\%$) presentó una mayor variabilidad respecto al obtenido para sitios no contaminados (tabla 8), indicativo de que podrían estar ocurriendo diferentes grados de contribución de Corg y Cinorg en estos puntos, ya sea por el volumen de descargas de efluentes domésticos, industriales y agropecuarios, el volumen de material que es transportado por el río y las características litológicas predominantes en dichos sitios.

Asimismo, en la tabla 7 se observa que los puntos que presentaron la mayor y menor concentración de Ct corresponden a Río Guaire (3,11%) y Río Caucagua (0,81%), respectivamente. En relación a lo anterior, se deduce una contribución importante de materia orgánica para Río Guaire como consecuencia de las descargas de aguas servidas procedentes de la ciudad de Caracas y localidades de los Valles del Tuy, mientras que para Río Caucagua, a pesar de que también recibe descargas de efluentes por parte de las comunidades Guarenas, Guatire y Caucagua, se infiere una mayor descomposición de la materia orgánica producto de una alta concentración de oxígeno disuelto en las aguas que circulan en el cauce del río respecto a los demás puntos de muestreo, así como una menor acumulación del material orgánico e inorgánico como consecuencia de una mayor removilización del material previamente depositado en el canal y sus alrededores debido a la mayor energía de corriente fluvial observada para este río. Es importante mencionar, que se obtuvieron además altos niveles de concentración de Ct para Guayas (3,09%), indicativo de que en este punto existiría una contribución importante de materia orgánica por descargas de aguas servidas procedentes de la ciudad de Las Tejerías y comunidades aledañas.

De manera general, los valores de Ct obtenidos en esta investigación resultaron ser mayores a los reportados por Meléndez (1987) para cada uno de los sitios contaminados, sustentándose la afirmación de un aumento del volumen de materia orgánica producto de las descargas de aguas servidas en la cuenca del Río Tuy en los últimos 20 años a partir del incremento poblacional e industrial. Sin embargo, Cúa presentó un valor de Ct (1,38%) menor al obtenido por Meléndez (1987) para el mismo punto (2,41%), posiblemente debido a las condiciones del sistema hidrográfico al momento de recolectar la muestra, ya que este punto mostró una alta energía de corriente fluvial al igual que Río Cauçagua, específicamente hacia el margen del canal donde fue recolectada la muestra de sedimentos, existiendo probablemente una remoción constante del material orgánico e inorgánico previamente sedimentado así como también una mayor concentración de oxígeno disuelto en las aguas que conduciría a un alto grado de descomposición de la materia orgánica.

En cuanto al valor promedio de Corg obtenido en este estudio para zonas contaminadas y no contaminadas de la cuenca del Río Tuy (tabla 8), se observó un comportamiento similar de esta especie con respecto al valor promedio de Ct. Sin embargo, como se puede observar en la figura 32, no fue posible establecer una correlación lineal entre los valores de Corg y Ct.

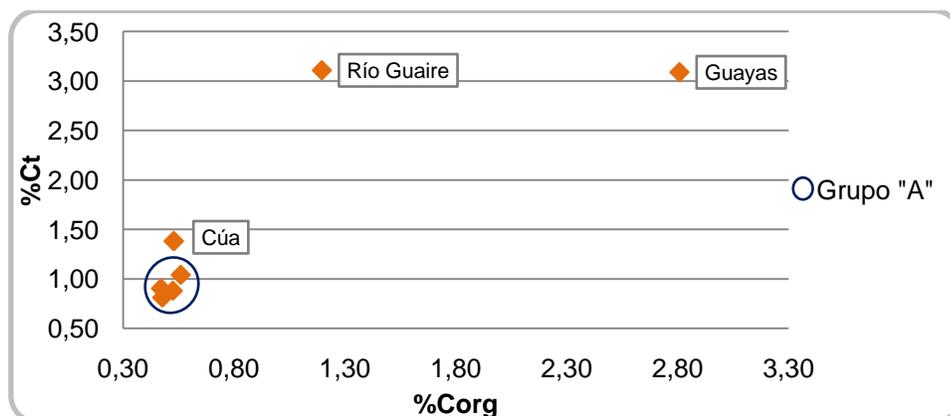


Figura 32. Relación entre los valores de Corg y Ct presentes en los sedimentos.

Asimismo, en la figura 32 fue posible establecer una agrupación de datos asociado a los puntos Hda. Buen Paso, Río Chuspita, Río Caucagua y Boca de Paparo (grupo "A"). Dicha agrupación mostró los menores niveles de concentración de Corg y Ct, en donde el grado de dispersión de estas especies no permitió establecer diferencias apreciables entre las muestras recolectadas en zonas contaminadas y no contaminadas.

En cuanto a Cúa, este punto se caracterizó por presentar una mayor concentración de Ct respecto al grupo "A", a pesar de que el valor de Corg en Cúa resultó ser similar al obtenido para dicha agrupación de datos, siendo esto probablemente debido al mayor grado de descomposición y removilización de la materia orgánica en este punto. Por último, los datos obtenidos para Guayas y Río Guaire presentaron los mayores niveles de concentración de Ct y Corg respecto a los demás puntos de muestreo, donde las concentraciones de Ct resultaron ser relativamente constantes, contrario a lo observado para los valores de Corg, lo cual posiblemente se deba a diferentes aportes de Corg y Cinorg, ya sea por fuentes naturales o antrópicas en dichos puntos.

Con la finalidad de poder establecer un límite entre los valores de Corg correspondientes a sedimentos recolectados en zonas contaminadas y no contaminadas, se muestra en la figura 33 los valores de Corg obtenidos en este estudio en función del valor de fondo establecido por Mogollón (1989) para sedimentos recolectados en zonas no contaminadas de la cuenca del Río Tuy (0,42%), siendo este valor utilizado además por García *et al.* (1994).

A partir de la figura 33 y de los datos mostrados en la tabla 7, los valores de Corg para los puntos no contaminados se encuentran alrededor del valor de fondo, siendo estos Hda. Buen Paso (T1, 0,47%) y Río Chuspita (A2, 0,52%). En contraste, el punto que presentó una concentración aproximadamente siete veces mayor de Corg respecto al valor de fondo fue Guayas (T2, 2,81%), seguido por Río Guaire (A1, 1,20%) con un nivel de concentración de Corg tres veces mayor a dicho valor.

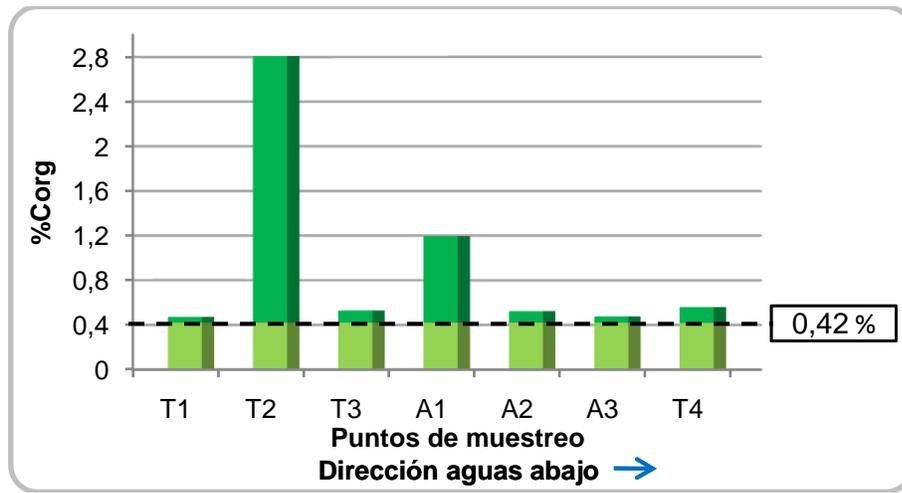


Figura 33. Distribución de Corg en los sedimentos respecto a un valor de fondo.

Adicionalmente, Boca de Paparo (T4, 0,56%), Cúa (T3, 0,53%) y Río Caucaagua (A3, 0,48%) mostraron concentraciones de Corg cercanas al valor de fondo, lo cual podría deberse a la mayor energía junto con condiciones más oxidantes mostrada por los cursos de agua en Cúa y Río Caucaagua que permitieron la mayor removilización y oxidación de la materia orgánica, mientras que para Boca de Paparo se deduce que el valor de Corg disminuye debido a cambios geomorfológicos en la zona, ya que la misma presenta una baja pendiente que causa una disminución de la energía en la que el río se desplaza, permitiendo la sedimentación de gran parte del material suspendido en tramos anteriores y por tanto disminuyendo la cantidad de material que el río transporta hacia la desembocadura, por lo que el contenido de Corg así como también de otras especies será menor en los sedimentos presentes en esta última.

En relación con los valores de Cinorg observados en la tabla 7, se muestra que el punto correspondiente a Río Guaire presentó la mayor concentración de esta especie (1,91%), mientras que el mínimo valor se obtuvo para Guayas (0,28%). Asimismo, los datos obtenidos para Cinorg no mostraron mayores discrepancias en relación a sitios contaminados y no contaminados, a pesar de que los puntos con mayores valores de concentración se encuentran clasificados como contaminados, por lo que se deduce que la heterogeneidad de las concentraciones de Cinorg podrían ser atribuidas

principalmente a fuentes litológicas que presenten en su composición minerales carbonáticos, donde los puntos con mayores valores de concentración de Cinorg se encuentran asociados a la Formación Siquire (areniscas y conglomerados con cemento calcáreo), Formación Tuy (margas), Esquisto de Las Mercedes y Filita de Paracotos (mármoles) (Picard y Pimentel, 1968; González de Juana *et al.*, 1980).

En cuanto a las concentraciones promedio de Nt obtenidas en esta investigación y que se muestran en la tabla 8, se obtuvo que para sitios no contaminados ($0,10\% \pm 0,01\%$) dicho valor presentó una menor variabilidad respecto al promedio obtenido para sitios contaminados ($0,16\% \pm 0,11\%$), lo cual pudiera ser consistente con los valores de concentración de Corg obtenidos en este trabajo, ya que las especies de N están asociadas a la materia orgánica formando enlaces peptídicos en proteínas, puentes de hidrógeno a partir de grupos amina y amida o adsorbidas como especies iónicas (principalmente NH_4^+) procedentes de fertilizantes (Manahan, 2000). Por otro lado, en la figura 34 pudo establecerse una correlación lineal entre los valores de Corg y Nt, observándose que las concentraciones de estos últimos para cada punto de muestreo se incrementan conjuntamente, además de que Nasser (2012) obtuvo un buen coeficiente de correlación lineal para estas especies ($r^2=0,79$), indicativo de la posible dependencia de dichas variables.

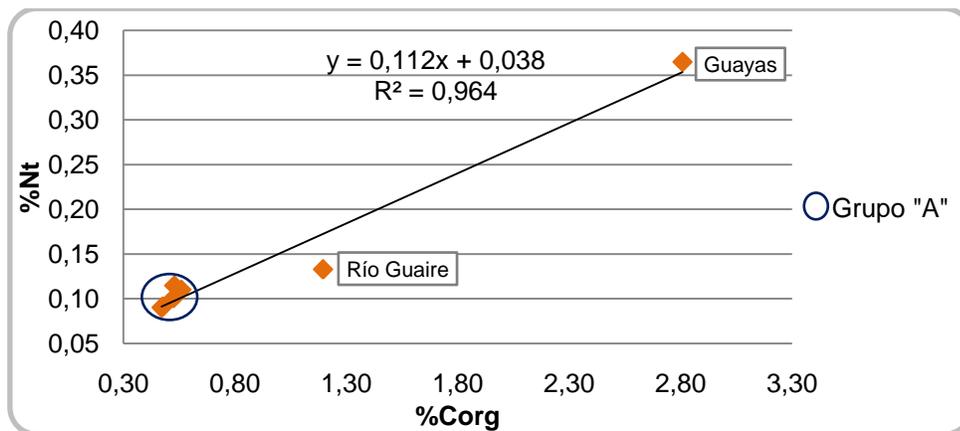


Figura 34. Relación entre los valores de Corg y Nt presentes en los sedimentos.

Con respecto a la figura 34, se observa al igual que en la figura 32 una agrupación de datos constituida por los puntos Hda. Buen Paso, Cúa, Río Chuspita, Río Caucagua y Boca de Paparo (grupo “A”), la cual representa los menores niveles de concentración de Corg y Nt sin mostrar diferencias apreciables entre zonas contaminadas y no contaminadas. En cuanto a Guayas, éste mostró mayores niveles de concentración de Corg y Nt respecto al grupo “A”, indicativo de la mayor acumulación de materia orgánica a partir de la inyección de aguas servidas en este punto, seguido por Río Guaire.

Asimismo, los valores promedio de Nt obtenidos en este estudio para zonas contaminadas y no contaminadas no son muy diferentes, si se considera el grado de dispersión, a los reportados por Meléndez (1987), García *et al.* (1994) y Nasser (2012) que se muestran en la tabla 8, lo cual se atribuye a que el aporte de Nt en los sedimentos de estos puntos se ha mantenido relativamente constante durante los últimos 20 años.

De igual forma, se muestra en la figura 35 los valores de Nt obtenidos en esta investigación en función del valor de fondo establecido por Meléndez (1987) para sitios no contaminados (0,12%) y la ubicación de cada punto de muestreo con respecto a la dirección aguas abajo del Río Tuy.

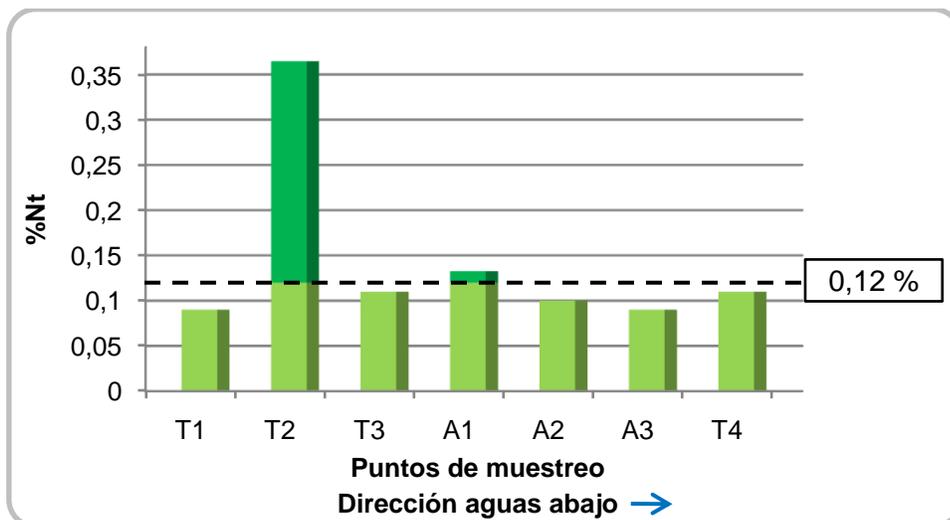


Figura 35. Distribución de Nt en los sedimentos respecto a un valor de fondo.

En relación a lo anterior, se puede observar que el punto que presentan significativamente mayor concentración de Nt respecto al valor de fondo es Guayas (T2, 0,36%), mientras que el valor correspondiente a Río Guaire (A1, 0,13%) es aproximadamente similar al valor de fondo. En cuanto al resto de los puntos muestreados, estos presentaron niveles de concentración de Nt por debajo o similares al valor de fondo. Del mismo modo, el patrón de distribución observado para los valores de Nt muestra ciertas similitudes al mostrado por los valores de Corg (figura 33), destacándose el valor de Nt asociado a Guayas (T2, 0,36%) que resultó ser significativamente mayor en cuanto al resto de los puntos muestreados, siendo dicho valor aproximadamente tres veces mayor respecto al valor de fondo (0,12%), lo cual también se observó para el valor de Corg relacionado con dicho punto, con la diferencia de que este último mostró una mayor diferencia de magnitud con respecto al valor de fondo mostrado en la figura 33.

En vista de lo anterior, se determinaron las relaciones de C/N (tabla 9), las cuales son un parámetro utilizado en la caracterización del nitrógeno y su relación con la materia orgánica en suelos (Fassbender y Bornemisza, 1987), siendo posteriormente utilizada por Dinelli *et al.* (2005) para establecer el origen de la materia orgánica en sistemas fluviales contaminados.

Tabla 9. Relaciones C/N obtenidas en este estudio y reportadas por otros autores para los sedimentos analizados.

Puntos de muestreo		Meléndez (1987)	Nasser (2012)	C/N ^a
T1	Hda. Buen Paso	1,75	4,40	5,23
T2	Guayas	2,64	5,23	7,70
T3	Cúa	4,67	2,73	4,61
A1	Río Guaire	-----	3,54	9,01
A2	Río Chuspita	3,64	-----	5,21
A3	Río Caucagua	-----	10,73	5,22
T4	Boca de Paparo	2,25	5,81	5,09
Promedio y desviación estándar		2,99 ± 1,17	5,41 ± 2,84	6,01 ± 1,66

^a Este estudio ----- No determinado

Con respecto a la interpretación del origen de la materia orgánica en función de la relación C/N, Ongric *et al.* (2008) establecieron que los valores de C/N para los diferentes tipos de materia orgánicas son: a) para valores C/N 5-8 origen fitoplancton b) 10-30 micrófitos y c) valores superiores a 50 materia orgánica proveniente de plantas terrestres. A partir de la clasificación antes mencionada y del valor promedio obtenido en esta investigación para la relación C/N ($6,01 \pm 1,66$), se podría inferir que los fitoplancton son fuente de materia orgánica presente en los sedimentos recolectados en la cuenca del Río Tuy. Sin embargo, es importante recordar que la materia orgánica presente en la zona de estudio está siendo influenciada por factores antrópicos, por lo que sería incorrecto establecer como única fuente el fitoplancton.

En relación a lo anterior, las relaciones de C/N obtenidas en este trabajo son similares a los reportadas por Dinelli *et al.* (2005), quienes trabajaron con sedimentos de un sistema fluvial contaminado (Río Arno, Italia) e indicaron que relaciones C/N que se encuentren en el rango comprendido entre 3,2 y 12,4 son indicadoras de materia orgánica de origen mixto, reflejando la contribución del suelo a los sedimentos del río, la degradación de la materia orgánica y la presencia de aguas residuales urbanas. Por lo tanto, se considera que el origen de la materia orgánica presente en los sedimentos es predominantemente mixto: natural (fitoplancton) y antrópico (componentes orgánicos procedentes de aguas servidas) similar a lo reflejado por Dinelli *et al.* (2005).

Asimismo, la relación promedio de C/N obtenida en esta investigación es similar al obtenido por Nasser (2012) para los mismos puntos descritos en este trabajo ($5,41 \pm 2,84$), indicativo de que la relación C/N podría mantenerse relativamente constante en un periodo corto de tiempo. Por otro lado, dicha relación resultó ser aproximadamente dos veces mayor al valor promedio expuesto por Meléndez (1987) ($2,99 \pm 1,17$), sustentándose la afirmación del posible incremento en estos últimos 20 años de la concentración de materia orgánica junto con la concentración de especies iónicas

nitrogenadas procedentes de las descargas de aguas servidas en la cuenca del Río Tuy.

Adicionalmente, la mayoría de las relaciones C/N obtenidas oscilaron alrededor de los valores 4 y 5 (tabla 9), lo cual García *et al.* (1994) atribuyen a un alto grado de humificación de la materia orgánica presente en los sedimentos recolectados en esos puntos dentro de la cuenca del Río Tuy. En cuanto al resto de los puntos (Guayas y Río Guaire), cuyos valores de C/N oscilaron entre 7 y 9, García *et al.* (1994) los asocian a altos niveles de concentración tanto de Corg como de Nt, posiblemente debido a la influencia antrópica que predomina en estos puntos de muestreo.

En cuanto a los valores obtenidos de concentración de St, éstos mostraron un comportamiento heterogéneo en cuanto a sitios contaminados y no contaminados (tabla 7), en donde el valor promedio para estos últimos ($0,10\% \pm 0,02\%$) entra dentro del promedio obtenido para sitios contaminados ($0,20\% \pm 0,15\%$), siendo el valor mínimo de 0,06% para Boca de Paparo y máximo de 0,43% para Guayas. Este comportamiento heterogéneo puede ser observado además en la figura 36, en donde fue posible establecer cierta correlación lineal entre los valores de Corg y St.

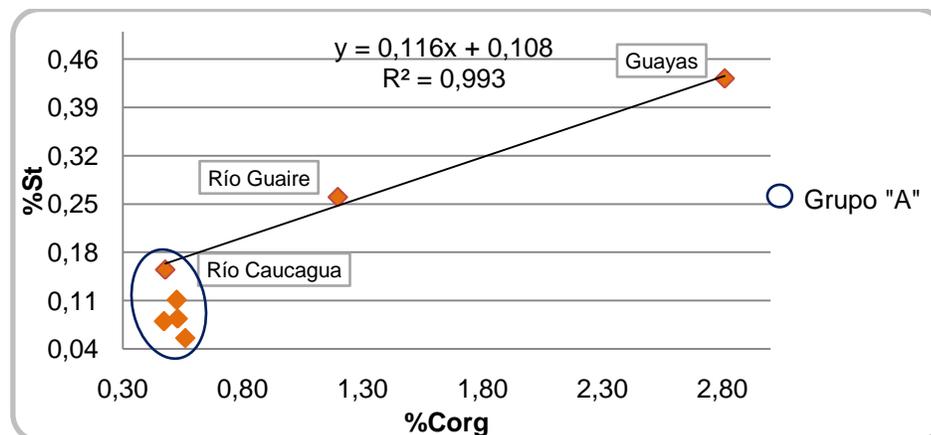


Figura 36. Relación entre los valores de Corg y St presentes en los sedimentos.

Con respecto a la figura 36, se observó una agrupación de datos (grupo "A") similar a la observada para la figura 34, la cual corresponde a los menores valores de St obtenidos

en este estudio, deduciéndose contribuciones similares de St para estos puntos de muestreo, mientras que los máximos niveles de concentración de St son para Guayas y Río Guaire, indicativo de que podrían presentar diferentes, pero elevados, niveles de contribución de St.

En relación a la heterogeneidad de los valores de St con respecto al Corg, se deduce que probablemente los valores de St están asociados principalmente a fases inorgánicas, contrario a lo reportado por Dinelli *et al.* (2005) quienes encontraron buenas relaciones entre St y Corg (r^2 : 0,79), relacionando los valores de St principalmente con la materia orgánica. Estas fases inorgánicas se atribuyen a sulfuros y sulfatos que, según González de Juana *et al.* (1980), se encuentran presentes en cuerpos litológicos asociados a la cuenca del Río Tuy, como la Formación Siquire (vetas de yeso $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$) y Esquisto de Las Mercedes (principalmente pirita $[\text{FeS}_2]$).

Por otro lado, en términos de comparar las distribuciones de Ct, Corg, Cinorg, Nt y St en función de la distancia de los puntos de muestreo respecto a la naciente del Río Tuy (Pico Codazzi), éstas se representan en la figura 37. De manera general, se observa que el punto Guayas (T2) presentó niveles de concentración elevados para las especies Ct, Corg y Nt, lo cual ha sido relacionado a la acumulación de materia orgánica producto de las actividades antrópicas desarrolladas en la zona.

En cuanto a los afluentes Río Guaire (A1), Río Chuspita (A2) y Río Caucagua (A3), éstos también mostraron una tendencia similar para las especies Ct, Corg y Nt, en donde Río Guaire presentó los mayores niveles de concentración con respecto a los afluentes antes mencionados. Adicionalmente, los valores de Ct para Río Guaire y Guayas resultaron ser similares, mientras que las concentraciones de las especies Corg y Nt para este último fueron mayores que las obtenidas para Río Guaire, indicativo de una mayor acumulación de materia orgánica en Guayas procedente de las descargas de aguas residuales.

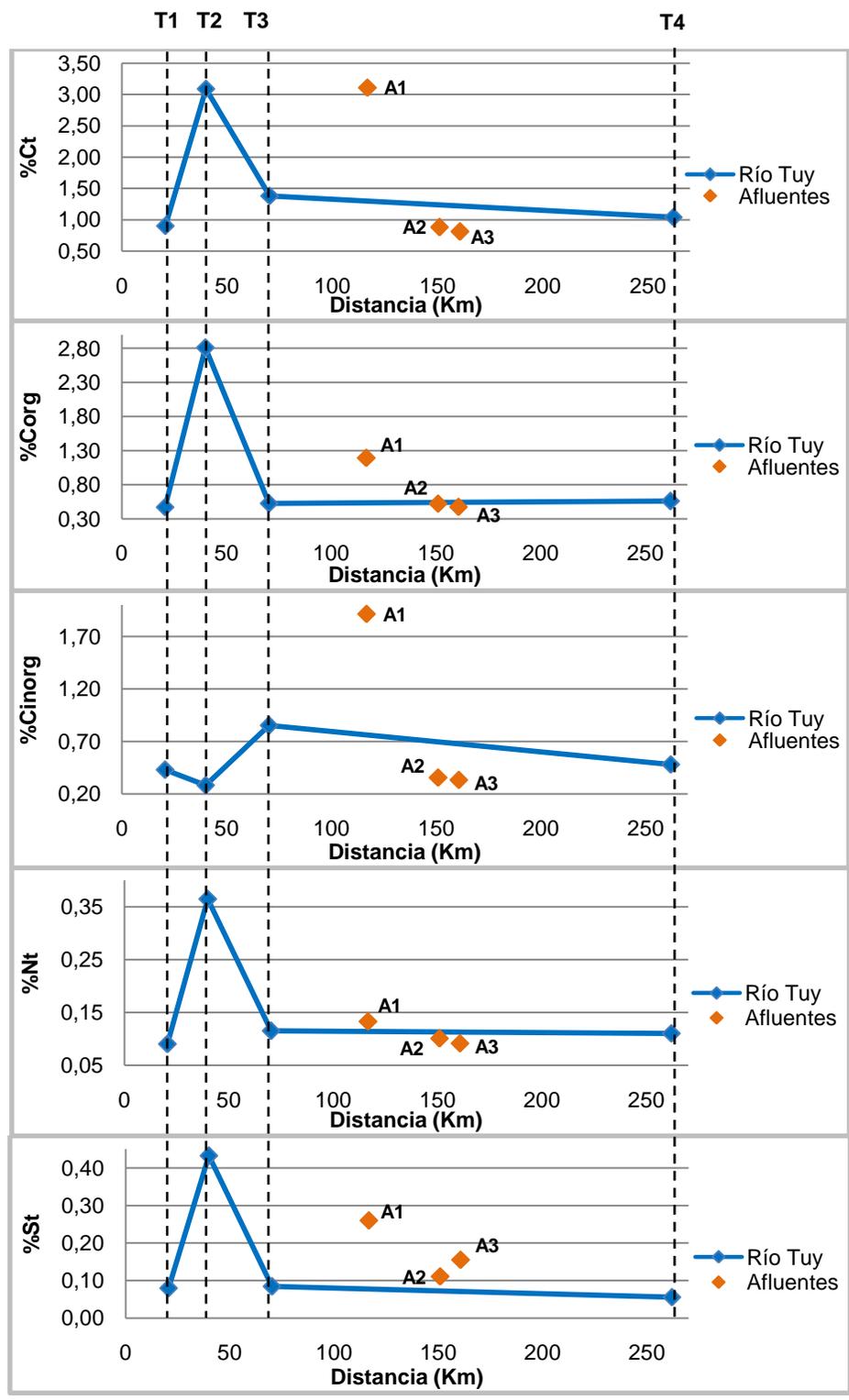


Figura 37. Distribución de Ct, Cinorg, Corg, Nt y St en los sedimentos recolectados en la cuenca del Río Tuy durante la época de sequía.

En contraste, no se observaron similitudes entre la distribución de los valores de Cinorg respecto a la mostrada por las demás especies, posiblemente debido al aporte heterogéneo de la litología predominante de cada zona. En relación a lo anterior, el aporte de Cinorg es más significativo para Río Guaire con respecto al resto de los puntos muestreados en esta investigación, indicativo del mayor control litológico asociado principalmente a las formaciones Tuy (margas) y Siquire (cemento calcáreo en areniscas y conglomerados), mientras en el valor de Cinorg para el punto Cúa (T3), el cual le sigue en orden de magnitud al Río Guaire, estaría influenciado por los mármoles presentes en Filita de Paracotos.

Por otro lado, los valores de St mostraron un patrón de distribución similar al observado para Ct, Corg y Nt, siendo Río Caucagua una excepción, ya que para este punto la concentración de St fue superior a la obtenida para Río Chuspita, deduciéndose una mayor contribución de esta especie para el primer punto ya que este recibe no solamente sulfuros y sulfatos asociados a Río Chuspita (principalmente Esquisto de Chuspita, Esquisto las Mercedes y Secuencia Metasedimentaria de Caracas), sino que además recibe el aporte de otros cuerpos litológicos predominantemente asociados a Filita de Paracotos y Formación Caucagua (González de Juana *et al.*, 1980).

Con respecto al punto más cercano a la naciente (Hda. Buen Paso, T1) y a la desembocadura del Río Tuy (Boca de Paparo, T4), los valores de Ct, Corg, Cinorg, Nt y St se mantuvieron a niveles relativamente constantes a pesar de los aproximadamente 250 Km de distancia que separan ambos puntos, lo cual es indicativo de que a pesar de las numerosas descargas de aguas servidas a lo largo del Río Tuy que podrían arrojar altos niveles de concentración de Ct, Corg y Nt en puntos cercanos a la desembocadura, también existen numerosas contribuciones de material de origen natural procedentes de afluentes no contaminados que disminuyen dichos valores de concentración, siendo la mezcla de ambas contribuciones un factor importante para este punto.

4.2. Extracción de AH y AF

En esta sección se muestran y discuten los resultados obtenidos del proceso de extracción ácido-base de las fracciones de AH y AF presentes en los sedimentos recolectados en la cuenca del Río Tuy, descrito previamente en la etapa de laboratorio. Los porcentajes en peso de las fracciones de AH y AF (las cantidades extraídas se muestran en el apéndice H), calculados a partir de los porcentajes de Corg en los sedimentos antes y después del proceso de extracción se muestran en la tabla 10 junto con los porcentajes de huminas, los cuales fueron estimados por diferencia.

Tabla 10. Porcentajes de AH y AF extraídos de los sedimentos recolectados en la cuenca del Río Tuy durante la época de sequía.

Puntos de muestreo	% de AH extraídos	% de AF extraídos	% Huminas
T1 Hda. Buen Paso	24,0	14,7	61,3
T2 Guayas	50,4	10,3	39,3
T3 Cúa	20,8	12,6	66,5
A1 Río Guaire	51,9	18,7	29,4
A2 Río Chuspita	12,4	41,5	46,2
A3 Río Caucagua	18,4	19,1	62,5
T4 Boca de Paparo	10,4	26,4	63,2

Como puede observarse en la tabla 10, los mayores porcentajes de AH extraídos correspondieron a las muestras recolectadas en zonas asociadas a una mayor influencia antrópica y contenido de Corg en este estudio, siendo en orden decreciente Río Guaire (51,9%) y Guayas (50,4%) mientras que el mínimo porcentaje fue para Boca de Paparo (10,4%). Por otro lado, el máximo porcentaje de AF extraídos correspondió a Río Chuspita (41,5%), mientras que el mínimo se encuentra asociado a Guayas (10,3%). De manera general, se obtuvo que para las zonas consideradas como mayormente influenciadas por las actividades antrópicas (Guayas y Río Guaire) los porcentajes de extracción de AF fueron menores en comparación a los porcentajes de AH, deduciéndose por tanto un mayor grado de humificación de la materia orgánica residual presente en los sedimentos de estas zonas, concordando con lo observado por García *et al.* (1994).

Por otra parte, la mayoría de los puntos de muestreo presentaron porcentajes de extracción de AH y AF inferiores a los promedios reportados por García *et al.* (1994) para sitios no contaminados (50,9% de AH y 40,1% de AF) y contaminados (50,6% de AH y 32,4% de AF), lo cual podría deberse a la poca eficiencia del modo de agitación de los sedimentos con la solución alcalina que evitó una interacción completa entre ambas fases, así como también a las pérdidas de SH producto del proceso de purificación y obtención de las fracciones sólidas, siendo estos pasos descritos en la etapa experimental. En relación a lo anterior, se considera que los porcentajes obtenidos para la fracción de huminas no son muy confiables, ya que los mismos probablemente estarían asociados no solamente a esta fracción, sino que también a las fracciones de AH y AF que no pudieron ser extraídas.

4.3. Análisis elemental de C y N en las fracciones de AH y AF

En la tabla 11 se observan los valores de concentración obtenidos de C y N para las fracciones de AH y AF extraídas de los sedimentos, donde para sitios no contaminados se obtuvo un valor de 38,6% de C para AH asociados a los puntos Hda. Buen Paso y Río Chuspita, mientras que el valor de N correspondiente a dicha fracción solamente se pudo determinar para Hda. Buen Paso (3,3%) debido a que no se contaba con suficiente cantidad de muestra de AH para Río Chuspita. En cuanto a las fracciones de AF obtenidas en dichos puntos, los valores de concentración elemental oscilaron entre 45,9 y 47,2% para C y entre 4,4 y 5,8% para N.

Tabla 11. Valores obtenidos del análisis elemental de C y N en AH y AF extraídos de los sedimentos analizados.

Puntos de muestreo		%C AH (± 0,4%)	%C AF (± 0,4%)	%N AH (± 0,3%)	%N AF (± 0,3%)
T1	Hda. Buen Paso	38,6	47,2	3,3	5,8
T2	Guayas	45,7	45,8	4,9	7,6
T3	Cúa	54,6	41,8	4,7	3,1
A1	Río Guaire	43,8	48,4	3,5	6,4
A2	Río Chuspita	38,6	45,9	-----	4,4
A3	Río Caucagua	43,0	48,7	3,5	4,9
T4	Boca de Paparo	48,2	42,8	4,7	2,9

----- No determinado

En cuanto a los sitios contaminados, los valores de C para AH oscilaron entre 43,0 y 54,6%, mientras que los valores de N para dicha fracción oscilaron entre 3,3 y 4,9%. En el caso de los AF para los sitios antes mencionados, los valores de C oscilaron entre 42,8 y 48,7%, mientras que para N estos oscilaron entre 2,9 y 7,6%. Adicionalmente, en la figura 38 se observan los gráficos de caja y bigotes correspondientes a los valores de C obtenidos para AH y AF, donde el valor medio correspondiente para AF resultó mayor que para AH, lo cual puede apreciarse en los valores de las medianas.

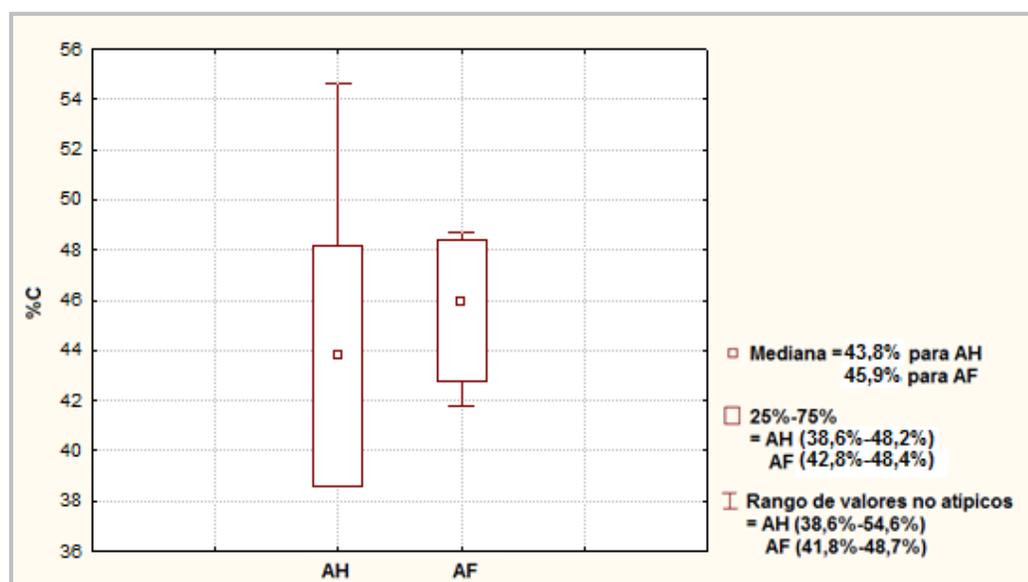


Figura 38. Gráficos de concentración de C para AH y AF.

Como puede observarse en la figura 38, la variabilidad de los valores de C para la fracción de AH es mayor a la mostrada por los AF si se comparan el ancho de las cajas, el cual representa la diferencia de los valores máximo y mínimo de los datos (rango intercuartílico). En relación a la distribución de los datos, se obtuvo una distribución asimétrica positiva para el caso de los valores de C para AH, indicativo de una dispersión de los datos hacia concentraciones de C mayores, mientras que para AF se observa una distribución asimétrica negativa y por tanto una tendencia de dispersión de los datos hacia menores concentraciones de C en AF.

Adicionalmente, se obtuvo que el valor de C para AH correspondientes a sitios no contaminados (38,6% para Hda. Buen Paso y Río Chuspita) fue menor al rango mostrado por los AF de dichos sitios (45,9 y 47,2%), siendo esto contradictorio al comportamiento general establecido por Schnitzer y Khan (1972), Stevenson (1982) y Manahan (2000), donde los AH deberían de presentar un mayor contenido de C respecto a los AF como consecuencia de la policondensación de estructuras aromáticas.

De igual forma, los promedios de C reportados por Meléndez (1987) ($54,0\% \pm 3,7\%$) y García *et al.* (1994) ($54,7\% \pm 3,5\%$) para AH en zonas no contaminadas son mayores al valor de C obtenido en esta investigación para dichas zonas (38,6%). Una posible explicación de este comportamiento sería el contenido de fracciones inorgánicas, principalmente minerales de arcilla, que no pudieron ser removidas en su totalidad de las fracciones de AH y que por tanto, influyeron en el peso y en los resultados posteriores. Otra posibilidad a tener en cuenta sería la variabilidad en cuanto al contenido de otras especies químicas, principalmente oxígeno asociado a ácidos carboxílicos, alcoholes, fenoles, ésteres y éteres que pudieran presentarse en mayor proporción para AH procedentes de sitios no contaminados.

Adicionalmente, se obtuvo que en sitios contaminados el promedio de C para AH ($47,5\% \pm 4,3\%$) es similar al valor promedio de C para AF ($45,7\% \pm 2,8\%$), donde los AH procedentes de Boca de Paparo y Cúa presentaron un mayor contenido de C respecto a los AF de dichos puntos, concordando con el comportamiento general señalado por Schnitzer y Khan (1972), Stevenson (1982) y Manahan (2000). Sin embargo, para las muestras recolectadas en Río Guaire y Río Caucagua los valores obtenidos de C para AH fueron menores que para los AF (tabla 11), por lo que probablemente en estos puntos los AH presenten un mayor contenido de material inorgánico que influyó en el peso de estas fracciones, ya que debido a la poca cantidad extraída solamente fueron purificados una vez.

Por otro lado, en la figura 39 se observan los gráficos de caja y bigotes correspondientes a los valores de N obtenidos para AH y AF (ver tabla 11), donde el valor medio correspondiente para AF resultó mayor que para AH, al igual que en el caso mostrado para las concentraciones C (figura 38).

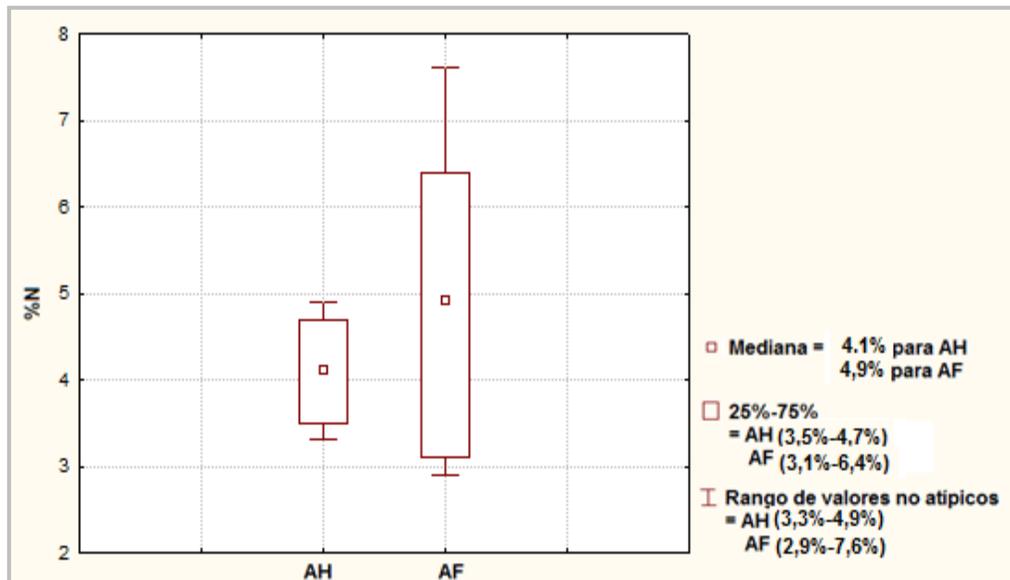


Figura 39. Gráficos de concentración de N para AH y AF.

Asimismo, en la figura 39 se muestra que la variabilidad de la fracción de AF es mayor en comparación a la de AH al comparar el ancho de las cajas. Asimismo, se obtuvo una distribución simétrica para AH y asimétricas positiva para AF, indicativo de una tendencia de los datos hacia concentraciones de N mayores para AF y un comportamiento hacia el valor central o mediana para los AH. Asimismo, los valores correspondientes para AF presentaron una mayor variabilidad de los datos en comparación a los AH y el rango de concentración para estos últimos entra en el rango de los AF, siendo esto contrario en cuanto a la variabilidad de C observada en la figura 38.

Es importante destacar, que el único valor de N obtenido en este estudio para AH correspondiente a una zona no contaminada (Hda. Buen Paso, 3,3%), ya que no se contaba con suficiente cantidad de muestra para Río Chuspita, entra dentro de los

valores promedio reportados por Meléndez (1987) y García *et al.* (1994), siendo estos $3,5\% \pm 1,3\%$ y $3,4\% \pm 1,2\%$, respectivamente. Adicionalmente, el valor de N para AH resultó ser menor al valor promedio de N obtenido para AF en dichas zonas ($5,1\% \pm 1,0\%$), lo cual es equivalente al comportamiento observado para las concentraciones de C para AF, infiriéndose por tanto un mayor contenido de grupos funcionales nitrogenados tales como aminas o amidas asociados a AF respecto a AH en puntos no contaminados como consecuencia de la degradación microbiana de proteínas (Manahan, 2000). Otra posibilidad sería una mayor proporción de especies nitrogenadas (NH_4^+) adsorbidas a AF que para AH en zonas no contaminadas como consecuencia del mayor contenido de grupos funcionales en AF que interaccionarían de manera electrostática con dichas especies (Manahan, 2000).

Por otra parte, se obtuvo que en sitios contaminados el promedio de N para AH ($4,5\% \pm 0,8\%$) muestra similitudes en relación a los AF ($5,7\% \pm 2,7\%$). Sin embargo, la mayoría de los puntos de muestreo presentó niveles de N mayores para AF respecto a AH (tabla 11), lo cual es contradictorio con el comportamiento general señalado por Schnitzer y Khan (1972), Stevenson (1982) y Manahan (2000), donde los AH deberían presentar valores de N ligeramente superiores al de los AF producto de la policondensación de grupos funcionales asociados a esta especie. En relación a lo anterior, se deduce que la fracción inorgánica presente en los AH podría estar influyendo en los valores de concentración de N al igual que en el caso de los valores de C. Otra posibilidad a tener en cuenta sería la mayor interacción de compuestos nitrogenados con la fracción de AF en zonas contaminadas, con la excepción de los puntos Cúa y Boca de Paparo, donde los AH presentaron niveles superiores de N en relación a los AF (tabla 11).

Por otro lado, no fue posible establecer una correlación entre los valores de C y N para AH y AF (figuras 40 y 41), quizás por la variabilidad en cuanto a la composición y estructura molecular de ambas fracciones. Sin embargo, se muestra en la figura 40 una agrupación de datos (grupo "A") conformado por los puntos Río Guaire y Río Cauagua,

deduciéndose que probablemente existan similitudes entre las características de los AH presentes en dichos puntos.

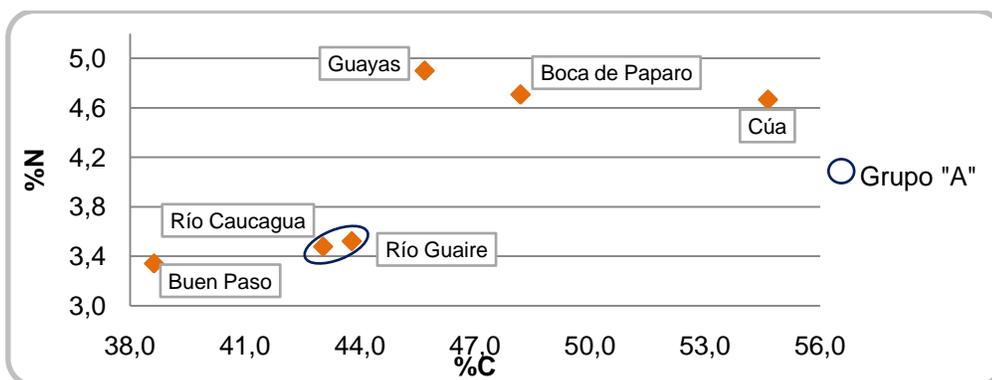


Figura 40. Relación entre los valores de C y N para los AH.

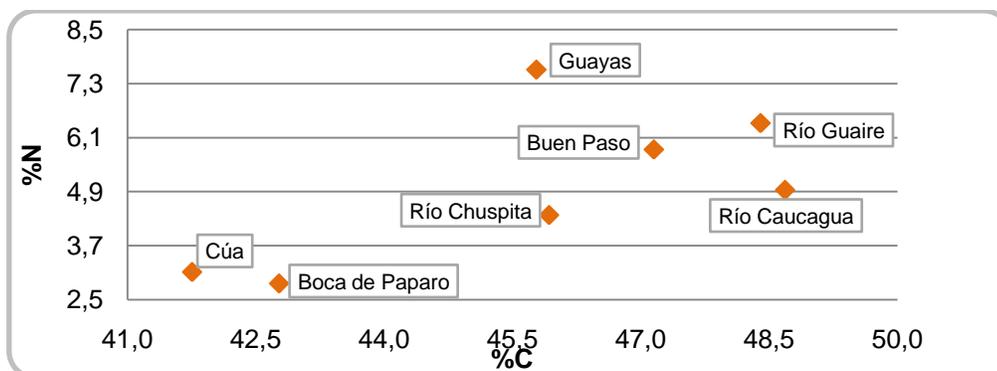


Figura 41. Relación entre los valores de C y N para los AF.

Asimismo, se determinaron las relaciones C/N desde el punto de vista de los AH y AF (Tabla 12), ya que la misma es un parámetro utilizado para determinar a grandes rasgos el origen y grado de humificación de dichas fracciones (Elham y Geoffrey, 2001; Tan, 2003). Con respecto a las relaciones de C/N obtenidas para AH, el máximo valor obtenido se observa para las muestras correspondientes a Río Guaire y Río Caucagua (12,4), mientras que el mínimo valor se encuentra asociado a Guayas (9,3), deduciéndose una mayor cantidad de estructuras aromáticas asociadas a los AH en Río Guaire y Río Caucagua respecto a la fracción procedente de Guayas, ya que según Dennis y Craig (2002) mayores relaciones de C/N en SH indican un alto grado de aromaticidad.

Tabla 12. Relaciones C/N obtenidas para las fracciones de AH y AF extraídas de los sedimentos analizados.

Puntos de muestreo		Meléndez (1987) AH	AH (C/N) ^a	AF (C/N) ^a
T1	Hda. Buen Paso	11,6	11,6	8,1
T2	Guayas	10,9	9,3	6,0
T3	Cúa	9,5	11,7	13,4
A1	Río Guaire	-----	12,4	7,5
A2	Río Chuspita	19,7	-----	10,5
A3	Río Caucagua	-----	12,4	9,9
T4	Boca de Paparo	12,8	10,2	15,0
Promedio y desviación estándar		12,9 ± 4,0	11,3 ± 1,3	10,1 ± 3,2

^a Este estudio ----- No determinado

Adicionalmente, las relaciones de C/N obtenidas en este estudio para AH procedentes de Hda. Buen Paso y Guayas son similares o cercanas a las reportadas por Meléndez (1987) para los mismos puntos de muestreo, posiblemente debido a que a pesar de las diferentes variaciones de C y N observadas en los AH, las relaciones C/N se siguen manteniendo relativamente constantes durante los últimos años, indicando pocas variaciones en las características del material orgánico precursor que formó parte de los procesos de humificación, a pesar de que se ha señalado en apartados anteriores un incremento de las concentraciones de C y N en los sedimentos recolectados en Guayas debido al aumento de la influencia antrópica producto del crecimiento poblacional en la zona, mientras que el incremento de C en sedimentos recolectados en Hda. Buen Paso ha sido asociado a cierta acumulación de materia orgánica proveniente de plantas vasculares producto de la erosión de los suelos adyacentes al canal, provocando un aumento en el número de estructuras aromáticas en los AH, lo cual podría estar ocurriendo en Cúa, ya que para este último punto la relación C/N para AH obtenida en esta investigación es mayor a la reportada por Meléndez (1987), con la diferencia de que esta zona recibe mayor cantidad de materia orgánica de origen antrópico. En el caso de Boca de Paparo, el valor de C/N para AH obtenido en este trabajo resultó ser menor al reportado por Meléndez (1987), siendo esto según Thurman (1985) producto del enriquecimiento de N mediante la adsorción de especies nitrogenadas procedentes

del aumento de las descargas de aguas residuales que llegan a la desembocadura del Río Tuy.

En cuanto a las relaciones de C/N para AF, el máximo valor obtenido se observa para la muestra correspondiente a Boca de Paparo (15,0) mientras que el mínimo valor se encuentra asociado a Guayas (6,0), indicando un mayor grado de policondensación de estructuras aromáticas para el primer punto. Adicionalmente, Zhang *et al.* (2011) señalan que relaciones de C/N menores en SH son indicativo de una mayor concentración de formas de nitrógeno estables que tienden a ser retenidas por dichas sustancias durante los procesos de humificación, por lo que los valores C/N obtenidos para AF en esta investigación sustentan la afirmación de un mayor contenido de grupos nitrogenados para AF respecto a AH, con la excepción de los valores asociados a Cúa y Boca de Paparo, ya que para estos últimos los valores de C/N para AF fueron mayores respecto a los AH, indicando que además de la acumulación de N por procesos de polimerización en AH ocurre adsorción significativa de especies nitrogenadas en estos últimos.

Por otro lado, se muestran en la tabla 13 los valores promedio de C y N para AH y AF obtenidos en este trabajo en relación a los valores reportados por otros autores para muestras y sistemas diferentes, con la finalidad de compararlos y determinar posibles diferencias o similitudes, así como también los valores obtenidos por Meléndez (1987) y García *et al.* (1994) para sedimentos de la cuenca del Río Tuy, los cuales ya han sido comparados y discutidos con anterioridad.

Adicionalmente, como se observa en la tabla 13, Kawachi *et al.* (2012) analizaron AF procedentes de un sistema no contaminado, específicamente sedimentos recolectados en un embalse, obteniendo valores promedio para dicha fracción de $51,1\% \pm 1,4\%$ de C y $4,7\% \pm 0,4\%$ de N, los cuales son ligeramente mayores a los valores promedio obtenidos en este estudio para AF en zonas no contaminadas ($46,6\% \pm 0,9\%$ de C y $5,1\% \pm 1,0\%$ de N), posiblemente debido a una menor acumulación y degradación de

material orgánico terrestre en estas últimas respecto al sistema estudiado por Kawachi *et al.* (2012).

Tabla 13. Valores de concentración promedio y desviación estándar de C y N reportados por otros autores y obtenidos en este estudio para AH y AF extraídos de sedimentos en zonas contaminadas y no contaminadas.

%C				
Referencias	Sistema estudiado	Zona	AH	AF
Meléndez (1987)	Cuenca del Río Tuy	No contaminada	54,0 ± 3,7 (n=3)	49,5 ± 2,7 (n=3)
		Contaminada	55,8 ± 2,4 (n=5)	48,8 ± 3,2 (n=5)
García <i>et al.</i> (1994)	Cuenca del Río Tuy	No contaminada	54,7 ± 3,5 (n=4)	51,8 ± 1,5 (n=4)
		Contaminada	56,3 ± 2,3 (n=4)	50,1 ± 3,9 (n=4)
Mengchang <i>et al.</i> (2008)	Río Perla, Río Liuyang, Río Yangtze y Río Liao (China)	Contaminada	48,2 ± 4,2 (n=4)	-----
Kawachi <i>et al.</i> (2012)	Embalse Joumine (Túnez)	No contaminada	-----	51,1 ± 1,4 (n=2)
López (2013)^a	Cuenca del Río Tuy	No contaminada	38,6 ± 0,0 (n=2)	46,6 ± 0,9 (n=2)
		Contaminada	47,1 ± 4,7 (n=5)	45,5 ± 3,2 (n=5)
%N				
Referencias	Sistema estudiado	Zona	AH	AF
Meléndez (1987)	Cuenca del Río Tuy	No contaminada	3,5 ± 1,3 (n=3)	-----
		Contaminada	4,9 ± 0,6 (n=5)	-----
García <i>et al.</i> (1994)	Cuenca del Río Tuy	No contaminada	3,4 ± 1,2 (n=4)	3,0 ± 1,4 (n=4)
		Contaminada	5,5 ± 0,5 (n=4)	4,9 ± 0,7 (n=4)
Mengchang <i>et al.</i> (2008)	Río Perla, Río Liuyang, Río Yangtze y Río Liao (China)	Contaminada	4,3 ± 0,8 (n=4)	-----
Kawachi <i>et al.</i> (2012)	Embalse Joumine (Túnez)	No contaminada	-----	4,7 ± 0,4 (n=2)
López (2013)^a	Cuenca del Río Tuy	No contaminada	3,3 (n=1)	5,1 ± 1,0 (n=2)
		Contaminada	4,3 ± 0,7 (n=5)	5,0 ± 2,0 (n=5)

^a Este estudio n= número de muestras ----- No determinado

Asimismo, al comparar los valores promedio de C ($47,1\% \pm 4,7\%$) y N ($4,3\% \pm 0,7\%$) para AH obtenidos en esta investigación con el reportado por otros autores para sitios contaminados (tabla 13), se observan similitudes en cuanto a los valores expuestos por Mengchang *et al.* (2008) ($48,2\% \pm 4,2\%$ para C y $4,3\% \pm 0,8\%$ para N), quienes trabajaron con sedimentos fluviales asociados a climas tropicales y templados. En relación a lo anterior, Mengchang *et al.* (2008) no detectaron diferencias significativas en sistemas fluviales contaminados asociados a climas tropicales y templados, lo que explicaría la concordancia existente entre los datos reportados por dichos autores y en esta investigación.

4.4. Análisis por espectroscopía IRFT-ATR

A partir del análisis por espectroscopía IRFT-ATR, fue posible identificar los grupos funcionales característicos de las fracciones de AH y AF extraídas de los sedimentos recolectados en la cuenca del Río Tuy. Los espectros IRFT-ATR de los siete AH y AF analizados en esta investigación se muestran en las figuras 42, 43, 44, 45, 46, 47, y 48, mientras que la interpretación de estos espectros se basó en los trabajos realizados por Meléndez (1987), García *et al.* (1994), López *et al.* (2004) y Mengchang *et al.* (2008). En general, las principales bandas de absorción identificadas en los espectros IRFT-ATR fueron las siguientes: banda ancha alrededor de $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ (puentes de hidrógeno de grupos O-H y N-H), banda entre 3100 y 3000 cm^{-1} (estiramiento C-H de grupos alquenos y aromáticos), bandas entre 3000 y 2800 cm^{-1} (estiramiento C-H de grupos alifáticos), banda o pico alrededor de 1710 cm^{-1} (estiramiento C=O de grupos carboxílicos y cetónicos), banda o pico pronunciado alrededor de $1650-1640\text{ cm}^{-1}$ (estiramiento C=O atribuidos a quinonas y grupos amida, banda de amida I), banda a $1540-1510\text{ cm}^{-1}$ (estiramiento C=C de grupos aromáticos, doblamiento N-H y estiramiento C-N de grupos amida, banda de amida II), banda poco pronunciada entre 1450 y 1300 cm^{-1} (doblamiento C-H de grupos metílicos), bandas poco pronunciadas entre 1300 y 1100 cm^{-1} (estiramiento C-O de alcoholes, fenoles, ésteres y éteres) y banda alrededor de 1000 cm^{-1} (vibración Si-O-Si de silicatos).

Es importante destacar, que para cada uno de los grupos identificados en los espectros no se observaron diferencias apreciables en cuanto a la localización de las bandas de absorción para AH y AF, al igual que señala Meléndez (1987). Sin embargo, si se pudieron observar diferencias en cuanto a la intensidad de las bandas al comparar los espectros de cada una de las fracciones antes mencionadas, lo cual está íntimamente relacionado con la concentración de grupos funcionales en AH y AF (Mengchang *et al.*, 2008).

En general, no se evidenció la banda de grupos Si-O-Si de silicatos para las fracciones de AF extraídas, posiblemente debido a que dichas fracciones se encuentran mejor purificadas como consecuencia del proceso de extracción llevado a cabo para las mismas, mientras que para las fracciones de AH sí pudo identificarse esta señal, la cual se asociaría principalmente a minerales de arcilla que se mezclaron junto con los AH precipitados y que no pudieron ser eliminados durante el proceso de purificación indicado en la etapa experimental.

Con respecto a los espectros correspondientes a sitios no contaminados de la cuenca del Río Tuy, las intensidades de las bandas de los espectros de AH y AF asociados a Hda. Buen Paso (figura 42) y Río Chuspita (figura 43) son menores en comparación a las intensidades observadas en los espectros asociados a sitios contaminados (figuras 44, 45, 46, 47, y 48), sugiriendo una menor concentración de grupos funcionales para AH y AF asociadas a zonas no contaminadas dentro de dicha cuenca. Sin embargo, no se observaron diferencias en cuanto al tipo de grupos funcionales asignados para las bandas de los espectros de AH y AF procedentes de sitios no contaminados y contaminados.

Asimismo, al comparar los espectros de AH y AF obtenidos para Hda. Buen Paso (figura 42) se pudo apreciar un cierto predominio en la fracción de AF con respecto a AH de grupos CH_3 y CH_2 alifáticos, grupos O-H asignados a alcoholes, fenoles, ésteres y éteres, siendo estos dos últimos asociados a polisacáridos según López (2004) y

Mengchang *et al.* (2008) y grupos C=O atribuidos a quinonas y amidas, donde estas últimas según Orlov (1986 en López, 2004) se encuentran asociadas a polipéptidos. En contraste, para los espectros de AH y AF asociados a Río Chuspita (figura 43) se observó un comportamiento opuesto respecto al mostrado por dichas fracciones para Hda. Buen Paso, ya que la intensidad de las señales de grupos funcionales en AH fue mayor que para AF, debido a que probablemente en Río Chuspita ocurrió una mayor preservación de los grupos amida por policondensación y estabilización de grupos OH por la formación de puentes de hidrógeno en estructuras cíclicas durante los procesos de humificación de los AH (Schnitzer y Khan, 1972).

Adicionalmente, se puede observar que la banda correspondiente a grupos Si-O-Si de silicatos ($\sim 1029\text{ cm}^{-1}$) en los espectros de AH es más intensa para Hda. Buen Paso que para Río Chuspita, indicando para este último una mejor purificación de la fracción de AH. Otra característica importante observada tanto en los espectros de Hda. Buen Paso como en Río Chuspita, es el predominio de la banda en la región de $2927\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$ característica de vibraciones C-H de grupos CH_2 en estructuras cíclicas para AH y de la banda en la región de $2962\text{-}2872\text{ cm}^{-1}$ asociada a vibraciones C-H de grupos CH_3 para AF (Silverstein, 2006), lo cual es concordante ya que los AH poseen estructuras más condensadas y de menor contenido de grupos CH_3 respecto a los AF.

En cuanto a las zonas contaminadas, los espectros de AH y AF que mostraron mayor intensidad de bandas son los correspondientes a Guayas (figura 44). Asimismo, los espectros de AF no solamente presentaron los grupos funcionales señalados para AH y AF correspondientes a sitios no contaminados (Hda. Buen Paso y Río Chuspita), sino que además se pudo distinguir con mayor claridad para AF la banda asignada a estiramientos C-H en alquenos y compuestos aromáticos. En relación a lo anterior y considerando un grado de aromaticidad mayor para AH, se deduce una mayor proporción de grupos insaturados asociados a cadenas alifáticas, así como también de grupos amida, quinonas, alcoholes, y fenoles para AF respecto a AH procedentes de los sedimentos recolectados en Guayas.

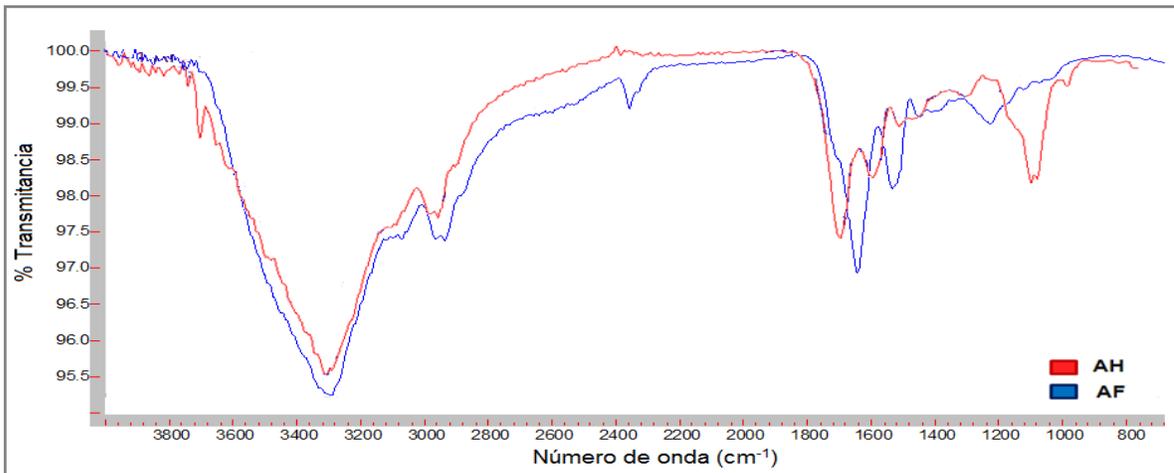
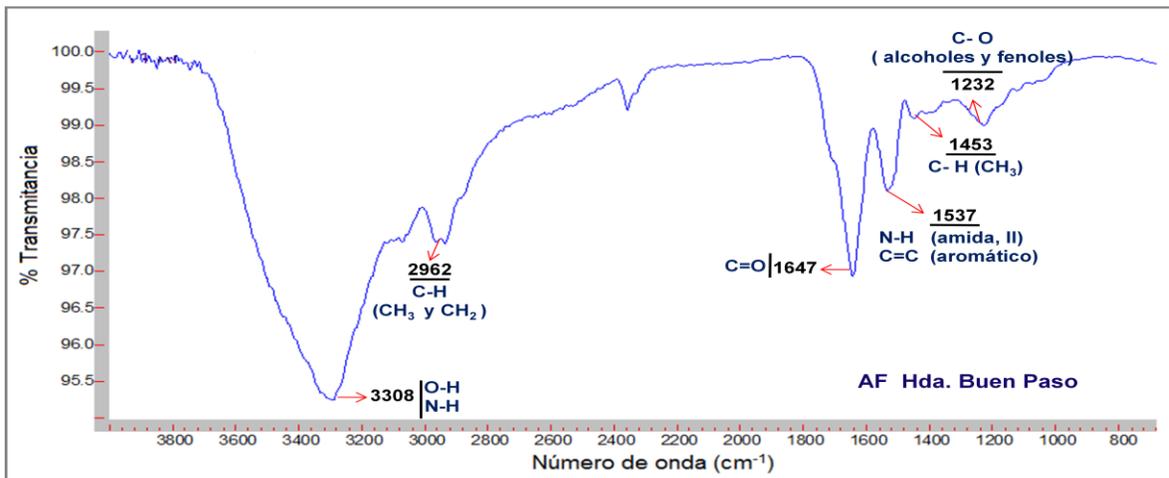
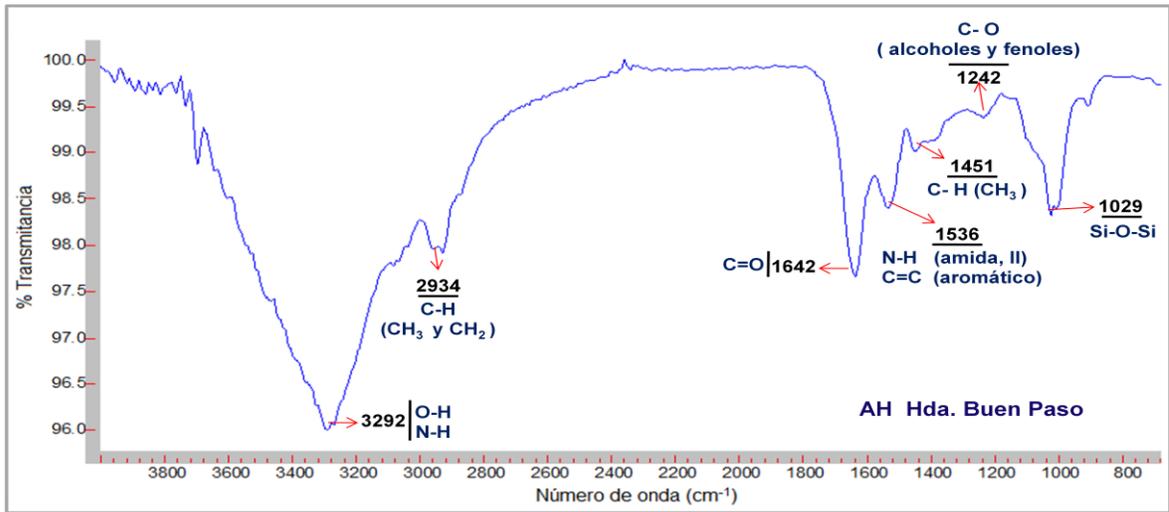


Figura 42. Espectros de IRFT-ATR de AH y AF para Hda. Buen Paso.

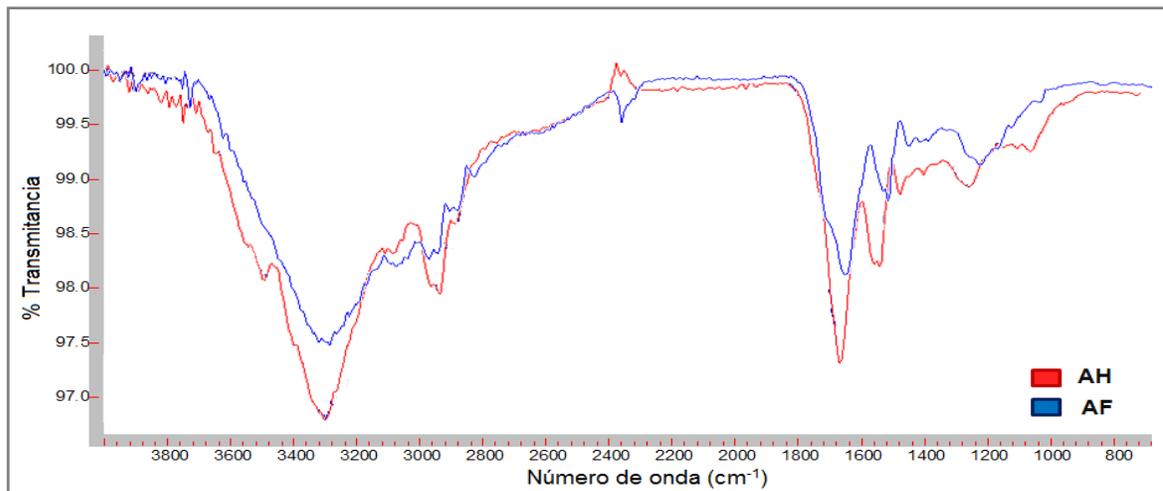
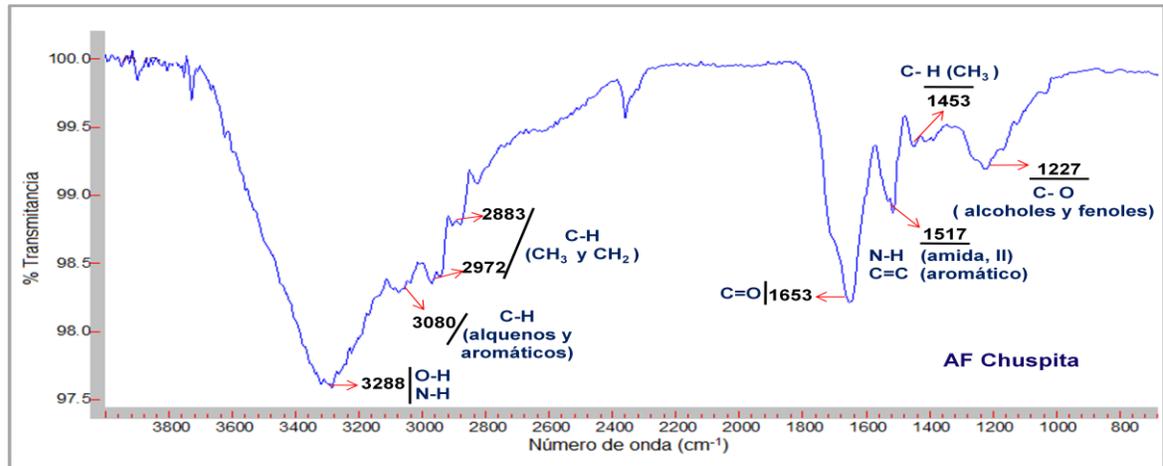
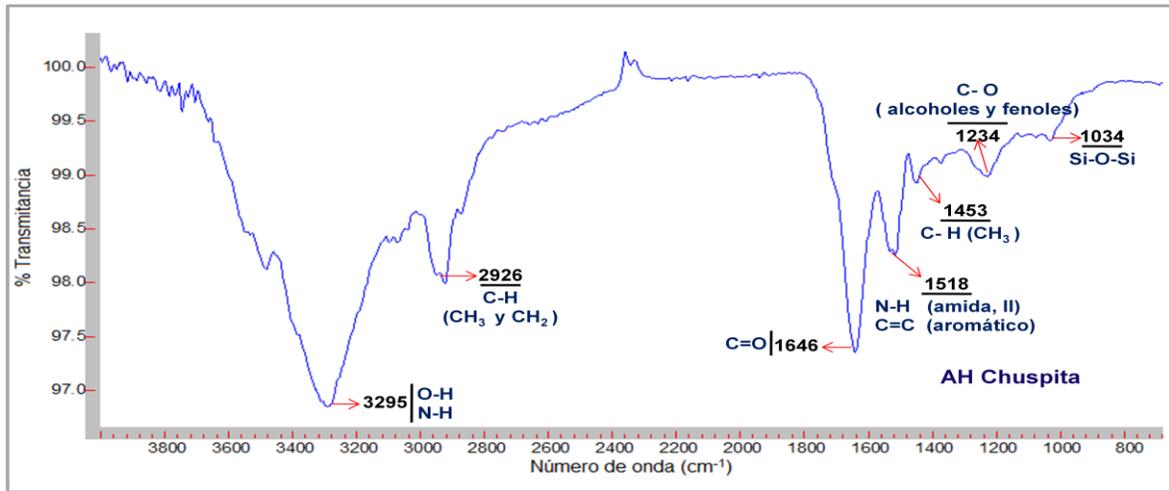


Figura 43. Espectros de IRFT-ATR de AH y AF para Río Chuspita.

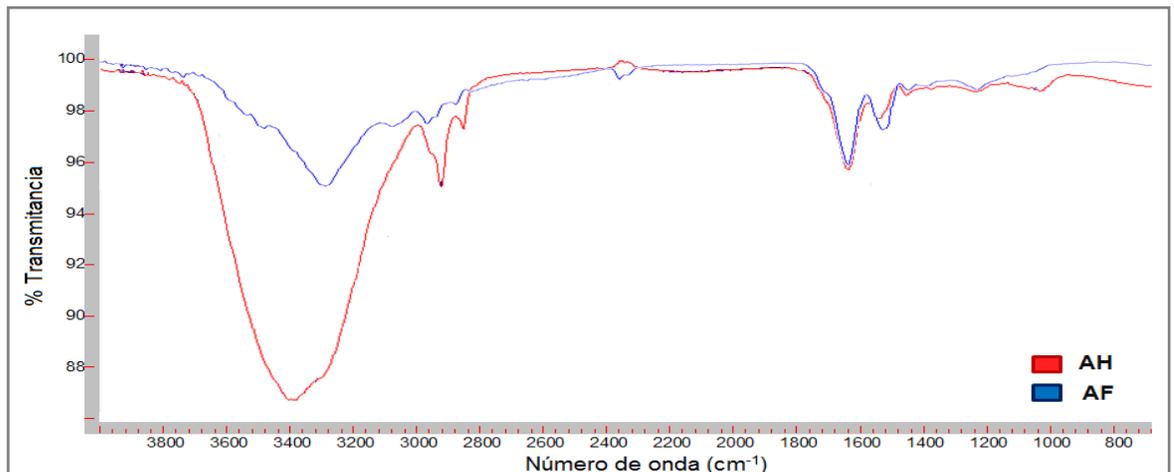
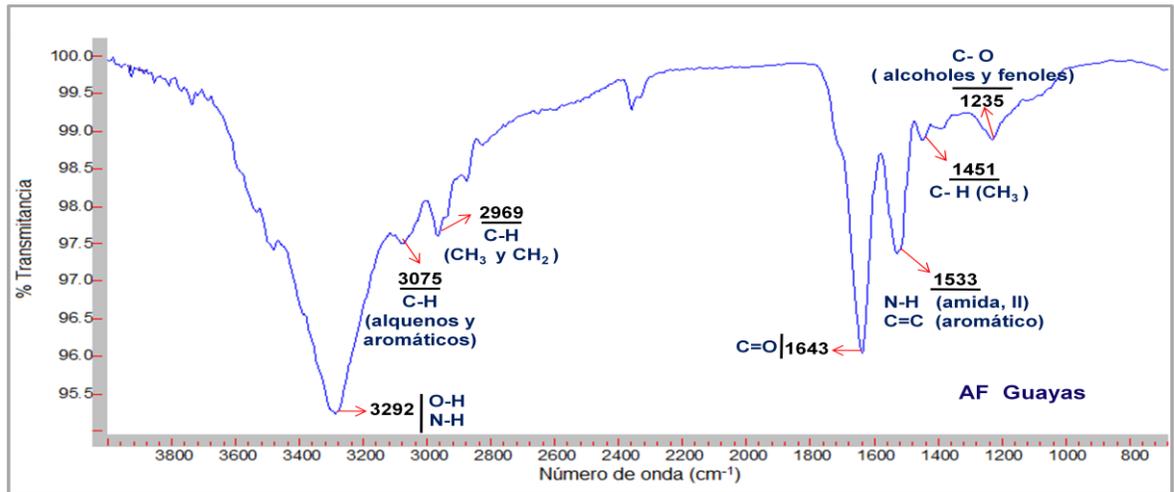
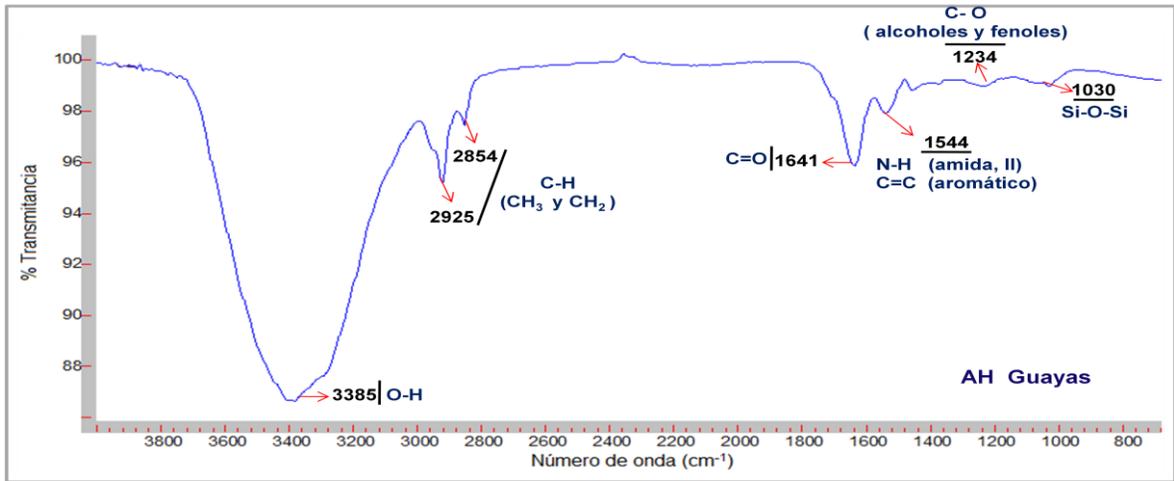


Figura 44. Espectros de IRFT-ATR de AH y AF para Guayas.

Asimismo, el espectro de AH correspondiente a Guayas mostró una banda muy intensa alrededor de 3400 cm^{-1} , atribuida a puentes de hidrógeno para grupos O-H asociados no solamente a alcoholes y fenoles, sino que también a moléculas de agua que aún se encontraban presentes en dicha fracción, especialmente si se considera la presencia de una débil y casi indetectable banda de vibraciones de doblamiento C-O para alcoholes, fenoles y polisacáridos, lo cual no corresponde con la intensidad de la banda O-H observada. Asimismo, se muestra nuevamente el predominio de grupos CH_2 en los AH (2925 cm^{-1}) y de grupos CH_3 para los AF (2969 cm^{-1}), indicativo de una proporción considerable de estructuras cíclicas para AH respecto a AF en sedimentos procedentes de Guayas. Además, los AH y AF en esta zona presentarían un contenido de grupos amida similar, lo cual puede observarse por la similitud en cuanto a la intensidad de la banda $\text{C}=\text{O}$ asociada a grupos amida y quinonas ($\sim 1640\text{ cm}^{-1}$).

En cuanto a los espectros de AH y AF correspondientes a Cúa (figura 45), estos mostraron un comportamiento opuesto al observado en los espectros asociados a Guayas, ya que los AF para el punto Cúa presentaron intensidades y formas de las bandas semejantes a las mostradas por los AH correspondientes a Guayas, con la excepción de que las fracciones de AH y AF para Cúa mostraron un mayor predominio de grupos CH_2 (alrededor de 2930 cm^{-1}) respecto a los grupos CH_3 , donde la banda de absorción de estos últimos se encuentra solapada por la banda CH_2 , indicando una proporción importante de estructuras cíclicas para ambas fracciones, siendo predominante en AF que para AH, probablemente debido a que estas estructuras por procesos de humificación fueron sustituidas por anillos aromáticos en AH.

Adicionalmente, para los AF en Cúa se puede distinguir una banda que se encuentra solapada con el pico correspondiente a vibraciones de estiramiento $\text{C}=\text{O}$ de grupos amida y quinonas, infiriéndose que dicha banda corresponde a vibraciones de estiramiento $\text{C}=\text{O}$ de grupos carboxílicos y cetónicos. En relación a lo anterior, no se descarta la presencia de ácidos carboxílicos para el resto de los AH y AF analizados en esta investigación, ya que dicha señal podría estar siendo solapada por la banda $\text{C}=\text{O}$

de grupos amida. Sin embargo, dicha banda se distingue con mayor facilidad en las fracciones de AF, lo cual concuerda con lo descrito por Schnitzer y Khan (1972), Manahan (2000) y Killops y Killops (2005) en cuanto a la mayor proporción de grupos carboxílicos para la fracción mencionada en relación a los AH.

Del mismo modo, los espectros de AH y AF correspondientes al Río Guaire (figura 46) y Río Caucagua (figura 47) mostraron un comportamiento similar al observado para Guayas (figura 44), siendo los espectros del Río Guaire los que presentaron mayor intensidad de bandas en comparación a los del Río Caucagua, indicando una menor proporción de grupos funcionales para las fracciones de AH y AF procedentes de este último afluente, deduciéndose una mayor influencia antrópica en Río Guaire respecto a Río Caucagua que condujo a una alta disponibilidad de componentes orgánicos precursores de los AH y AF para el primer afluente.

En cuanto a los espectros correspondientes a Boca de Paparo (figura 48), los AH presentaron una mayor concentración de grupos amida y quinonas respecto a los AF, donde para estos últimos se observó predominio de la banda asignada a vibraciones de estiramiento C=O de grupos carboxílicos y cetónicos ($\sim 1708 \text{ cm}^{-1}$), lo cual junto con la banda O-H ($\sim 3400 \text{ cm cm}^{-1}$) y C-O ($\sim 1170 \text{ cm cm}^{-1}$) indica una mayor concentración de ácidos carboxílicos en AF respecto a AH asociados a Boca de Paparo.

Adicionalmente, se determinaron los espectros de IRFT-ATR de muestras de AF extraídas y analizadas por Meléndez (1987) para los puntos Guayas y Cúa, los cuales fueron comparados con los AF extraídos y analizados en esta investigación para los mismos puntos de muestreo (figuras 49 y 50), con la finalidad de observar posibles cambios así como también de comparar las respuestas del método espectroscópico llevado a cabo en este estudio respecto a la información obtenida por Meléndez, quién realizó el análisis de las fracciones antes mencionadas por el método de transmitancia a partir de la preparación de pastillas KBr.

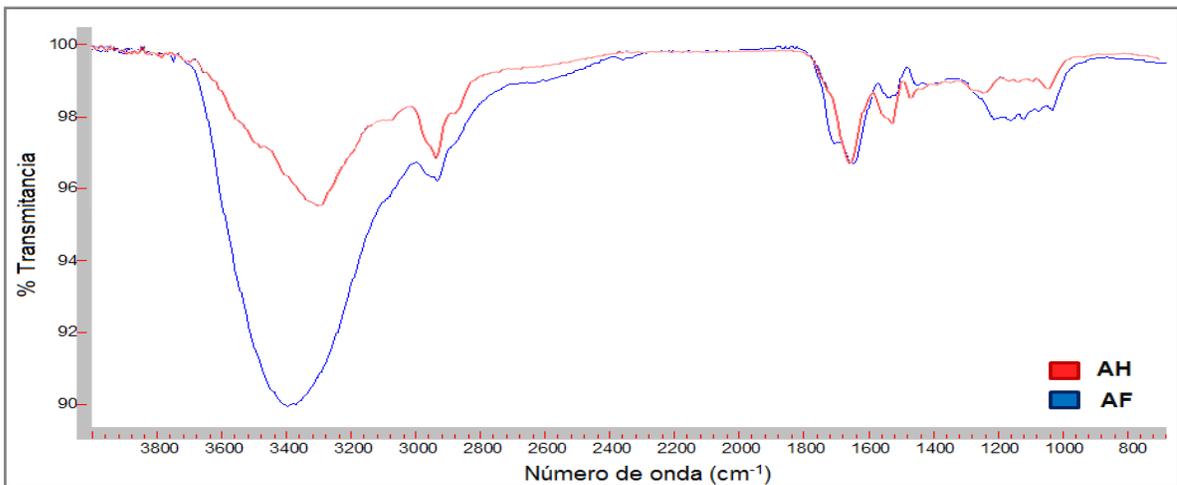
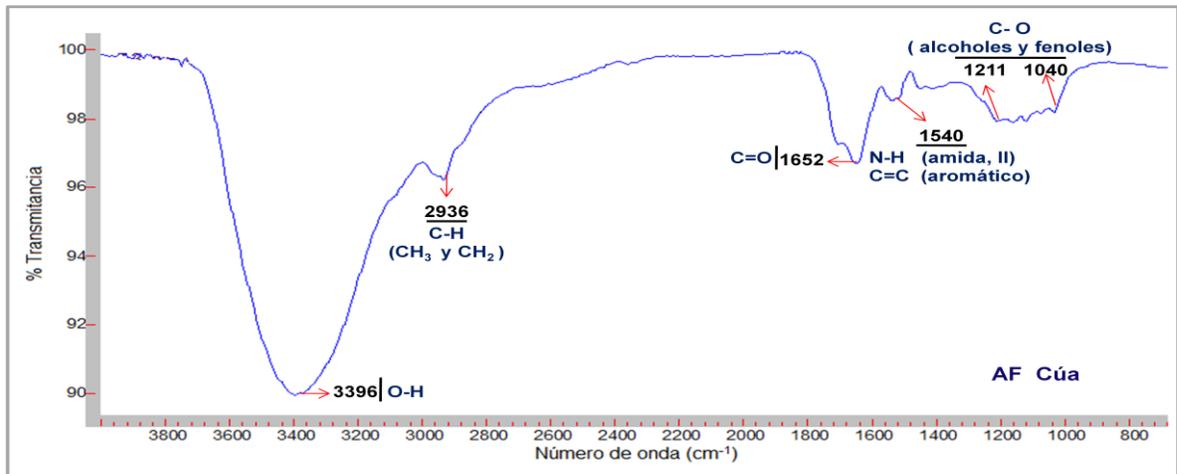
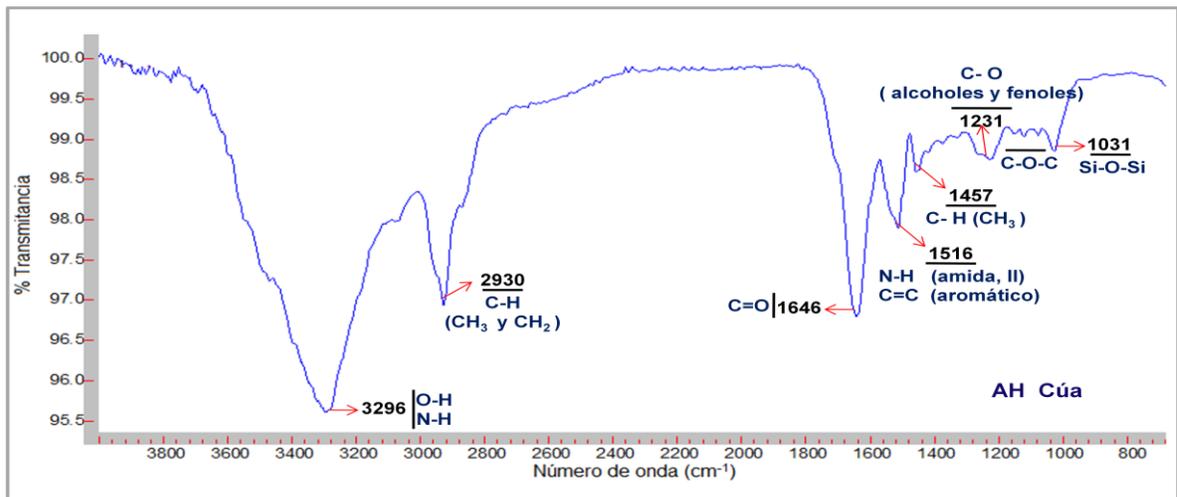


Figura 45. Espectros de IRFT-ATR de AH y AF para Cúa.

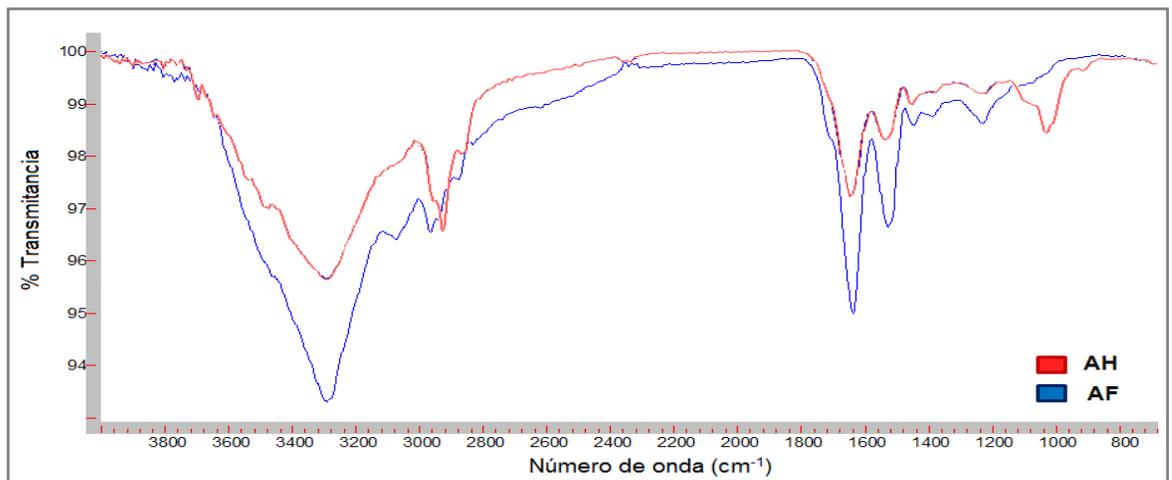
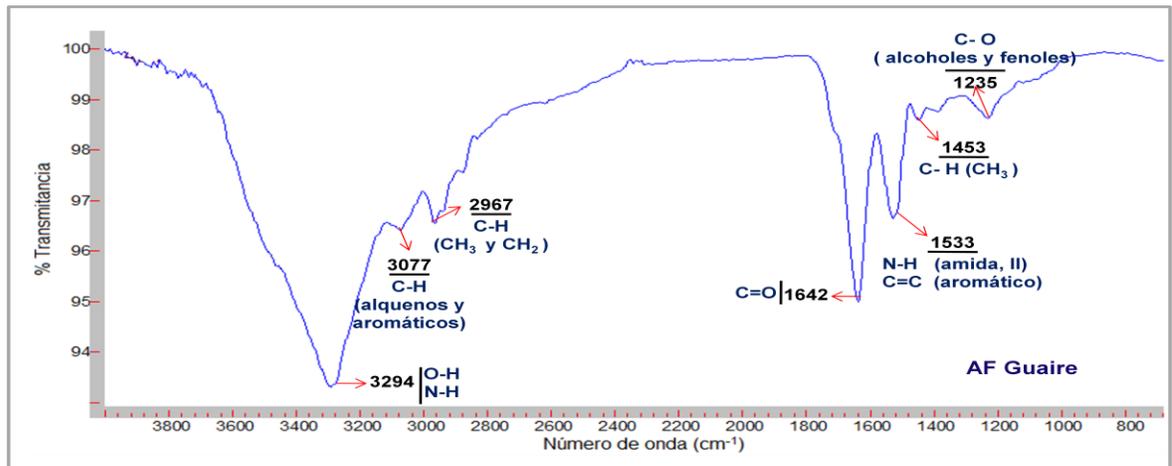
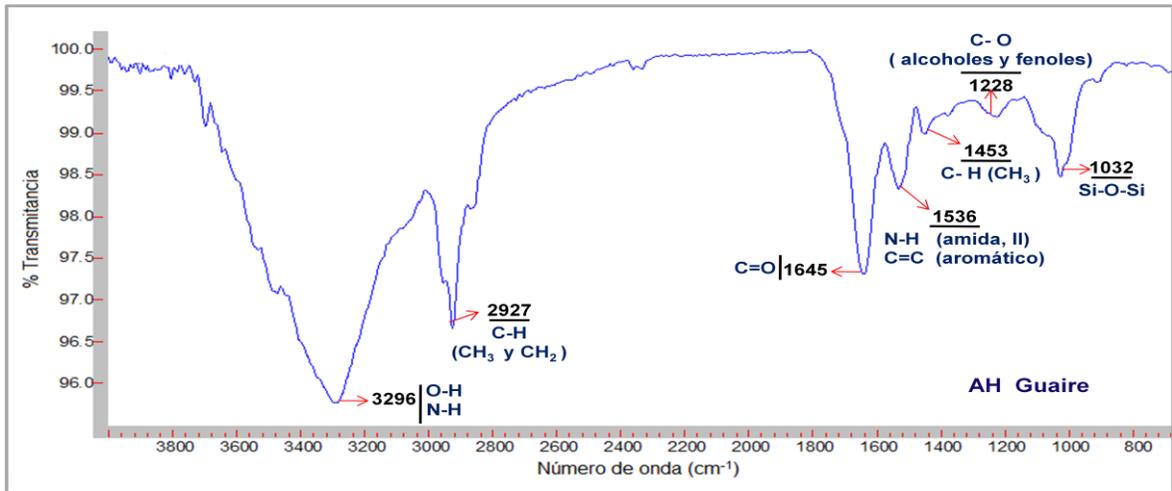


Figura 46. Espectros de IRFT-ATR de AH y AF para Río Guaire.

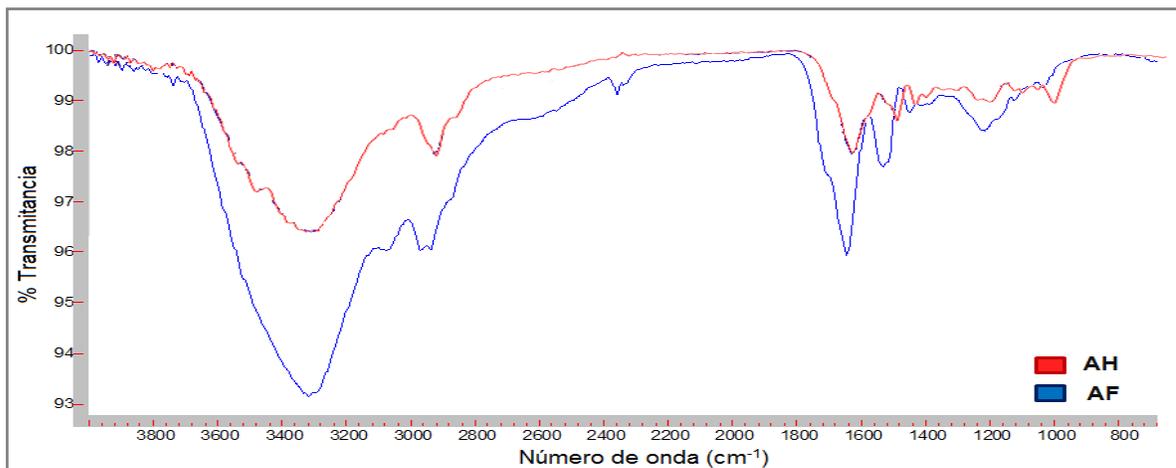
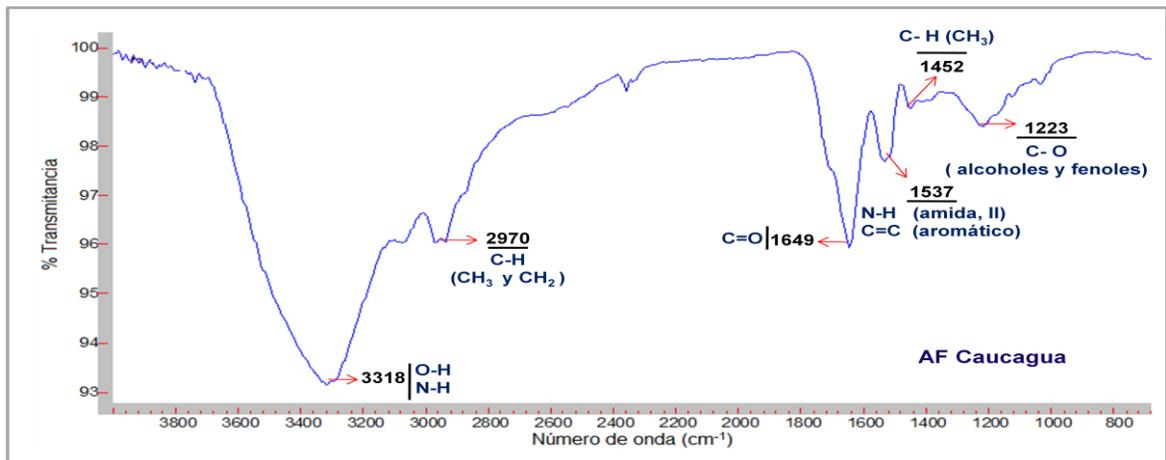
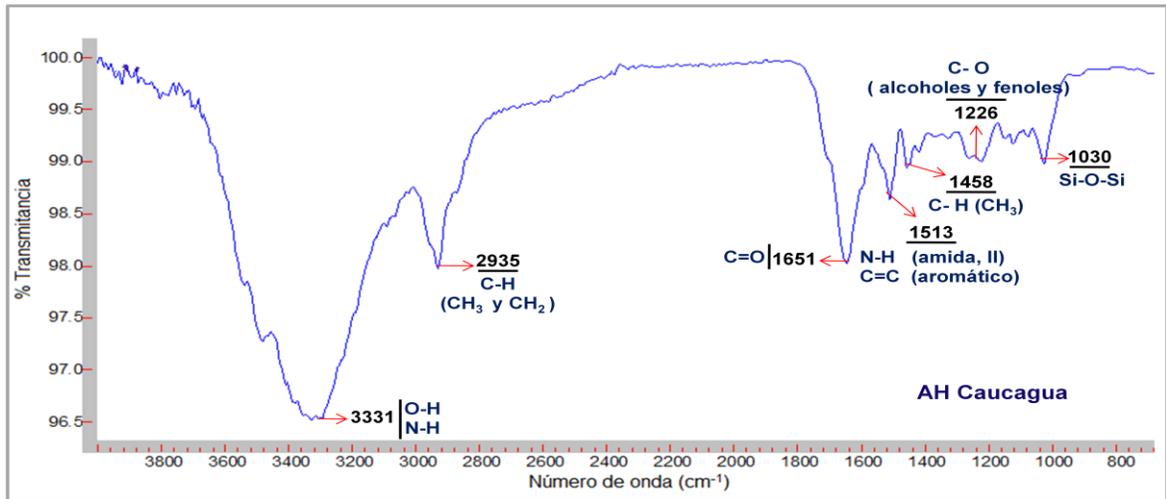


Figura 47. Espectros de IRFT-ATR de AH y AF para Río Cauca.

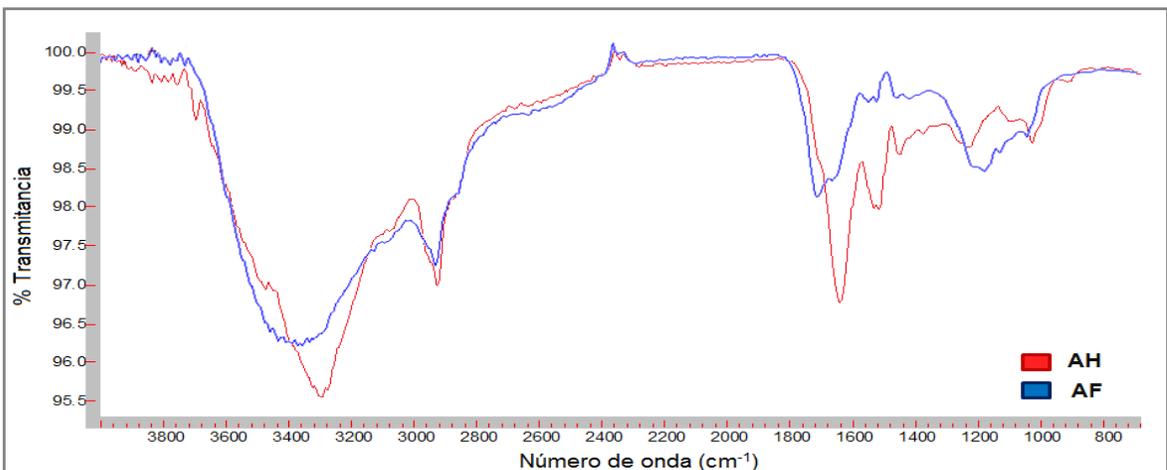
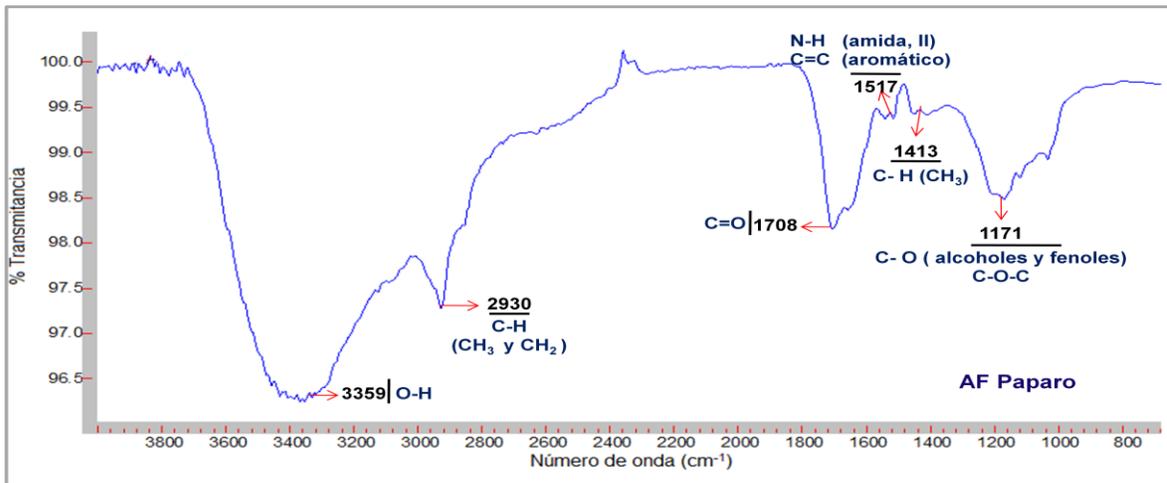
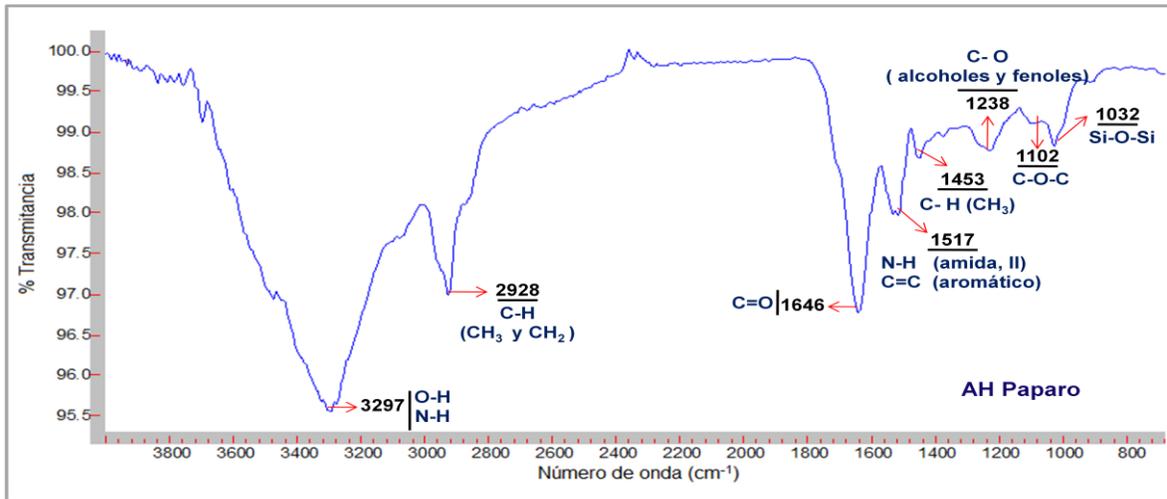


Figura 48. Espectros de IRFT-ATR de AH y AF para Boca de Paparo.

Asimismo, en la figura 49 se observó en el espectro de AF analizados por Meléndez (1987) que las bandas correspondientes a vibraciones C=O ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$) y C-O ($\sim 1200\text{ cm}^{-1}$) presentaron una mayor intensidad, al igual que la banda correspondiente a puentes de hidrógeno N-H y O-H ($\sim 3300\text{ cm}^{-1}$) resultó ser más ancha en comparación a la de los AF obtenidos en esta investigación, indicativo de una mayor proporción de grupos O-H para alcoholes y fenoles y grupos C=O carboxílicos y cetónicos para las fracciones analizadas por este autor, así como también una mayor proporción de grupos CH₂ y CH₃ alifáticos y grupos C=C para estructuras aromáticas y alquenos. Sin embargo, las bandas correspondientes a grupos C=O para amidas ($\sim 1642\text{ cm}^{-1}$) y C=C para anillos aromáticos ($\sim 1533\text{ cm}^{-1}$) fueron más intensas para los AF obtenidos en esta investigación, sugiriendo un alto grado de humificación de estos últimos acompañados de una mayor concentración de anillos aromáticos que para la fracción analizada por Meléndez (1987), así como un incremento de grupos funcionales nitrogenados producto del aumento de las concentraciones de N por descargas de aguas servidas en los últimos años.

En contraste, en la figura 50 se observó un comportamiento opuesto al comparar los espectros de AF analizados en este estudio y por Meléndez (1987) para Cúa en relación a lo descrito para la figura 50, ya que se observó una mayor intensidad para las bandas correspondientes a vibraciones O-H, CH₂, CH₃, C=O y C-O asociadas a un mayor contenido de alcoholes, fenoles, grupos alifáticos, carboxílicos y cetónicos para las fracciones de AF obtenidas en esta investigación, posiblemente debido a que estas sustancias estuvieron expuestas a una mayor descomposición a partir del oxígeno disuelto en las aguas de dicho punto, siendo estos niveles de oxígeno disuelto probablemente menores durante la campaña de muestreo realizada por Meléndez (1987).

Es importante destacar, que no se observaron diferencias apreciables en cuanto a la localización e intensidades de las bandas para los espectros de AF obtenidos en este estudio y por Meléndez (1987) para Cúa y Guayas, sugiriendo que a partir de los

análisis por espectroscopía IRFT adaptado al método ATR se puede obtener la misma información que la suministrada a través del método de transmitancia por preparación de pastillas KBr, mostrando el primero mayor ventaja en cuanto a la utilización de las muestras sólidas de AH y AF sin la necesidad de llevar a cabo un tratamiento de preparación especial (únicamente fracciones purificadas y pulverizadas) y la posibilidad de reutilización de los mismos para análisis posteriores.

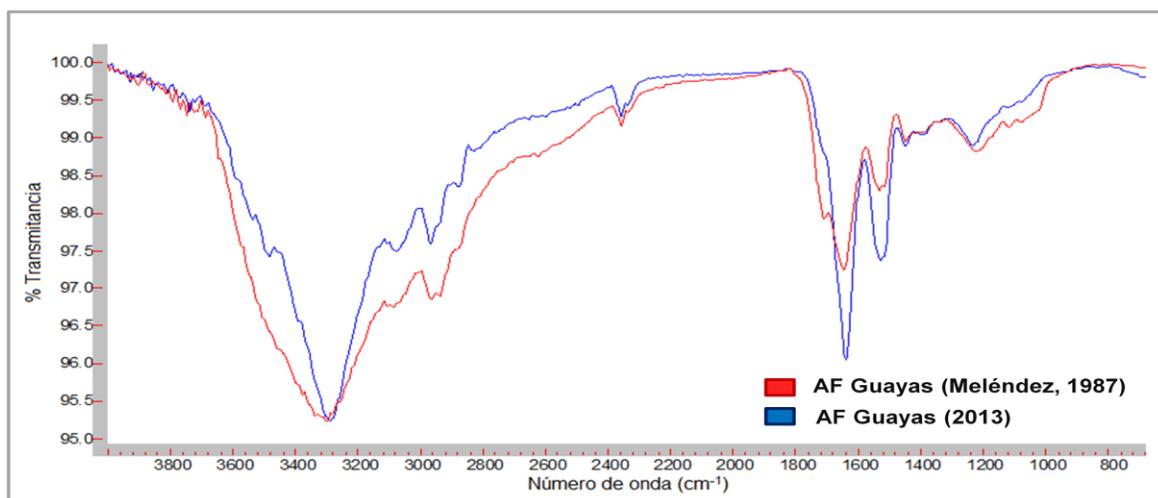


Figura 49. Espectros de IRFT-ATR de AF obtenidos en este estudio y por Meléndez (1987) para Guayas.

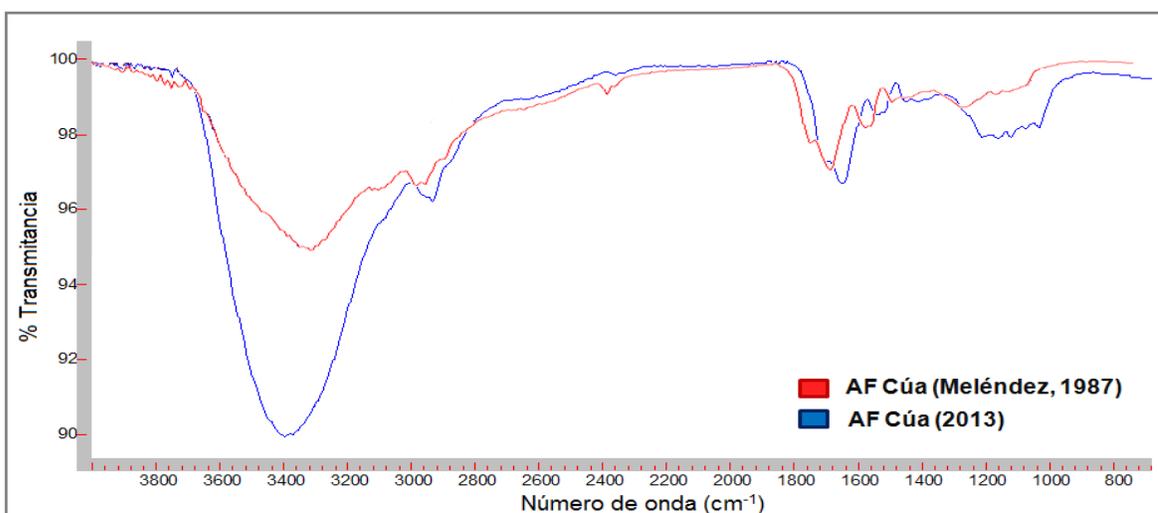


Figura 50. Espectros de IRFT-ATR de AF obtenidos en este estudio y por Meléndez (1987) para Cúa.

4.5. Análisis por espectroscopía UV/Vis

Mediante el análisis por espectroscopía UV/Vis, se determinaron las concentraciones de carbono orgánico disuelto (COD) en las soluciones remanentes del proceso de extracción de AH y AF de los sedimentos recolectados en la cuenca del Río Tuy, con la finalidad de determinar las pérdidas sufridas de compuestos orgánicos en dicha etapa experimental. En la tabla 14 se presentan las concentraciones de COD correspondientes a cada una de las soluciones obtenidas durante el proceso de extracción de AH y AF: soluciones remanentes de la eliminación de carbonatos por acidificación de los sedimentos con solución de HCl 0,5 M y soluciones remanentes de la precipitación de AH, donde se encontraban las fracciones de AF y sustancias no húmicas (SNH) hidrofílicas, antes y después de ser transferidas por la columna cargada con resina XAD-8.

Tabla 14. Concentraciones de COD (mg/L) en las soluciones obtenidas durante el proceso de extracción de SH a partir de los sedimentos.

Puntos de muestreo	Eliminación de carbonatos	Antes XAD-8	Después XAD-8
T1 Hda. Buen Paso	29,8	49,3	20,2
T2 Guayas	86,0	153,1	62,4
T3 Cúa	5,2*	34,9	18,1
A1 Río Guaire	54,6	122,6	43,7
A2 Río Chuspita	121,0	19,6	9,1
A3 Río Caucagua	26,3	18,0	8,0
T4 Boca de Paparo	16,5	26,5	9,1

* Promedio de réplicas

Cabe mencionar, que los resultados obtenidos en la tabla 14 fueron calculados mediante la preparación de patrones de biftalato de potasio y construcción de una curva de calibración con los valores de absorbancia de dichos patrones a 245 nm, cuya información se muestra en los apéndices I y I.1. Adicionalmente, se determinó la precisión de la técnica a partir del análisis por triplicado de una muestra escogida aleatoriamente, cuyos resultados se pueden apreciar en el apéndice J, obteniéndose un

grado de dispersión menor respecto al valor promedio de las réplicas, indicativo de una buena reproducibilidad de los resultados obtenidos. En cuanto a los valores de absorbancia, así como también las diluciones requeridas para la determinación de COD a 245 nm se indican en el apéndice K.

En cuanto a los resultados de COD en la tabla 14, se obtuvo que la mayor y menor pérdida de sustancias orgánicas durante la etapa de eliminación de carbonatos en los sedimentos por acidificación correspondieron a las muestras recolectadas en Río Chuspita (121,0 mg/L) y Cúa (5,2 mg/L), respectivamente. Considerándose que a 245 nm pueden determinarse estructuras orgánicas insaturadas, como es el caso de los grupos ftalato presentes en las soluciones patrón (Martínez, 1989), se deduce posiblemente una mayor proporción de sustancias orgánicas caracterizadas por poseer grupos funcionales hidrolizables a valores de pH ácidos, en particular ácidos carboxílicos, alcoholes y fenoles asociados a estructuras aromáticas o insaturadas originalmente presentes en los sedimentos de Río Chuspita en comparación a Cúa, siendo esta materia orgánica conformada por fracciones de AF y SNH hidrofílicas. Por otro lado, la pérdida de estos componentes orgánicos fue heterogénea en cuanto a las muestras procedentes de zonas contaminadas y no contaminadas, por lo que no es posible establecer diferencias entre ambas zonas en cuanto al predominio de dichas sustancias.

Adicionalmente, en la tabla 14 se pudo observar que las concentraciones de COD en las soluciones donde se encontraban presentes las fracciones de AF antes de su transferencia en la columna cargada con resina XAD-8 fueron mayores a las concentraciones de COD presentes en las soluciones después de haber sido transferidas en dicha columna, lo cual era de esperarse debido a que esta resina se caracteriza por interactuar con estructuras orgánicas hidrofóbicas presentes en los AF, reduciéndose por tanto la concentración de estas sustancias en solución. Sin embargo, los AF caracterizados por ser muy hidrofílicos y de menor peso molecular que pudieron ser detectados a 245 nm en las soluciones resultantes de la transferencia por

la columna cargada con resina XAD-8, no pudieron ser analizados en esta investigación por la dificultad de separar estas fracciones de la solución acuosa con el método experimental llevado a cabo.

Asimismo, en el apéndice L se muestran los porcentajes de retención de las fracciones de AF en la columna cargada con resina XAD-8, calculados a partir de la diferencia entre los valores de COD en las soluciones antes y después de la transferencia de las mismas en la columna (tabla 14), obteniéndose un promedio de 57,9% de retención de AF que resultó ser mayor al promedio reportado por Meléndez (1987) (40%), lo cual podría estar relacionado con una mayor proporción de estructuras hidrofóbicas para las fracciones de AF analizadas en este trabajo.

Por otro lado, se determinaron las relaciones de absorbancias a 465 y 665 nm, denominada comúnmente como E_4/E_6 , en soluciones preparadas a partir de las fracciones de AH y AF analizadas en esta investigación, con la finalidad de establecer el grado de humificación, alifaticidad y aromaticidad de dichas sustancias (Martínez, 1989). En la tabla 15 se muestran las relaciones E_4/E_6 obtenidas en este trabajo, las cuales a su vez fueron determinadas a partir de los valores de absorbancia de AH y AF a 465 y 665 nm (apéndice M).

Tabla 15. Valores obtenidos de las relaciones E_4/E_6 para AH y AF.

Puntos de muestreo		AH (E_4/E_6)	AF (E_4/E_6)
T1	Hda. Buen Paso	2,2	13,0
T2	Guayas	2,8	4,6
T3	Cúa	3,6	5,9
A1	Río Guaire	3,5	4,7
A2	Río Chuspita	-----	11,7
A3	Río Caucagua	5,3	8,6
T4	Boca de Paparo	5,6	7,7
Promedio y desviación estándar		3,8 ± 1,4	8,0 ± 3,3

----- No determinado

En la tabla 15 se puede observar que los valores de E_4/E_6 fueron superiores para todas las fracciones de AF que para AH, los cuales en su mayoría se encuentran dentro de los intervalos propuestos por Kononova (1982), Stevenson (1994) y Zambrano *et al.* (2011) para AH (3,0-5,5) y AF (6,0-8,5). En relación a lo anterior, se interpreta que los altos valores de las relaciones E_4/E_6 para AF indican según Kononova (1982) un bajo grado de condensación de estructuras aromáticas que además Stevenson (1994) asocia a proporciones relativamente grandes de estructuras alifáticas para estas fracciones, siendo este comportamiento más significativo para la fracción de AF en Hda. Buen Paso.

En contraste, los menores valores de las relaciones E_4/E_6 correspondientes a AH obtenidos en este estudio se asocian a un alto grado de humificación proporcional a una mayor condensación de estructuras aromáticas y pesos moleculares superiores respecto a AF (Schnitzer y Khan, 1972; Kononova, 1982 y Stevenson, 1994), siendo este comportamiento más significativo para AH asociados nuevamente a Hda. Buen Paso.

Cabe destacar, que a pesar de que las relaciones E_4/E_6 fueron mayores para AF respecto a AH, se puede apreciar en la tabla 15 una menor diferencia de estos valores, en orden creciente, para las fracciones correspondientes a Río Guaire, Guayas, Boca de Paparo, Cúa y Caucagua, deduciéndose por tanto que a menor diferencia de las relaciones E_4/E_6 se tendrán grados de aromaticidad, alifaticidad y pesos moleculares cercanos para AH y AF. En cuanto a zonas no contaminadas y contaminadas, no se pudieron establecer diferencias respecto a las relaciones E_4/E_6 , ya que dichos valores mostraron ser heterogéneas en ambas zonas.

Adicionalmente, en la tabla 16 se compararon las relaciones E_4/E_6 promedio obtenidas en esta investigación respecto a las reportadas por otros autores para muestras y sistemas semejantes y diferentes a lo que compete este estudio. Asimismo, se observó que las E_4/E_6 promedio de AF estudiadas entran en el intervalo propuesto por Thurman

(1985) para AF procedentes de aguas fluviales. Asimismo, si se considera la variabilidad respecto al valor promedio obtenido para los AH y AF, estos valores presentan semejanza con los reportados por Helal (2007, en Helal *et al.*, 2011) y Zambrano *et al.* (2011) para AH y AF procedentes de suelos de climas semiárido y templados respectivamente, por lo que al igual que lo señalado por Mengchang *et al.* (2008) el factor clima no parece influir de manera importante en las características del material húmico.

Tabla 16. Relaciones E_4/E_6 promedio y desviación estándar reportadas por otros autores y obtenidos en este estudio para los AH y AF.

Referencias	Sistema de estudio	AH (E_4/E_6)	AF (E_4/E_6)
Thurman (1985)	Aguas fluviales	-----	5,5-17 (n=20)
Helal (2007, <u>en</u> Helal <i>et al.</i> , 2011)	Suelo de cultivo (Ibri, Oman)	4,5	7,0
Zambrano <i>et al.</i> (2011)	Enmiendas orgánicas (suelos de los Andes Venezolanos)	6,2 ± 1,5 (n=8)	-----
López (2013) ^a	Cuenca del Río Tuy	3,8 ± 1,4 (n=6)	8,8 ± 3,3 (n=7)

^a Este estudio ----- No determinado n= número de muestras

4.6. Análisis de grupos funcionales

Con la finalidad de dar soporte a los resultados discutidos en secciones anteriores, se determinaron las concentraciones de acidez total, grupos COOH y OH fenólicos para AH y AF analizados en esta investigación, siendo estos resultados mostrados en la tabla 17, donde los valores promedio de grupos funcionales para AH y AF resultaron ser similares entre sí, a pesar de variabilidad observada para los datos individuales.

De igual forma, en la tabla 17 se muestra que el máximo valor de acidez total para AH correspondió a la fracción de Guayas y Cúa (11,3 mmol/g), mientras que el mínimo valor se observó para la fracción de AH del Río Cauçagua (6,7 mmol/g). En cuanto a la acidez total para AF, el máximo y mínimo valor se mostró para las muestras procedentes de Guayas (16,3 mmol/g) y Río Chuspita (6,7 mmol/g), respectivamente,

deduciéndose por tanto una mayor proporción de grupos acídicos para las fracciones de AH y AF procedentes de los sedimentos recolectados en Guayas respecto a los AH para Río Cauçagua y AF para Río Chuspita.

Tabla 17. Concentraciones de los grupos funcionales determinados en los AH y AF extraídos de los sedimentos recolectados en la cuenca del Río Tuy, época de sequía.

AH				
Puntos de muestreo		Acidez total (mmol/g)	Grupos COOH (mmol/g)	Grupos OH fenólicos (mmol/g)
T1	Hda. Buen Paso	10,6	5,4	5,2
T2	Guayas	11,3	4,9	6,4
T3	Cúa	11,3	9,6	1,7
A1	Río Guaire	9,5	4,8	4,7
A2	Río Chuspita	-----	-----	-----
A3	Río Cauçagua	6,7	3,4	3,3
T4	Boca de Paparo	-----	-----	-----
Promedio y desviación estándar		9,9 ± 1,9	5,6 ± 2,3	4,3 ± 1,8
AF				
Puntos de muestreo		Acidez total (mmol/g)	Grupos COOH (mmol/g)	Grupos OH fenólicos (mmol/g)
T1	Hda. Buen Paso	12,1	7,3	4,8
T2	Guayas	16,3	6,7	9,6
T3	Cúa	13,4	9,6	3,7
A1	Río Guaire	10,4	5,4	5,0
A2	Río Chuspita	6,7	-----	-----
A3	Río Cauçagua	10,0	6,3	3,8
T4	Boca de Paparo	11,8	6,4	5,5
Promedio y desviación estándar		11,5 ± 3,0	7,0 ± 1,4	5,4 ± 2,2

----- No determinado

Por otro lado, para los grupos COOH asociados a los AH, el máximo y mínimo valor correspondió para Cúa (9,6 mmol/g para AH y AF) y Río Cauçagua (3,4 mmol/g), respectivamente. En cuanto a los AF, el máximo valor grupos COOH se mostró para Cúa (9,6 mmol/g), mientras que el mínimo valor se observó para Río Guaire (5,4 mmol/g), destacándose por tanto una mayor proporción de grupos COOH para las

fracciones de AH y AF en Cúa respecto al Río Guaire, siendo estos grupos funcionales los que controlan de manera importante los valores de acidez total de dichas fracciones e indican condiciones poco reductoras en este punto ubicado en el Río Tuy, mientras que en el caso del Río Caucagua se observó una disminución significativa de estos grupos en AH, causada posiblemente por el proceso de humificación y mayor grado de estabilización de estos grupos funcionales por puentes de hidrógeno en esta fracción.

En cuanto a los grupos OH fenólicos, obtenidos por diferencia de los valores de acidez total y grupos COOH, se obtuvo para los AH y AF valores máximos y mínimos correspondientes a Guayas (6,4 mmol/g para AH y 9,6 mmol/g para AF) y Cúa (1,7 mmol/g para AH y 3,7 mmol/g para AF), respectivamente, indicando que la acidez total es controlada principalmente por los grupos OH fenólicos en las fracciones de AH y AF asociadas a Guayas, mientras que los grupos COOH influyen principalmente en la acidez total de AH y AF para Cúa.

Cabe destacar, que debido a la heterogeneidad de los valores de concentración de grupos funcionales para los AH y AF, no es posible establecer diferencias entre sitios no contaminados y contaminados en la cuenca del Río Tuy. Sin embargo, al comparar los valores de los grupos funcionales analizados en esta investigación para AH respecto a los reportados por Meléndez (1987) para los sitios de mayor influencia antrópica (Guayas y Río Guaire), los cuales se pueden apreciar en la tabla 18, se observó un aumento de la variabilidad en los valores de concentración de grupos funcionales respecto a los reportados por este autor para dichas zonas, lo que confirmaría por tanto un aumento de las descargas de efluentes domésticos, industriales y agropecuarios en los últimos años dentro de la cuenca del Río Tuy, las cuales han elevado los niveles de concentración de la materia orgánica presente en los sedimentos que conduce a un incremento de grupos funcionales estables a los procesos de humificación.

Por otro lado, a pesar de que para zonas no contaminadas únicamente se pudieron comparar los valores de grupos funcionales para AH correspondientes a Hda. Buen

Paso con el valor promedio obtenido por Meléndez (1987) para dichas zonas, se observó un aumento de los valores de concentración de grupos funcionales obtenidos en relación a los valores establecidos por el autor antes mencionado, lo cual podría apoyar la afirmación de un mayor aporte de materia orgánica terrestre por erosión de los suelos adyacentes al canal o por contribución de componentes orgánicos de origen antrópico por incremento de las actividades domésticas y agropecuarias a partir del crecimiento poblacional en dicha zona, sin afectar desde el punto de vista de Corg su condición de sistema no contaminado.

Tabla 18. Valores de concentración promedio y desviación estándar de grupos funcionales reportados por Meléndez (1987) y obtenidos en este estudio para AH y AF en zonas contaminadas y no contaminadas.

Referencias	Fracción estudiada	Zona	Acidez total (mmol/g)	Grupos COOH (mmol/g)	Grupos OH fenólicos (mmol/g)
Meléndez (1987)	AH	No contaminada	8,3 ± 0,9 (n=3)	2,3 ± 0,7 (n=3)	6,0 ± 0,4 (n=3)
		Contaminada	6,9 ± 0,5 (n=5)	2,0 ± 0,3 (n=5)	4,9 ± 0,6 (n=5)
López (2013) ^a	AH	No contaminada	10,6 (n=1)	5,4 (n=1)	5,2 (n=1)
		Contaminada	10,4 ± 1,3 (n=2)	4,9 ± 0,1 (n=2)	5,6 ± 1,2 (n=2)
	AF	No contaminada	9,4 ± 3,8 (n=2)	7,3 (n=1)	4,8 (n=1)
		Contaminada	12,4 ± 2,6 (n=5)	6,9 ± 1,6 (n=5)	5,5 ± 2,4 (n=5)

^a Este estudio n= número de muestras

5. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos a partir de los procedimientos empleados en las etapas de campo y laboratorio, así como también de la discusión realizada previamente para los mismos, se establecen las siguientes conclusiones con la finalidad de dar respuesta a los objetivos planteados en esta investigación.

- Las concentraciones de Ct, Corg, y Nt en sedimentos asociados a zonas contaminadas de la cuenca del Río Tuy (0,81%-3,11% de Ct, 0,48%-2,81% de Corg, 0,09%-0,36% de Nt) oscilaron en intervalos superiores a los obtenidos en zonas no contaminadas (0,88%-0,90% de Ct, 0,47%-0,52% de Corg y 0,09%-0,10% de Nt), siendo los factores atribuidos a este comportamiento el aumento de la concentración de materia orgánica producto de las descargas de aguas residuales dentro de la cuenca producto del crecimiento poblacional ocurrido en los últimos 20 años.
- Los niveles de concentración de Cinorg y St en sedimentos de zonas contaminadas (0,28%-1,91% de Cinorg y 0,06%-0,43% de St) y no contaminadas (0,36%-0,43% de Cinorg y 0,08%-0,11% de St) son heterogéneos y principalmente controlados por fuentes litológicas asociadas a estos puntos.
- Las relaciones C/N indicaron que la materia orgánica presente en los sedimentos analizados es de origen mixto, siendo tanto natural (fitoplancton) como antrópico (componentes orgánicos procedentes de aguas servidas).
- Debido a la variabilidad de los valores de C y N para AH y AF procedentes de sedimentos recolectados en sitios contaminados (43,0%-54,6% de C y 3,5%-4,9% de N para AH; 41,8%-48,7% de C y 2,9%-7,6% de N para AF) y no contaminados (38,6% de C y 3,3% de N para AH; 45,9%-47,2% de C y 4,4%-5,8% de N para AF), no pudieron establecerse diferencias apreciables en cuanto a la composición elemental de estas fracciones para dichas zonas.

- De los análisis por espectroscopía IRFT-ATR, no se determinaron diferencias apreciables en cuanto a la localización de las bandas de absorción y los grupos funcionales asociados a AH y AF procedentes de sitios contaminados y no contaminados. Sin embargo, debido a que los espectros de AH y AF de sitios no contaminados presentaron las menores intensidades de bandas, se deduce una menor proporción de grupos funcionales para el material húmico asociado a estas zonas.
- A partir de las relaciones E_4/E_6 se obtuvo que los AF se caracterizaron por presentar un bajo grado de condensación de estructuras aromáticas y proporciones relativamente mayores de estructuras alifáticas. En contraste, los AH presentaron un alto grado de humificación proporcional a una mayor condensación de estructuras aromáticas y pesos moleculares superiores respecto a AF, siendo este comportamiento observado tanto en zonas contaminadas como no contaminadas.
- La heterogeneidad de los valores de concentración de acidez total y grupos COOH para AH y AF, no permitió establecer diferencias entre sitios no contaminados y contaminados. Sin embargo, al ser estos valores mayores a los reportados por Meléndez (1987), se sustenta la afirmación de un aumento de la influencia antrópica durante los últimos años dentro de la cuenca del Río Tuy.

6. RECOMENDACIONES

- Llevar a cabo análisis por resonancia magnética nuclear de protones ($^1\text{HRMN}$) y de carbono 13 ($^{13}\text{CRMN}$), a fin de complementar los resultados obtenidos por espectroscopía IRFT-ATR, UV/Vis y análisis de grupos funcionales.
- Realizar análisis elemental de H, O y S en la fracciones de AH y AF junto con las especies C y N, con la finalidad de obtener relaciones adicionales de C/H, O/C y O/H que aportarían información sobre posibles fuentes orgánicas, condiciones naturales de formación, grado de alifaticidad y aromaticidad y asociaciones de grupos funcionales en dichas fracciones para zonas contaminadas y no contaminadas, mientras que el contenido de S permitiría establecer la contribución de esta especie en sedimentos desde el punto de vista orgánico.
- Determinar las características de las sustancias orgánicas que no pueden ser retenidas empleando la resina XAD-8, así como aquellas presentes en las soluciones obtenidas de la etapa de eliminación de carbonatos por acidificación de sedimentos, con el propósito de establecer diferencias o similitudes entre sitios contaminados y no contaminados.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Álvarez, M. (2003). *Guía para análisis de muestra por infrarrojo*. [Documento en línea]. Disponible: <http://www.ciens.ucv.ve:8080/generador/sites/liapregrado/archivos/guia%20para%20infrarrojo.pdf> [Consulta: 2012, Diciembre 29].
- Armenta, H., López, L. y Lo Mónaco, S. (2008). Caracterización espectroscópica de estructuras orgánicas extraídas de ácidos húmicos. *Venesuelos*, 16, 6-13.
- Beck, C. (1986). Geologie de la chaine Caraïbe su meridien de Caracas (Venezuela). *Société Géologique du Nord*, 14, 462.
- Bendeck, M. (2012). *Origen y formación del humus*. [Documento en línea]. Disponible: <http://www.microbiologiaybiomasas.com/media/articulo%20myriam%20bendek%20lugo%20origen%20y%20formacion%20del%20humus.pdf> [Consulta: 2012, Noviembre 10].
- Benzo, C. (2005). *Interacción entre ácidos húmicos con compuestos orgánicos y metales de origen antrópico*. Trabajo de magister, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.
- Bullock, J., Cathcar, J. y Betterton W. (2002). *Analytical methods utilized by the United States Geological Survey for the analysis of coal and coal combustion by-products*. Colorado: U.S.Geological Survey.
- Carter, W. y Suffet, I. (1982). Binding of DDT to dissolved humic materials. *Environmental Science & Technology*, 16, 735-740.
- Chacón, Y. (2013). *Estudio de la distribución espacial de carbono, nitrógeno y azufre en los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy, Venezuela*. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.
- Christiansen, E. (2009). *Earth's dynamic systems: river systems* [Documento en línea]. Disponible: http://www.earthds.info/pdfs/EDS_12.PDF [Consulta: 2013, Enero 28].
- Columbia University (2007). *Experiment 7: IR spectroscopy*. [Documento en línea]. Disponible: http://www.columbia.edu/cu/chemistry/ugrad/hssp/EXP_7.html [Consulta: 2012, Diciembre 29].
- Dennis, A. y Craig A. (2002) *Sedimentación fluvial. Ciclo de seminarios de sedimentología: Vol. 1*. Madrid: Instituto Geológico y Minero de España.
- Díaz, M. (1984) *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*. Orlando, Florida: Academic Press.

- Dinelli, E., Cortecchi, G., Lucchini, F. y Zantedeschi, E. (2005). Sources of major and trace elements in the stream sediments of the Arno river catchment (northern Tuscany, Italy). *Geochemical Journal*, 39, 531 pp.
- Driessen, P., Deckers, J., Spaargaren, O., Nachtergaele, F. (2001). Lecture notes on the major soils of the world. *World Soil Resources Reports*, 34, 334 pp.
- Elham, A. y Geoffrey, D. (2001). *Humic Substances: Structures, Models and Functions: Vol. 273*. Londres: Royal Society of Chemistry.
- Fassbender, H. y Bornemisza, E., (1987). *Química de los suelos con énfasis en suelos de América Latina*. Segunda edición. Editorial IICA. 420 p.
- García, B., Mogollón, J., López, L., Rojas, A. y Bifano, C. (1994). Humic and fulvic acid characterization in sediments from a contaminated tropical river. *Chemical Geology*, 1-4(118), 271-287.
- Giovanela, M., Crespo, J., Antunes, M., Adamatti, D., Fernandes, A., Barison, A., da Silva, C., Guégan, R., Motelica-Heino, M. y Sierra, M. (2010). Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin. *Journal of Molecular Structure*, 981(1-3), 111-119.
- González de Juana, C., Iturralde, J. y Picard, X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas: tomo I y II*. Caracas: Foninves.
- Graterol, M. (1972). Petrogénesis de la peridotita de Loma de Hierro, estado Aragua. *VI Conferencia Geológica del Caribe*, 329-336.
- Hayes, M., MacCarthy, P., Malcolm, R. y Swift, S. (1989) *Humic Substances II. Search of structure*. Chichester: Wiley.
- Helal, A. y Murad, G. (2011). Characterization of different humic materials by various analytical techniques. *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 51-54.
- Henríquez, R. (2011). *Caracterización geoquímica de metales pesados en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela*. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.
- International Atomic Energy Agency (2003). *Collection and preparation of bottom sediment samples for analysis of radionuclides and trace elements*. [Documento en línea]. Disponible: http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1360_web.pdf [Consulta: 2012, Noviembre 08].

- International Humic Substances Society (2012). *What are humic substances?* [Página Web en línea]. Disponible: <http://www.humicsubstances.org/> [Consulta: 2012, Octubre 21].
- Instituto Nacional de Estadística (2012). *XIV Censo nacional de población y vivienda: resultados por entidad federal y municipio del estado Miranda*. [Documento en línea]. Disponible: <http://www.ine.gov.ve/documentos/Demografia/CensodePoblacionyVivienda/pdf/miranda.pdf> [Consulta: 2012, Octubre 21].
- Jackson, M. (1976). *Análisis químico de suelos*. Barcelona: Omega.
- Kawachi, A., Yamada, P., Irie, M. y Isoda, H. (2012). Characterization of humic substances in sediment on Joumine reservoir in Tunisia. *Journal of Arid Land Studies*, 22(1), 49-52.
- Killops, S. y Killops, V. (2005). *Introduction to organic geochemistry* (2a. ed.). Londres: Blackwell Publishing.
- Kleber, M., Sollins, P. y Sutton, R. (2007). A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. *Biogeochemistry*, 85, 9-24.
- Knödel, K., Lange, G. y Voigt, H. (2007). *Environmental geology: handbook of field methods and case studies*. Berlín: Springer.
- Kononova, M. (1982). Bioquímica del proceso de formación del humus. En: *La materia orgánica del suelo. Su naturaleza, propiedades y métodos de investigación*. Barcelona: Oikos-Tau, 63-109.
- LECO Corporation (2002). *SC-432 coal, coke, soil, graphite, organic chemicals*. [Documento en línea]. Disponible: <http://files.instrument.com.cn/bbs/upfile/2005101284914.pdf> [Consulta: 2012, Diciembre 29].
- LECO Corporation (2008). *C-144 carbon determinator specification sheet*. [Documento en línea]. Disponible: <http://www.usbiocolombia.com/files/orgánica/c144dr%20hoja%20tecnica.pdf> [Consulta: 2012, Diciembre 29].
- López, L., Lo Mónaco, S. y Gann, A. (2004) Caracterización de ácidos húmicos extraídos de suelos de diferentes regiones de Venezuela. *Revista de la Facultad de Agronomía*, 30, 63-77.
- López, L. (2006). *Geoquímica orgánica: sustancias húmicas*. Caracas: Universidad Central de Venezuela, Instituto de Ciencias de la Tierra.
- Manahan, S. (2000). *Environmental chemistry* (7a. ed.). Florida: Lewis Publishers.

- Marín, M., Aragón, P. y Gómez C. (2002). *Análisis químico de suelos y aguas: manual de laboratorio*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.
- Martínez, E. (1989). *Estudio de la materia orgánica disuelta en ríos tropicales de aguas negras: cuenca del Río Caroní-Paragua*. Tesis doctoral, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.
- Martínez, M. y Martínez, G. (2012). Organic carbon, phosphorus and nitrogen in surface sediments of the marine-coastal region north and south of the Paria Peninsula, Venezuela. *Environmental Earth Sciences*, 65(2), 429-439.
- Meléndez, W. (1987) *Caracterización de la materia orgánica presente en los sedimentos de la cuenca del Río Tuy*. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.
- Méndez, J. (2006). *Petrología*. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Mengchang, H., Yehong, S. y Chunye, L. (2008). Characterization of humic acids extracted from the sediments of the various rivers and lakes in China. *Journal of Environmental Sciences*, 20, 1294-1299.
- Mogollón, J. (1989). *Estudio de los factores que afectan el comportamiento en función de distancia y tiempo de los parámetros físico-químicos de las aguas, C orgánico y metales pesados en los sedimentos de la cuenca del Río Tuy*. Trabajo de Ascenso, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.
- Mogollón, J., Ramírez, A., Guillén, R. y Bifano, C. (1990). Heavy metals and organic carbon in sediments from the Tuy river basin, Venezuela. *Environmental Geochemistry and Health*, 12, 277-287.
- Mogollón, J., Ramírez, A. y Bifano, C. (1995). Influence of sampling strategy, lithology, vegetation and rainfall on metal background concentrations in sediment of the tropical Tuy River basin, Venezuela. *Chemical Geology*, 1-4(121), 263-272.
- Nasser, K. (2012). *Estudio de la distribución de carbono, nitrógeno, fósforo y azufre en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela*. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.
- Ogrinc, N., Markovics, R., Kanduc, T., Walter, L., y Hamilton, S., (2008). Sources and transport of carbon and nitrogen in the River Sava watershed, a major tributary of the River Danube. *Applied Geochemistry*, 23, 3685 – 3698 p.
- Ojeda, Y. (1995). *Caracterización química y espectroscópica de las sustancias húmicas asociadas al horizonte superficial del perfil de meteorización de los Pijiguaos*,

Venezuela. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.

Ostos, M., Navarro, E. y Yoris, F. (1987). Revisión y redefinición de las formaciones Las Brisas y Las Mercedes del Grupo Caracas. Sistema Montañoso del Caribe. Definición de la Unidad Litodémica de Corrimiento la Costa. 1ras. Jornadas de Investigación en Ingeniería, UCV, Caracas, 71-76.

Ostos, M. (1990). Evolución tectónica del margen Sur-Central del Caribe basado en datos geoquímicos. *Geos*, 30, 1-294.

PerkinElmer (2005). *FT-IR spectroscopy attenuated total reflectance (ATR)*. [Documento en línea]. Disponible: http://www.utsc.utoronto.ca/~traceslab/ATR_FTIR.pdf [Consulta: 2013, Mayo 13].

Peshel, G. y Wildt, T. (1987). Humic substances of natural and anthropogeneous origin. *Water Research*, 22(1), 271-287.

Picard, X. y Pimentel, N. (1968). Geología de la cuenca Santa Lucía, Ocumare del Tuy. *Boletín de Geología*, 10(19), 263 - 296.

Pinto, C. (1996). *Metodología para la elaboración de planes maestros de cuencas: marco conceptual*. [Documento en línea]. Disponible: http://www.cepes.org.pe/pdf/OCR/Partidos/metodologia_planes_maestros/metodologia_planes_maestros1.pdf [Consulta: 2012, Noviembre 10].

Rahman, M., Hasan, A., Rahim, A. y Alam, A. (2010). Characterization of humic acid from the river bottom sediments of Buriganga: complexation studies of metals with humic acid. *Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry*, 11(1), 42-52.

Ramírez, A. (1990). Chemical weathering on the Tuy River basin, Venezuela. *2nd International Symposium of Geochemistry of the Earth's Surface and of Mineral Formation*, 122-123.

Rojas, E. y Serrano, A. (2007) *Importancia del agua subterránea como fuente de abastecimiento de agua potable en Venezuela*. [Versión completa en línea]. Trabajo especial de grado, Universidad de Oriente, Escuela de Ingeniería. Disponible: <http://ri.biblioteca.udo.edu.ve/bitstream/123456789/272/1/Tesis-IC007-R72.pdf> [Consulta: 2012, Octubre 28].

Ruiz, R. (2000). *Aplicación de sustancias húmicas comerciales como productos de acción bioestimulantes. Efectos frente al estrés salino*. [Versión completa en línea]. Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, Facultad de Ciencias. Disponible:

<http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/10018/1/Ramos%20Ruiz,%20Roberto.pdf>
[Consulta: 2012, Noviembre 11].

- Schlesinger, W. (2000). *Biogeoquímica: un análisis del cambio global* (1a. ed.). Barcelona: Provença.
- Schnitzer, M. (1972). Chemical, spectroscopic and thermal methods for the classification and characterization of humic substances. In: Povoledo, D. y Golterman, H. (Eds.) *Humic Substances, their Structure and Function in the Biosphere. Proceedings of an International Meeting at Nieuwersluis* (pp. 293–310). Wageningen: Pudoc.
- Schnitzer, M. y Khan, S. (1972). *Humic substances in the environment*. New York: Marcel Dekker.
- Schnitzer, M. (1978) Humic substances: chemistry and reactions. *Developments in Soil Science*, 8, 1–64.
- Schnitzer, M. (1991). Soil organic matter-the next 75 years. *Soil Science*, 151, 41-58.
- Schulten, H., Plage, B. y Schnitzer, M. (1991). A chemical structure for humic substances. *Naturwissenschaften*, 78, 311-312.
- Seiders, V. (1965). Geología de Miranda Central, Venezuela. *Boletín Geológico*, 6(12), 289-416.
- Shagam, R. (1960). Geología de Aragua central (Venezuela). *Boletín Geológico*, 3(2), 574-675.
- Sierra, I., Morante, S. y Pérez, D. (2007). *Experimentación en química analítica. Ciencias experimentales y tecnología: Vol. 20*. Madrid: Dykinson.
- Silverstein, R. y Webster, F. (2006). *Spectrometric identification of organic compounds* (6a. ed.). Wiley India Pvt. Limited.
- Skoog, D., Holler, J. y Crouch, S. (2008). *Principios de análisis instrumental* (6a. ed.). México: CENGAGE learning.
- Stevenson, F., (1994) *Humus chemistry: genesis, composition, reactions* (2a.ed.). New York: University of Illinois.
- Straub, K., Kappler, A. y Schink, B. (2005). Enrichment and Isolation of Ferric-Iron- and Humic-Acid-Reducing Bacteria. *Methods in Enzymology*, 397, 58–77.
- Tan, K. (2003). *Humic matter in soil and the environment: principles and controversies*. New York: Marcel Dekker.

- Thompson, G. y Turk, J. (1998). *Introduction to physical geology*. Florida: University of California.
- Thurman, E. (1985). *Organic Geochemistry of Natural Waters: Vol. 2*. Massachusetts: Kluwer Academic Publishers.
- Tyler, M. (2007). *Ciencia ambiental: Desarrollo sostenible. Un enfoque integral* (8a. ed). Thomson, México: Corporativo Santa Fe.
- Urbani, F. y Ostos, M. (1989). El Complejo Ávila, Cordillera de la Costa, Venezuela. *Geos*, 29, 205 - 217.
- VanLoon, G. y Duffy, S. (2000). *Environmental chemistry: a global perspective*. Londres: Oxford University.
- Weber, R. (2010). *Understanding fluvial systems: wetlands, streams, and flood plains*. Washington, DC: United States Department of Agriculture.
- Wehrmann, M. (1972). Geología de la región de Guatire-Colonia Tovar. *IV Congreso Geológico Venezolano*, 4, 2093-2121.
- Yanes, C. (1980). *Estudio geoquímico de los elementos Al, Si, Cu, Zn, Mo, P, en la cuenca del Río Tuy*. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.
- Zaimes, G. y Emanuel, R. (2007). *Stream processes, part I: basics*. [Documento en línea]. Disponible: http://cals.arizona.edu/watershedsteward/resources/docs/stream_processes.pdf [Consulta: 2012, Noviembre 10].
- Zambrano, S. (1970). Estudio fisiográfico regional de la cuenca del Río Tuy. *Boletín de Geología*, 21, 3-206.
- Zambrano, A., Contreras, F., Paolini, J., y Rivero, C. (2011). Caracterización espectroscópica de enmiendas orgánicas. *Avances en Investigación Agropecuaria*, 15(3), 67-85.
- Zhang, Y., Du, J., Zhang, F., Yu, Y. y Zhang, J. (2011). Chemical characterization of humic substances isolated from mangrove swamp sediments: The Qinglan area of Hainan Island, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 93, 220-227.

8. APÉNDICE

Apéndice A. Cantidades y porcentaje de humedad de muestras de sedimentos utilizadas para la extracción de SH.

Puntos de muestreo		Peso muestra húmeda ($\pm 0,1$ g)	Peso muestra seca ^a ($\pm 0,1$ g)	% humedad
T1	Hda. Buen Paso	2168,9	1507,4	30,5 \pm 2,3
T2	Guayas	2214,0	918,8	58,5 \pm 9,3
T3	Cúa	2181,9	1575,3	27,8 \pm 4,5
A1	Río Guaire	3259,8	2008,0	39,3 \pm 4,3
A2	Río Chuspita	2782,5	3482,4	27,7 \pm 1,9
A3	Río Caucagua	2947,8	2128,3	27,8 \pm 2,4
T4	Boca de Paparo	2707,6	2063,2	23,9 \pm 3,2

^a En función del porcentaje de humedad.

Apéndice B. Valores de pH obtenidos de las soluciones de AF eluidos de resina IR-120.

Puntos de muestreo		pH ($\pm 0,01$)
T1	Hda. Buen Paso	3,58
T2	Guayas	3,30
T3	Cúa	3,21
A1	Río Guaire	3,27
A2	Río Chuspita	2,73
A3	Río Caucagua	3,27
T4	Boca de Paparo	3,03

Apéndice C. Cantidades de muestras de sedimentos utilizadas para el análisis de Ct, Corg, Nt y St.

Puntos de muestreo	Peso para Ct (± 0,0001 g)	Peso para Corg (± 0,0001 g)	Peso para Nt (± 0,0001 g)	Peso para St (± 0,0001 g)
T1 Hda. Buen Paso	0,5000	0,2548	0,2052* 0,2127* 0,2114*	0,2073* 0,2021* 0,2027*
T2 Guayas	0,5045	0,1245	0,2021	0,2010
T3 Cúa	0,5012* 0,5023* 0,5005*	0,2553	0,2061	0,2085
A1 Río Guaire	0,5045	0,2575	0,2058	0,2014
A2 Río Chuspita	0,5073	0,2579	0,2081	0,2088
A3 Río Caucagua	0,5031	0,2518	0,2095	0,2076
T4 Boca de Paparo	0,5005	0,2579* 0,2548* 0,2525*	0,2151	0,2021

* Réplicas

Apéndice D. Análisis de precisión y exactitud para los análisis de Ct.

Patrón certificado	%Ct	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
Cúa (T3-sedimentos)	1,35	1,38	0,03	2,17
	1,38			
	1,41			
Patrón certificado	%Ct teórico	%Ct obtenido	Error relativo (%)	
GBW 07309	1,61 ± 0,08	1,64	1,86	

Apéndice E. Análisis de precisión y exactitud para los análisis de Corg.

Patrón certificado	%Corg	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
Boca de Paparo (T4-sedimentos)	0,58	0,56	0,03	4,52
	0,56			
	0,53			
Patrón certificado	%Corg teórico	%Corg obtenido	Error relativo (%)	
GBW 07309	0,46 ± 0,05	0,43	-6,52	

Apéndice F. Análisis de precisión y exactitud para los análisis de Nt.

Patrón certificado	%Nt	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
Hda. Buen Paso (T1-sedimentos)	0,08	0,09	0,02	19,25
	0,08			
	0,11			
Patrón certificado	%Nt teórico	%Nt obtenido	Error relativo (%)	
Muestras de ríos	0,78 ± 0,02	0,73	-6,41	

Apéndice G. Análisis de precisión para los análisis de St.

Patrón certificado	%St	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
Hda. Buen Paso (T1-sedimentos)	0,07	0,08	0,01	10,59
	0,08			
	0,09			

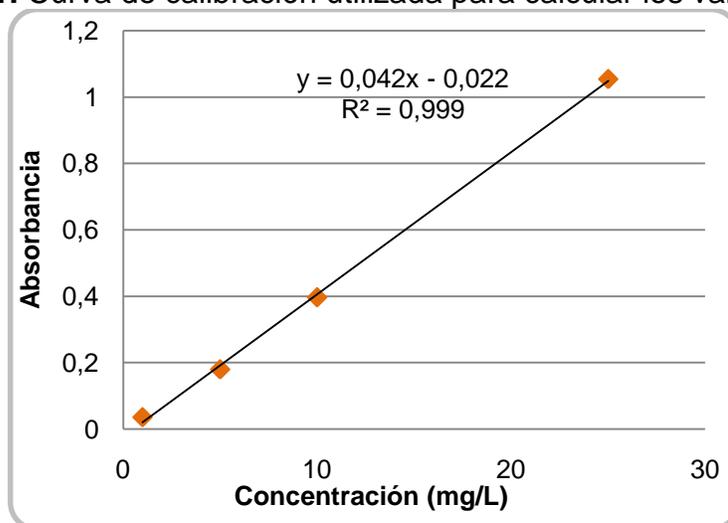
Apéndice H. Cantidades de AH y AF extraídas de los sedimentos recolectados en la cuenca del Río Tuy.

Puntos de muestreo	Peso AH (± 0,0001 g)	Peso AF (± 0,0001 g)
T1 Hda. Buen Paso	0,1191	0,0731
T2 Guayas	2,7282	0,5567
T3 Cúa	0,0484	0,0294
A1 Río Guaire	0,9159	0,3305
A2 Río Chuspita	0,0045	0,0151
A3 Río Caucagua	0,0336	0,0347
T4 Boca de Paparo	0,0191	0,0486

Apéndice I. Concentración de los patrones de biftalato de potasio y absorbancias obtenidas para las determinaciones de COD.

Patrones (mg/L)	Absorbancia ($\pm 0,001$)
1	0,036
5	0,18
10	0,397
25	1,054

Apéndice I.1. Curva de calibración utilizada para calcular los valores de COD.



Apéndice J. Análisis de precisión de los análisis realizados mediante espectroscopía UV/Vis.

Muestra	Absorbancia ($\pm 0,001$)	Concentración (mg/L)	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
Cúa	0,203	5,357	5,214	0,126	2,416
(Eliminación de carbonatos)	0,195	5,167			
	0,193	5,119			

Apéndice K. Valores de absorbancia ($\pm 0,001$) de COD en las soluciones obtenidas durante el proceso de extracción de SH a partir de los sedimentos.

Eliminación de carbonatos				
Puntos de muestreo		Absorbancia Inicial	Valicuota/Vf	Absorbancia disolución
T1	Hda. Buen Paso	1,157	50/100	0,604
T2	Guayas	2,650	20/100	0,700
T3	Cúa	0,202	-----	-----
A1	Río Guaire	2,104	20/100	0,437
A2	Río Chuspita	4,131	10/100	0,486
A3	Río Caucagua	0,998	25/100	0,254
T4	Boca de Paparo	0,670	-----	-----
Antes XAD-8				
Puntos de muestreo		Absorbancia Inicial	Valicuota/Vf	Absorbancia disolución
T1	Hda. Buen Paso	1,918	20/100	0,392
T2	Guayas	4,258	10/100	0,621
T3	Cúa	1,358	50/100	0,71
A1	Río Guaire	4,084	10/100	0,493
A2	Río Chuspita	0,800	-----	-----
A3	Río Caucagua	0,735	-----	-----
T4	Boca de Paparo	1,023	50/100	0,535
Después XAD-8				
Puntos de muestreo		Absorbancia Inicial	Valicuota/Vf	Absorbancia disolución
T1	Hda. Buen Paso	0,827	-----	-----
T2	Guayas	3,151	20/100	0,502
T3	Cúa	0,740	-----	-----
A1	Río Guaire	2,510	20/100	0,345
A2	Río Chuspita	0,360	-----	-----
A3	Río Caucagua	0,313	-----	-----
T4	Boca de Paparo	0,360	-----	-----

----- No determinado

Apéndice L. Porcentajes de retención de Amberlita XAD-8 respecto a las fracciones de AF extraídas de los sedimentos.

Puntos de muestreo		% Retención (Amberlita XAD-8)
T1	Hda. Buen Paso	59,0
T2	Guayas	59,3
T3	Cúa	48,0
A1	Río Guaire	64,4
A2	Río Chuspita	53,5
A3	Río Caucagua	55,7
T4	Boca de Paparo	65,7

Apéndice M. Valores de absorbancia ($\pm 0,001$) obtenidos para las fracciones de AH y AF.

Puntos de muestreo		AH (465 nm)	AF (465 nm)	AH (665 nm)	AF (665 nm)
T1	Hda. Buen Paso	0,151	0,091	0,070	0,007
T2	Guayas	0,196	0,023	0,069	0,005
T3	Cúa	0,126	0,135	0,035	0,023
A1	Río Guaire	0,201	0,033	0,057	0,007
A2	Río Chuspita	-----	0,070	-----	0,007
A3	Río Caucagua	0,175	0,043	0,033	0,005
T4	Boca de Paparo	0,146	0,085	0,026	0,011

----- No determinado