

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**“HIDROCARBUROS EXTRAÍBLES PRESENTES EN
MUESTRAS DE AGUA Y SEDIMENTO, EN LA ZONA COSTERA
DEL ESTADO VARGAS”.**

**Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por el Br. Lineu Antonio Martins
Pereira como requisito para aprobar la
asignatura Proyecto Geoquímico II y optar
al título de Licenciado en Geoquímica**

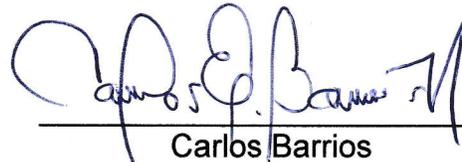
Caracas, mayo de 2017

ACTA

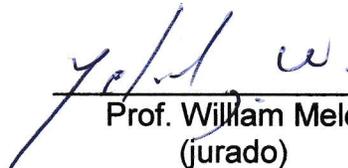
Los abajo firmantes, asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado. **“HIDROCARBUROS EXTRAÍBLES PRESENTES EN MUESTRAS DE AGUA Y SEDIMENTO, EN LA ZONA COSTERA DEL ESTADO VARGAS”**. Presentado por el Br. Lineu Martins, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Geoquímica.



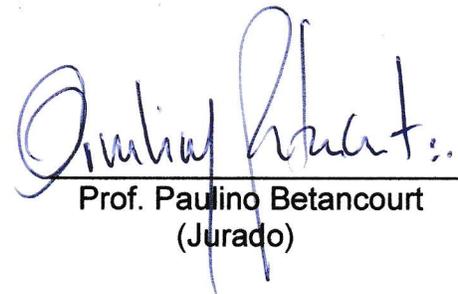
Katya Reátegui
(Tutor)



Carlos Barrios
(Tutor)



Prof. William Meléndez
(jurado)



Prof. Paulino Betancourt
(Jurado)

DEDICATORIA

A mis padres, mis eternos guías, mi fuente de inspiración y apoyo. Siempre me inculcaron que a pesar de las adversidades se debe sonreír. Sin ustedes no hubiera podido alcanzar esta meta. Les estaré eternamente agradecido

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tuvo como finalidad, determinar la presencia y distribución de hidrocarburos extraíbles en muestras de agua y sedimento, en la zona costera del Edo Vargas, comprendida más específicamente entre Catia la Mar y Naiguatá, para lo cual se realizó la recolecta de 12 muestras de sedimento a lo largo de la costa junto a 8 muestras de agua, tomadas mediante un Dispositivo de Membrana Semipermeable de fabricación nacional. Una vez obtenidas las muestras se procedió a la obtención de la fracción orgánica, en el caso de las muestras de sedimento se realizó una extracción Randall, mientras que, para las muestras de agua se aplicó una extracción por ultrasonido, una vez obtenidos los hidrocarburos extraíbles se realizó la separación de sus distintos componentes: Hidrocarburos Aromaticos e Hidrocarburos Saturados, calculando las Resinas y Asfáltenos por diferencia, mediante una columna cromatográfica utilizando como fase móvil para la extracción de los hidrocarburos saturados n-hexano y para los hidrocarburos aromáticos una mezcla 1:1 n-hexano/diclorometano.

De acuerdo a los resultados obtenidos, los hidrocarburos extraíbles están presentes a lo largo de toda la zona costera estudiada del Edo. Vargas, con concentraciones en base a sedimento fino en un rango de $0,0260 \pm 0,0009 - 0,78 \pm 0,01$ %, siendo la zona este, Naiguatá, la menos afectada por la presencia de estos. De las muestras estudiadas, el Club Caraballeda Privado y el Puerto de la Guaira son las zonas más afectadas, ya que poseen los valores más altos de concentración de hidrocarburos extraíbles siendo estos valores, $0,78 \pm 0,01\%$ y $0,27 - 0,32\%$ respectivamente. Las relaciones entre los porcentajes de hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos saturados de las muestras de sedimentos permitieron inferir dos fuentes de contaminación antrópica, una debida específicamente al combustible y aceite empleado por las embarcaciones de la zona y otra aportada por los drenajes de aguas servidas y ríos que desembocan en las zonas, los cuales están cargados con desechos domésticos provenientes de las poblaciones aledañas. En cuanto a las muestras de agua, a pesar de que los valores obtenidos, no pueden ser considerados cuantitativos por el hecho de haber empleado una técnica de muestreo pasivo, la cual no refleja la concentración neta de estos contaminantes en las aguas, sino los acumulados en la membrana

semipermeable durante el tiempo de muestreo, el hecho de haber detectado los mismos infringe la legislación venezolana ya que, según el Decreto 883, los derivados de hidrocarburos deben estar ausentes en masas de aguas usadas para fines recreacionales y alimentarios. Así mismo, la distribución de hidrocarburos aromáticos extraíbles en agua responde a la misma encontrada en las muestras de sedimento.

Palabras claves: Contaminantes Orgánicos, Dispositivo de Membrana Semipermeable, Extracción Randall, Ultrasonido Hidrocarburos aromáticos, Hidrocarburos saturados

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a mis padres Lineu Martins y Ermelinda Pereira, por su cariño y por todas las lecciones de vida que me han enseñado, los valores que me han inculcado y su eterno apoyo, mi hermana Laura Martins por su cariño y palabras de aliento durante el proceso de realización del proyecto; los quiero. A mi familia quienes de igual manera siempre me han apoyado para lograr mis metas. A mi novia Cristina Dinardo, por apoyarme a lo largo de todo este tiempo, dándome palabras de aliento y no dejando que me desanimara en ningún momento, eres parte de este logro.

A la Universidad Central de Venezuela, junto a todos los profesores que, permitieron mi formación académica a lo largo de estos últimos años. A todo el personal del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias, quienes colaboraron en la realización de este proyecto de investigación de alguna u otra manera.

Un especial y sincero agradecimiento a mis tutores, la Profesora Katya Reategui y el profesor Carlos Barrios, quienes me aconsejaron y guiaron, en cada uno de los obstáculos encontrados, para superarlos y completar exitosamente este trabajo de investigación.

A mis compañeros de de clases y amigos de la universidad, Luanda Diaz, Genesis Chacon y Andres Piñango por sus palabras de aliento y ayuda para poder cumplir esta meta.

Al personal administrativo del Club Puerto Viejo, el Puerto de la Guaira, el Club Caraballeda Privada, el Club Caraballeda Publica, el Club Camuri Grande y el Club Puerto Azul, por prestar toda la colaboración pertinente para la colocación del dispositivo de membrana semipermeable necesario para la toma de las muestras de agua y un especial agradecimiento al Club Puerto Azul, por facilitar el bote utilizado para la toma de las muestras de sedimento.

CONTENIDO

| | Página |
|---|--------|
| I. INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 1. Objetivos | 3 |
| 1.1. General | 3 |
| 1.2. Especifico | 3 |
| II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 1. Bases teóricas..... | 4 |
| 1.1. Sistemas Costeros..... | 4 |
| 1.2. Contaminación Marino-Costera | 7 |
| 1.3. Contaminantes Orgánicos Persistentes..... | 12 |
| 1.3.1. Propiedades Físicoquímicas y Comportamiento en el Medio Ambiente | 14 |
| 1.4. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos..... | 18 |
| 1.4.1. Propiedades Físicoquímicas y su Comportamiento en el Medio Ambiente..... | 19 |
| 1.5. Efectos de los COP Y HAP sobre la Salud y el Medio Ambiente | 22 |

| | | |
|----------|---|----|
| 1.6. | Muestreo | 25 |
| 1.6.1. | Muestreo en Sedimento..... | 25 |
| 1.6.2. | Muestreo en Agua | 29 |
| 1.6.2.1. | Dispositivo de Membrana Semipermeable (DMS)..... | 31 |
| 2. | Antecedentes | 32 |
| 2.1.1. | Nacionales..... | 32 |
| 2.1.2. | Internacionales | 35 |
| 3. | Zona de Estudio | 37 |
| 3.1. | Ubicación | 37 |
| 3.2. | Marco Geológico..... | 38 |
| 3.3. | Actividades Comerciales, Agrícolas Y Afines | 39 |
| III. | MARCO METODOLÓGICO..... | 41 |
| 1. | Etapa de Pre-Campo..... | 41 |
| 1.1. | Preparación de la Membrana Semipermeable..... | 42 |
| 1.2. | Selección de Puntos de Muestreo | 45 |
| 1.3. | Acondicionamiento del Material de Vidrio | 47 |
| 2. | Etapa de Campo | 47 |

| | | |
|--------|--|----|
| 2.1. | Muestreo de Agua..... | 47 |
| 2.2. | Muestreo de Sedimento de Fondo..... | 51 |
| 3. | Etapa de Laboratorio..... | 53 |
| 3.1. | Extracción de la fracción orgánica de las muestras de agua | 53 |
| 3.2. | Análisis Visuales de las Muestras de Sedimento..... | 55 |
| 3.3. | Análisis inmediatos | 55 |
| 3.3.1. | Porcentaje de Cenizas..... | 55 |
| 3.3.2. | Porcentaje de Humedad | 56 |
| 3.4. | Extracción de la fracción orgánica de las muestras de sedimento. 56 | |
| 3.5. | Separación de la fracción orgánica..... | 58 |
| 4. | Etapa de Post-Laboratorio | 60 |
| 4.1. | Tratamiento estadístico de los datos | 60 |
| IV. | PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... | 61 |
| 1. | Análisis inmediatos de las muestras de sedimentos | 61 |
| 1.1. | Porcentaje de Cenizas..... | 61 |
| 1.2. | Porcentaje de Humedad | 65 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 1.3. | Fracciones granulométricas del sedimento..... | 67 |
| 2. | Hidrocarburos extraíbles (HE) en la fracción fina de sedimentos..... | 69 |
| 3. | Distribución de los hidrocarburos extraíbles (HE) en los puntos muestreados. | 75 |
| 4. | Fracciones Hidrocarburos Aromaticos e Hidrocarburos Saturados que componen los Hidrocarburos Extraíbles..... | 82 |
| 5. | Hidrocarburos Aromáticos Muestras de Agua | 90 |
| 6. | Integración de los Resultados | 93 |
| V. | CONCLUSIONES..... | 99 |
| VI. | RECOMENDACIONES..... | 100 |
| VII. | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 101 |
| VIII. | ANEXOS | 109 |
| 1. | Fórmulas para evaluar la reproducibilidad de los datos | 109 |
| 1.1. | Media Aritmética | 109 |
| 1.2. | Desviación Estándar | 109 |
| 1.3. | Coefficiente de Variación | 109 |
| 2. | Ultrasonido transsonic TP 690 | 110 |
| 3. | Parámetros Estadísticos para las muestras de sedimento..... | 111 |

| | | |
|------|--|-----|
| 3.1. | Porcentaje de Ceniza..... | 111 |
| 3.2. | Porcentaje de Humedad | 112 |
| 4. | Hidrocarburos extraibles de Petróleo | 114 |
| 4.1. | Masa dedales referentes a extracción de Hidrocarburos extraibles de Petróleo. | 114 |
| 4.2. | Viales | 115 |
| 4.3. | Fracción Aromática muestras de sedimentos | 116 |
| 4.4. | Fracción Saturada muestras de sedimento | 118 |
| 4.5. | Fracciones de tamaño de grano muestras de sedimento | 119 |
| 5. | Muestras de Agua | 120 |
| 5.1. | Fracciones Aromática muestras de agua..... | 120 |

TABLAS

| | Página |
|--|--------|
| Tabla 1 Producción de algunos compuestos organoclorados de uso actual. (Modificado de Albert, 2004)..... | 13 |
| Tabla 2: Clasificación Convenio Estocolmo COP. (Tomado de: Convenio de Estocolmo, modificación 2009). | 16 |
| Tabla 3: Propiedades fisicoquímicas de algunos COP. (Modificado de: Ritter <i>et al.</i> , 1995). | 17 |
| Tabla 4: Tiempo de vida medio de una variedad de COP en diferentes ambientes. (Modificado de O'Sullivan, 2014)..... | 18 |
| Tabla 5: Propiedades Físico-Químicas para 16 HAP. (Tomado de: Agency for Toxic Substances and Disease Registry) | 21 |
| Tabla 6: Límites máximos para Aguas marinas o de medios costeros destinadas a la cría y explotación de moluscos. (Tomado de: Decreto N° 833, 1995)..... | 24 |
| Tabla 7 Coordenadas Geográficas de los puntos de muestreo para sedimento. | 62 |
| Tabla 8: Parámetros estadísticos para el porcentaje de ceniza..... | 63 |
| Tabla 9 Parámetros estadísticos porcentaje de humedad. | 65 |
| Tabla 10 Fracciones granulométricas muestras de sedimento..... | 67 |
| Tabla 11 Porcentaje de Hidrocarburos extraíbles en la sección de granulometría fina . | 69 |
| Tabla 12 Relación porcentaje de ceniza y porcentaje de hidrocarburos extraíbles..... | 72 |

| | |
|--|----|
| Tabla 13: Concentraciones Hidrocarburos Aromáticos (ppm) en la fracción orgánica extraíble..... | 83 |
| Tabla 14 Concentración de hidrocarburos Saturados (ppm) en la fracción orgánica extraíble..... | 85 |
| Tabla 15 Porcentaje de Hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos saturados, resinas y asfáltenos..... | 87 |
| Tabla 16 Coordenadas puntos de muestreo de agua. | 90 |
| Tabla 17 Porcentajes de hidrocarburos aromáticos muestras de agua. | 91 |
| Tabla 18 Concentración hidrocarburos extraíbles (ppm) en sedimento total. | 94 |
| Tabla 19 Hidrocarburos Aromaticos en base a sedimento total..... | 97 |

FIGURAS

| | Página |
|--|--------|
| Figura 1 Aporte de sedimentos de ríos a la playa. (modificado de Bird, 2008). | 6 |
| Figura 2 Zonas que conforman la playa (Modificado de Bird, 2008) | 7 |
| Figura 3 Degradación Hidrocarburos en medios marino-costeros. (Tomado de: Vergara, Barragán, y Corral, 2012)..... | 11 |
| Figura 4 Estructura química de algunos Compuestos Orgánicos Persistentes (tomado de Albert, 2004)..... | 13 |
| Figura 5 Estructura Química de algunos HAP. | 19 |
| Figura 6 Velocidad, concentración de los sedimentos y descarga de sedimentos en las corrientes. (Tomado de Nichols, 1999) | 27 |
| Figura 7 Draga de tipo Petersen. (Tomado de: Limnotec, 2012)..... | 28 |
| Figura 8 Membrana semipermeable de polietileno de baja densidad (LDPE por sus siglas en inglés). (Tomado de Lorimor,2016). | 32 |
| Figura 9 Mapa de ubicación relativa del área de estudio. (Tomado de: Google [a])..... | 37 |
| Figura 10 Mapa geológico zona de estudio. (Tomado de: Urbani, 2002) | 38 |
| Figura 11 Pasos seguidos en la etapa de Precampo | 41 |
| Figura 12 Bolsa de Polietileno de Baja Densidad sin el cierre de tipo clic..... | 42 |
| Figura 13 Bolsa tipo clic extendida en su máxima longitud. | 43 |

| | |
|---|----|
| Figura 14 Tiras de Polietileno de Baja Densidad..... | 43 |
| Figura 15 Sellador Plástico..... | 44 |
| Figura 16 Membrana Semipermeable | 45 |
| Figura 17 Puntos de Muestreo para las Muestras de Agua. (Tomado de Google. [b]).. | 46 |
| Figura 18 Puntos de Muestreo Muestras de Sedimento. (Tomado de Google. [b])..... | 47 |
| Figura 19 Membrana Semipermeable colocada en el DMS. | 48 |
| Figura 20 DMS armado completamente..... | 49 |
| Figura 21 DMS junto a su pesa | 50 |
| Figura 22 Bitas presentes en los muelles..... | 51 |
| Figura 23 Escurrimiento de agua en las muestras de sedimento..... | 52 |
| Figura 24 Almacenaje de sedimento en envases de vidrio. | 52 |
| Figura 25 Modelo esquemático de la metodología empleada | 53 |
| Figura 26 Baño de ultrasonido para las membranas semipermeable..... | 54 |
| Figura 27 Representación ilustrada del método Randall tomada de Velp Scientifica, (2005)..... | 57 |
| Figura 28 Proceso de extracción con Randall. (A) Fase de inmersión (B) Fase de Lavado | 58 |
| Figura 29 Esquema del relleno de la columna cromatográfica | 59 |

| | |
|---|----|
| Figura 30 Porcentaje de Ceniza en muestras de sedimento | 64 |
| Figura 31 Porcentaje de Humedad en muestras de sedimento | 66 |
| Figura 32 Fraccion fina del sedimento, < 3Φ | 68 |
| Figura 33 Porcentajes de Hidrocarburos extraíbles para las muestras de sedimento...70 | |
| Figura 34 Correlación entre el Porcentaje de Hidrocarburos extraíbles y el Porcentaje de Cenizas | 71 |
| Figura 35 Diagrama Caja y Bigotes para la relación porcentaje de ceniza e hidrocarburos extraíbles | 73 |
| Figura 36 Correlación porcentaje de ceniza e hidrocarburos extraíbles sin valor anómalo. | 74 |
| Figura 37 Mapa del Club Caraballeda Privado | 76 |
| Figura 38 Vista panorámica del Club Caraballeda Privado | 77 |
| Figura 39 Mapa del Puerto de la Guaira..... | 78 |
| Figura 40 Mapa Club Puerto Viejo..... | 79 |
| Figura 41 Correlación entre el Porcentaje de Hidrocarburos Extraíbles y la Fracción fina de sedimentos. | 80 |
| Figura 42 Mapa Club Marina Grande | 81 |
| Figura 43 Mapa Club Puerto Azul..... | 82 |

| | |
|--|----|
| Figura 44 Concentración de Hidrocarburos Aromáticos (ppm) por kg de Hidrocarburos Extraíbles..... | 84 |
| Figura 45 Concentración de Hidrocarburos Saturados (mg/kg) en muestras de sedimento | 88 |
| Figura 46 Triangulo SARA muestras de sedimento..... | 89 |
| Figura 47 Presencia de aceite en los Aromaticos de la muestra de Caraballeda Publica. | 91 |
| Figura 48 Porcentaje de Hidrocarburos Aromáticos en muestras de agua. | 92 |
| Figura 49 Hidrocarburos extraíbles en muestra total vs límite máximo permitido..... | 95 |
| Figura 50 Hidrocarburos Aromaticos en base a sedimento total vs límite máximo..... | 98 |

I. INTRODUCCIÓN

El crecimiento poblacional y el descontrol ambiental en sus actividades ha generado un impacto negativo e irreversible en el medio que los rodea principalmente por la generación desenfrenada de desechos, inducido por el desarrollo industrial y las actividades propias de la población, provocando la extinción de especies, liberación a la atmósfera de contaminantes y por lo tanto alteración de los equilibrios naturales. En el caso del medio acuático estos contaminantes pueden estar en la columna de agua, en disolución o adsorbidos a las partículas. Muchos de ellos tienen baja solubilidad en agua y alta afinidad por las partículas y pueden alcanzar el fondo del mar e allí incorporarse a los sedimentos marinos (Singh, Mohan, Singh, & Malik, 2005).

Entre los desechos liberados al medio ambiente se encuentran los constituidos en su mayoría por derivados de petróleo tales como aceites y gasolinas, los cuales son hidrocarburos, por lo tanto, el nivel de contaminación referente a estos compuestos se determina a partir del estudio de los hidrocarburos totales extraíbles (Silva et al., 2013), tanto en sedimentos como en agua, dentro de estos compuestos se tienen a los hidrocarburos saturados provenientes de la fracción ligera de los derivados del petróleo, alcanos y alquenos C15-C35 y los hidrocarburos aromáticos, entre este último grupo se encuentran los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP), que son sustancias que se degradan lentamente en el ambiente, son tóxicas y tienen la capacidad de transportarse largas distancias y los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP), siendo estos un grupo de compuestos orgánicos que consisten en moléculas con dos o más anillos aromáticos fusionados (Ping y Panuwat, 2006), los cuales son carcinógenos y tienen efectos negativos sobre la salud humana. Estos compuestos proceden, entre otras fuentes, de la combustión incompleta de los combustibles fósiles. Se estima que las descargas de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) alcanzan anualmente la cantidad de 230.000 toneladas (Huckins et al., 1992).

Cabe mencionar que estudiar estos compuestos en masas de agua resulta difícil, ya que, se encuentran en bajas concentraciones debido a su solubilidad, siendo aún

carcinógenos, por lo que surge la necesidad de elaborar y optimizar técnicas analíticas que sirvan para determinar la presencia de los mismos, con el fin de obtener un mejor entendimiento de su comportamiento y elaborar así planes para su control. Bryne y Aylott (1980) patentaron un dispositivo simple, que demostraba la bioasimilación, a través de procesos de difusión entre una membrana pasiva y la partición líquido – líquido. Este dispositivo fue el dispositivo de membrana semipermeable (DMS), que consistía en un disolvente orgánico no polar separado del agua por las membranas semipermeables que, in situ, concentraban pequeñas moléculas orgánicas no polares que se encontraban en fase acuosa (Huckins et al., 1990).

En Venezuela se han realizado estudios anteriores referentes a compuestos hidrocarburos contaminantes, entre los cuales se pueden mencionar estudios en aguas marinas (Angulo, 2000), partículas atmosféricas (Vargas et al., 2013 y Fernández et al., 2013) y sedimentos (Guerra, 2013 y Ortiz, 2009) de igual forma se realizaron trabajos de investigación a lo que DMS se refiere (La Riva, 2015) la cual confeccionó un dispositivo DMS con implementos nacionales, con un muy bajo costo de elaboración, el cual se probó a escala de laboratorio con muy buenos resultados. Es basándose en estas investigaciones sobre sedimentos que se infiere la presencia de HAP en las aguas de ríos como el Río Tuy y sus afluentes, provenientes de contaminación antrópica (fábrica de pinturas, talleres mecánicos, desechos domésticos) y pirogénica (incendios forestales). Así mismo, existen trabajos sobre la determinación de plaguicidas en aguas superficiales de algunas zonas del Occidente del país, desarrollados por la Universidad de los Andes y recopilados por el Ministerio del Ambiente (Benítez y Miranda, 2013), que sugieren que estas zonas se encuentran afectadas por los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) y los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)

Y la mayoría de estos contaminantes contenidos en ríos terminan en los océanos a través de sistemas transicionales (costas) y es allí, en las costas donde se encuentra quizás la mayor concentración de estos, debido a las actividades propias de la zona, como lo son las actividades recreativas en las playas, las industriales como puertos, las actividades de pesca donde se emplean lanchas a motor, en los desperdicios que se

arrojan al mar, es por esto que es de vital importancia determinar y monitorear en estas zonas la presencia de estos compuestos.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente se presentan los objetivos propuestos en el presente trabajo de investigación.

1. Objetivos

1.1. General

❖ Evaluar la presencia y distribución de Contaminantes Orgánicos en muestras de agua y sedimento, en las zonas costeras del estado Vargas.

1.2. Especifico

❖ Determinar la Distribución de los Hidrocarburos aromáticos extraíbles presentes en muestras de agua, en diversas zonas de la costa del estado Vargas.

❖ Determinar la Distribución de los Hidrocarburos extraíbles presente en muestras de sedimentos, asociados a las muestras acuosas.

❖ Establecer la distribución geográfica de contaminantes orgánicos en muestras de sedimento y de contaminantes orgánicos aromáticos en muestra de agua, de diversas zonas de la costa del estado Vargas.

❖ Determinar las posibles fuentes de los contaminantes a lo largo de la zona estudiada.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A continuación, se presentan los conocimientos básicos acerca de sistemas costeros y su interacción con el continente, la contaminación producida por hidrocarburos, como es su distribución en el medio, los Contaminantes Orgánicos Persistentes con su clasificación y propiedades físicas, los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, su clasificación, propiedades y comportamiento en el medio ambiente, las afecciones a la salud producidas por estos compuestos, igualmente se presentan las técnicas de muestro en sedimentos y agua, además de los antecedentes tanto nacionales e internacionales que sustentan la presente investigación y la localización de la zona de estudio.

1. Bases teóricas

1.1. Sistemas Costeros

Las costas son las áreas en tierra influenciados por la energía del oleaje marino y las mareas, son sistemas transicionales entre el océano y el continente. Por lo tanto, las costas comprenden toda el área en tierra susceptible a erosión y sedimentación por los agentes marinos, así como la parte sumergida somera de la playa está directamente afectada por el oleaje, corrientes litorales y mareas. Las costas están compuestas por sedimentos de diversos tamaños y características, desde sedimentos no cohesivos como la grava y la arena, hasta sedimentos cohesivos como arcillas y limos (Méndez, 2006).

La costa incluye tanto la zona de tierra emergida como la zona de aguas poco profundas en las que las olas realizan su actividad, así como las playas y acantilados costeros modelados por las olas, y las dunas costeras. El modelado costero y transporte de material pueden realizarse por los mismos agentes: corrientes marinas, mareas y oleaje (Dronkers, 2005).

❖ Corrientes marinas.

- Superficiales: por efecto del viento sobre la superficie. Afectan a los primeros 300 o 400m. Transportan material fino en suspensión. En zonas tropicales, con mayor velocidad, pueden llegar a modificar la morfología costera, formando cordones litorales o flechas. Si transportan arcilla, pueden dar lugar a corrientes de turbidez.
- Profundas: generadas por mareas. El movimiento de las mareas es vertical, pero produce traslado lateral por convección, con células de distinta profundidad. No tienen capacidad erosiva, pero sí de transporte.
- Corrientes de turbidez: con abundante material arcilloso. En el talud continental.

❖ Mareas. El tipo de marea determina el tiempo de exposición en la zona intermareal, así como la actividad biológica y la velocidad de las corrientes, producen corrientes periódicas asociadas a la elevación y descenso continuo del nivel del mar, debido al desplazamiento de grandes masas de agua entre las zonas de bajamar y pleamar.

❖ Oleaje. Presenta unos efectos erosivos y de transporte y sedimentación muy intensos. Además, en las costas abiertas, cuando hay fuertes vientos, las olas se van desviando de forma paralela a la costa, formando las corrientes de deriva.

Por otra parte, las playas son depósitos de sedimentos no consolidados por lo general arena y grava, y muchas de ellas están expuestas a la acción del océano, aunque otras se encuentran limitadas por bahías o islas. El origen de los diversos tipos de sedimentos encontrados en la playa puede ser determinada con referencia a sus características petrológicas y mineralógicas, así como el patrón de las olas y corrientes

en la costa. Las playas han recibido sus sedimentos de diversas fuentes, algunos sedimentos como la arena y la grava pudieron ser aportados por ríos desde el continente, que en su cuenca hidrográfica drenan hacia la costa llevando en si una importante carga de sedimento procedente de la erosión de este con las rocas encontradas en el continente, otra posible fuente es la erosión del propio oleaje a riscos cercanos a la playa (Bird, 2008). El proceso mencionado anteriormente puede visualizarse en la figura 1.

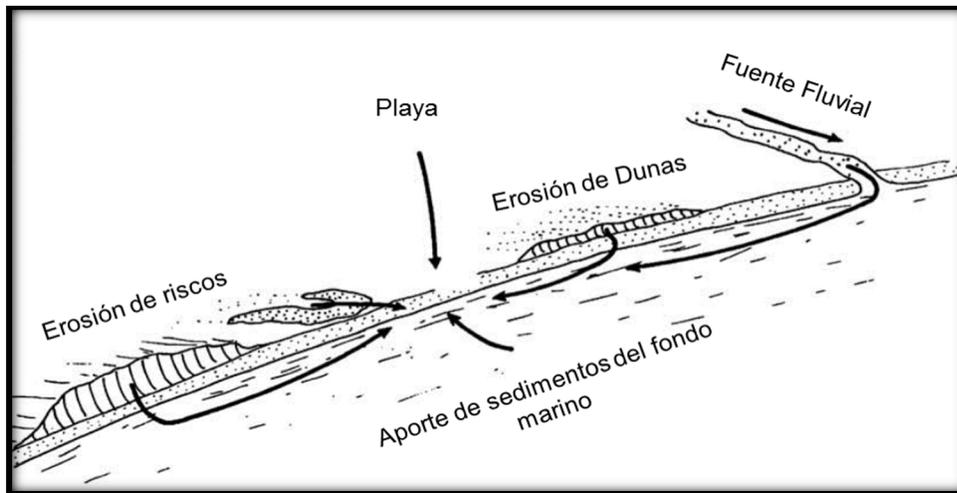


Figura 1 Aporte de sedimentos de ríos a la playa. (modificado de Bird, 2008).

El tipo de sedimento que un río aporte a las playas dependerá en gran medida de las rocas con las cuales el río este en contacto, de igual forma sucederá con los contaminantes; los ríos constituyen el principal vehículo de transporte de residuos y sedimento hacia el mar, los cuales dan lugar a problemas de contaminación importantes en sus desembocaduras (Dronkers, 2005). La morfología de las playas cambia a medida que las olas y las corrientes mueven los sedimentos de un lugar a otro, esto por procesos como la deriva litoral, en el cual los sedimentos pueden ser movilizados desde la zona de playa, hasta la zona cercana a la playa (Bird, 2008). En la figura 2 se observa la localización de las zonas antes mencionadas.

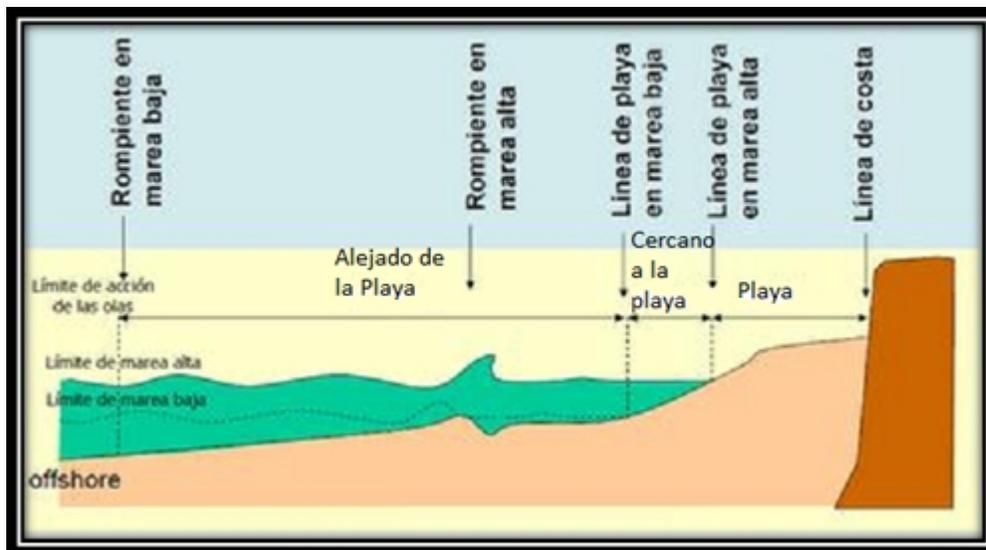


Figura 2 Zonas que conforman la playa (Modificado de Bird, 2008)

No obstante, la mayor parte de los contaminantes marinos se encuentran en la zona cercana a la playa. Esta zona constituye, aproximadamente un 10% de la superficie total de los océanos y en ella se incluyen todos los mares interiores, los estuarios, entre otros. La zona cercana a la playa es un lugar de actividad biológica intensa, en la que tiene lugar la producción primaria de materia orgánica. Existe también una intensa actividad fotosintética en algas y otras plantas verdes, las cuales constituyen la base de la cadena trófica, y que termina en los peces, aves y animales mamíferos marinos. Esta zona debido a que está cercana al continente, es un lugar receptor de la intensa actividad humana (Doménech, 2000). Las propiedades de las aguas costeras dependen en gran medida de la actividad antropogénica, ya que estas zonas del medio marino representan una interface entre la zona continental y la alta mar (Doménech, 2000).

1.2. Contaminación Marino-Costera

La contaminación química de los ecosistemas marino-costeros constituye un factor adverso para la salud humana, además de sus consecuencias ecológicas y socioeconómicas, como la degradación del hábitat marino, muerte de organismos que conlleva a la disminución de la biodiversidad y contaminación de las fuentes de alimentos

(Maruya, Risebrough, & Horne, 1996). Los derrames de hidrocarburos representan una fracción relativamente pequeña de la contaminación marina, alrededor de un 10%. Sin embargo, los daños al medio ambiente pueden ser muy importantes. El origen de este tipo de contaminación es variable y sólo el 10% del total de petróleo presente en el mar es debido a accidentes de derrames de cargueros de petróleo (Vergara, Barragán, y Corral, 2012).

Los estudios realizados sobre los impactos de vertidos de hidrocarburos a causa de accidentes, demuestran que dichos vertidos pueden causar considerables pérdidas medioambientales en el área afectada por las altas concentraciones de hidrocarburos. La recuperación natural total del área tras este tipo de vertidos puede tardar entre una y dos décadas (Vergara, Barragán, y Corral, 2012). Las pérdidas medioambientales causadas por un vertido pueden llegar a ser irreversibles, ya que, el impacto de la acumulación de vertidos de hidrocarburos puede aumentar el riesgo medioambiental, al ser las consecuencias desconocidas a largo plazo.

Entre las consecuencias de los vertidos de hidrocarburos a sistemas marino-costeros se encuentran (Vergara, Barragán, y Corral, 2012):

- Mortalidad e impactos a largo plazo en mamíferos y hábitat marinos
- Daños físicos a los ecosistemas marinos
- Daños a las reservas de acuicultura
- Asfixia y daños a la vegetación y biota intermareal

Para entender el efecto que tienen sobre el medio ambiente debe recordarse que, los hidrocarburos son compuestos orgánicos que, según su naturaleza de origen, son clasificados en hidrocarburos biogénicos e hidrocarburos antropogénicos. Los hidrocarburos biogénicos son sintetizados por casi todas las plantas, animales terrestres y marinos, incluyendo la microbiota, bacterias, plancton marino, diatomeas, algas y plantas superiores (Bedair & Al-Saad, 1992). Por otra parte, los hidrocarburos antropogénicos son aquellos que son introducidos como resultado de cualquier tipo de

actividad humana. El principal aporte de estos compuestos está dado por los procesos de combustión industrial de carbón, combustibles fósiles y petróleo refinado, las descargas de aguas municipales, las actividades de transporte y los derrames (Bidleman et al., 1990). Aun cuando existen una gran cantidad de hidrocarburos de estructura conocida, hay dos grandes grupos cuyas propiedades, reacciones y métodos de preparación son comunes, por lo que su estudio requiere una jerarquización sistemática. Estos dos grandes grupos son los hidrocarburos saturados y los aromáticos. Los hidrocarburos saturados son de cadena abierta y se subdividen a su vez en saturados o alcanos, etilénicos o alquenos, y acetilénicos o alquinos. Los hidrocarburos aromáticos son aquellos que poseen una estructura cerrada en forma de anillo hexagonal en la cual un carbón satisface sus valencias mediante un doble enlace por un lado y un enlace sencillo por el otro.

Los hidrocarburos saturados son compuestos no polares y son, por lo tanto, pobres competidores con el agua. Los hidrocarburos aromáticos son compuestos no polares o muy débilmente polares. Se ha determinado que compuestos no polares o débilmente polares tienen afinidad por las fases orgánicas hidrofóbicas en ácido húmico, siendo las fuerzas de Van der Waals o la atracción hidrofóbica como unión de enlace (Valera, 2007). Esto se traduce en una baja afinidad de los compuestos orgánicos al agua, como es el caso de los hidrocarburos del petróleo. El comportamiento resultante es una baja solubilidad de las moléculas no polares y aquellas débilmente polares que tienen una mayor afinidad de reaccionar con la materia orgánica a través de las interacciones de Van der Waals.

Existen dos clases de hidrocarburos aromáticos: los de bajo peso molecular que tienen de 2 a 3 anillos aromáticos como el naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno y derivados; y los de alto peso molecular que tienen de 4 a 7 anillos aromáticos como el criseno. Sus características físicas y químicas varían de acuerdo a su peso molecular y, en consecuencia, en su distribución y conducta del ambiente, lo mismo sucede con sus efectos sobre los sistemas biológicos. Dentro de los hidrocarburos aromáticos se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), considerados como compuestos de mayor peligrosidad. Muchos de los HAP son compuestos estables y

altamente tóxicos, algunos son potentes cancerígenos y otros mutagénicos (Lesser, 1995), adicionalmente dentro de los hidrocarburos aromáticos también se encuentran los contaminantes orgánicos persistentes (COP); ambos grupos además de poseer un origen natural poseen un origen antropogénico, en el caso de los COP las descargas al medio ambiente vienen mayormente por su uso como plaguicidas, sustancias tales como el DDT y el Aldrin fueron usados como pesticidas, al darse cuenta de los efectos adversos de los mismos su uso ceso pero debido a la gran persistencia en el ambiente que poseen estas sustancias aún se encuentran presentes en el ambiente.

Una vez vertidos al medio marino, los hidrocarburos empiezan a transformarse. Sus propiedades físico-químicas evolucionan a lo largo del tiempo: es el llamado proceso de envejecimiento o degradación (Figura 3). El estudio de estos procesos resulta fundamental para poder conocer mejor este tipo de contaminación. Al entrar en contacto con el agua los componentes de bajo peso molecular de los hidrocarburos se evaporan. Estos hidrocarburos evaporados son descompuestos por fotooxidación en la atmósfera. Del resto del vertido que queda en el agua, parte sufre fotooxidación, y otra parte dispersión vertical, disolviéndose en la columna de agua inferior a la capa del vertido debido principalmente al efecto de las olas rompientes, las gotas oleosas dispersas tienden a volver a la superficie o a ser redispersadas por las fuerzas de flotabilidad. Las gotas más grandes emergen enseguida, mientras que las gotas más pequeñas pueden ser transportadas por las corrientes lejos del lugar del vertido y permanecen dispersas durante semanas, provocando contaminación a kilómetros de distancia del punto de vertido (Vergara, Barragán, y Corral, 2012). Lo que queda forma una emulsión gelatinosa de agua y aceite que se convierte en bolas de alquitrán densas, semisólidas. Las condiciones de viento y la viscosidad del hidrocarburo son los factores más importantes para la formación de emulsiones, que pueden llevar a que el volumen de la emulsión, cinco días después del derrame, sea el doble del volumen derramado. Los vertidos de hidrocarburos también son afectados por la biodegradación, proceso extremadamente lento pero importante a largo plazo (Vergara, Barragán, y Corral, 2012). Cuando el hidrocarburo se adhiere a otros cuerpos, o forma partículas de densidad superior a la del agua, puede hundirse hasta el fondo en un proceso llamado sedimentación (Vergara, Barragán, y Corral, 2012).

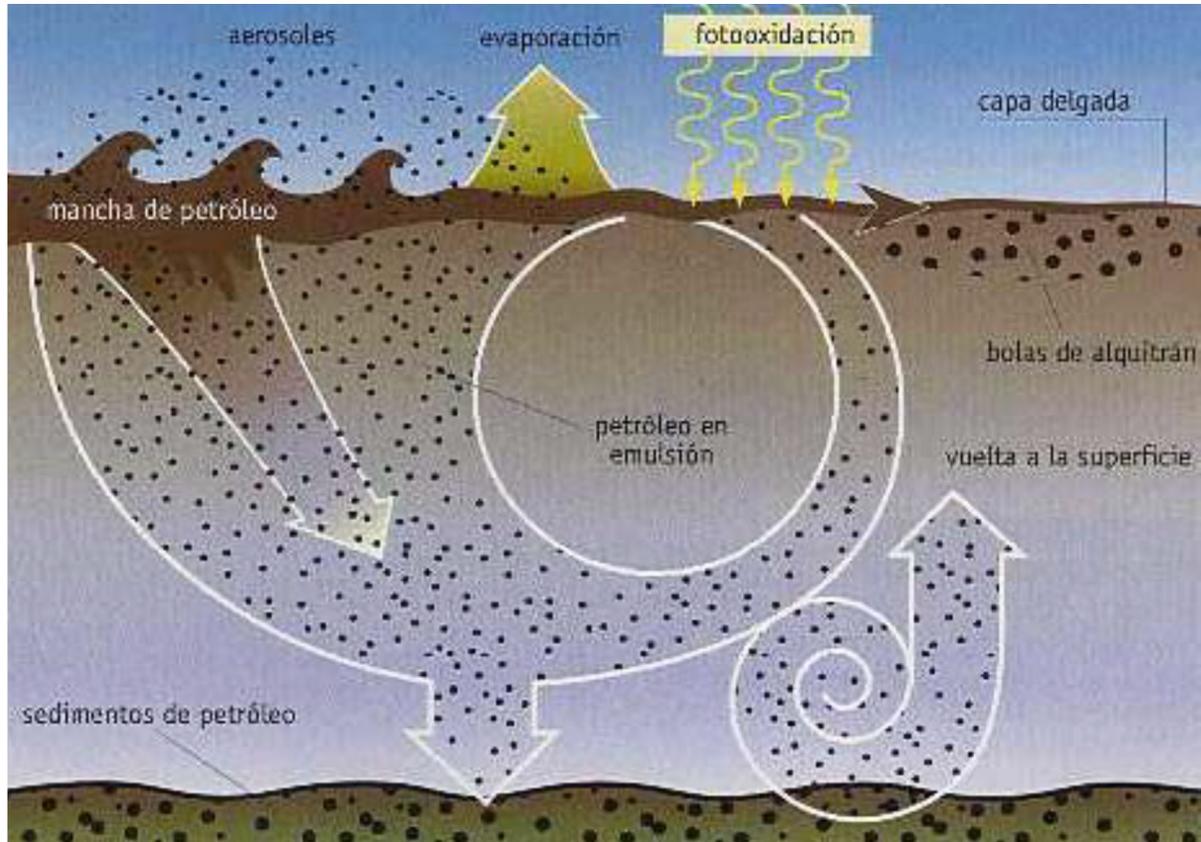


Figura 3 Degradación Hidrocarburos en medios marino-costeros. (Tomado de: Vergara, Barragán, y Corral, 2012).

Una forma de medir el impacto o gravedad de la presencia de hidrocarburos en un ambiente es calculando la cantidad de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) presente en el mismo. El término HTP es usado para describir una gran familia de varios cientos de compuestos químicos originados de petróleo crudo. El petróleo crudo es usado para manufacturar productos de petróleo, los que pueden contaminar el ambiente. Debido a que hay muchos productos químicos diferentes en el petróleo crudo y en otros productos de petróleo, no es práctico medir cada uno en forma separada. Sin embargo, es útil medir la cantidad total de HTP en un sitio (ASTDR, 1998).

Incluyendo los contaminantes prioritarios diclorodifeniltricloroetano (DDT), hexaclorociclohexano (HCH) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y debido a la persistencia medioambiental de estos contaminantes orgánicos, su transporte atmosférico, la bioacumulación a lo largo de la cadena alimenticia, así como sus efectos

biológicos adversos asociados tales como toxicidad, afecciones al sistema endocrino, cáncer, mutaciones y anomalías reproductivas ; surge la necesidad de definir a los contaminantes orgánicos persistentes (COP) y a los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) de manera más extensa.

1.3. Contaminantes Orgánicos Persistentes

Los contaminantes orgánicos persistentes (COP) son compuestos orgánicos que, en diversa medida, resisten la degradación fotolítica, biológica y química. Se trata con frecuencia de productos halogenados que se caracterizan por una baja solubilidad en agua y una solubilidad en lípidos elevada, que da lugar a su bioacumulación en el tejido adiposo. Son también semivolátiles, lo que les permite recorrer largas distancias en la atmósfera antes de su depositación. Muchos COP han sido importantes durante este siglo en diversos procesos industriales, la agricultura y el control de vectores de enfermedades endémicas, o bien, pueden ser productos indeseables de reacciones que ocurren espontáneamente a altas temperaturas, ya sea durante procesos industriales, en incineradores o a causa de incendios o accidentes forestales (Ritter *et al.*, 1995). En la figura 4 se puede apreciar la estructura química de algunos COP.

Muchos de estos compuestos se han utilizado o se siguen empleando en grandes cantidades y, debido a su persistencia en el medio ambiente, tienen capacidad de bioacumulación y bioamplificación, lo cual le permite extenderse dentro de la cadena trófica a todos los niveles. La concentración de los COP en el agua marina, está directamente relacionada con la bioacumulación en la cadena alimenticia (Borgå *et al.*, 2005). En la tabla 1, puede observarse la producción de distintos COP que actualmente usan diversas industrias en la realización de sus actividades (Albert, 2004).

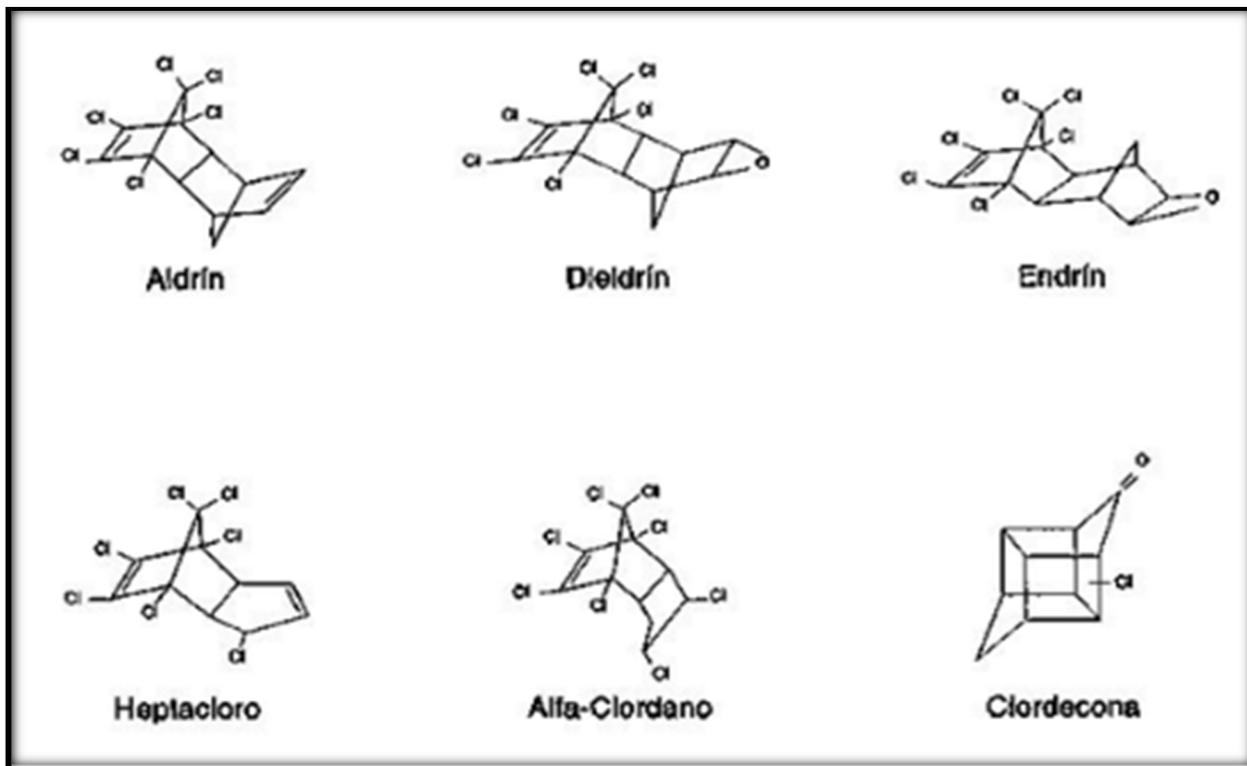


Figura 4 Estructura química de algunos Compuestos Orgánicos Persistentes (tomado de Albert, 2004)

Tabla 1 Producción de algunos compuestos organoclorados de uso actual. (Modificado de Albert, 2004).

| COMPUESTO | PRODUCCIÓN ANUAL (TONS) |
|---|-----------------------------------|
| Policloruro de Vinilo (PVC) | Millones |
| Disolventes | Cientos de miles |
| Plaguicidas | Miles |
| Productos farmacéuticos y productos químicos especiales | Desde kg hasta miles de toneladas |

1.3.1. Propiedades Fisicoquímicas y Comportamiento en el Medio Ambiente

Los COP suelen ser compuestos halogenados que contienen uno o más átomos de un halógeno unidos a uno o más átomos de carbono. El halógeno puede ser cloro o bromo, pero, por lo común, en los COP predomina el cloro. Debido a que poseen una baja polaridad y a la estabilidad de los enlaces carbono-halógeno, estos compuestos son poco reactivos y resistentes a la degradación (Albert, 2004). Las propiedades químicas y fisicoquímicas específicas de cada compuesto dependen de la estructura de la molécula y de la naturaleza de los átomos que la forman (Ritter *et al.*, 1995). En general, los compuestos aromáticos clorados son más estables, y, por lo tanto, más persistentes que los alifáticos clorados, por lo que la mayoría de los COP clorados son aromáticos, aunque pueden tener uno o más sustituyentes de cadena lineal o ramificada, a mayor número de átomos de halógeno en la molécula, la liposolubilidad, la tendencia a la bioacumulación y la estabilidad de las moléculas también son mayores. En particular, la estabilidad ha sido la base de mucho de los usos de los COP, pero, al mismo tiempo, es la causa de que resistan a la degradación de todo tipo y de que su vida media en el ambiente sea elevada, lo cual origina su riesgo para la salud (Ritter *et al.*, 1995).

Debido a la amplia distribución de los COP a nivel global, en 1992 bajo el auspicio de la organización de las Naciones Unidas (ONU) y la Comisión Económica Europea (ECE, por sus siglas en inglés), se estableció el Convenio sobre la Contaminación Atmosférica Transfronteriza a Gran Distancia (LRTAP, por sus siglas en inglés), el cual tiene como objetivo estudiar y conocer los niveles globales o regionales de una serie de contaminantes que pueden desplazarse largas distancias, entre ellos los COP.

Con este fin se estableció en 2001 la convención de Estocolmo sobre Compuestos Orgánicos Persistentes que entro en vigencia el 17 de mayo de 2004, un importante componente de esta convención fue el crear el programa de monitoreo global (GMP) que tiene como objetivo la recolección de datos relacionados con la distribución espacial y temporal de los COP (UNEP, 2004). Este convenio clasifica a los COP en 3 grupos principales, el anexo A, con el cual las partes deben tomar medidas para eliminar la producción y uso de los productos químicos enumerados en este anexo. Anexo B, que

establece que las partes deben tomar medidas para restringir la producción y el uso de los productos químicos enumerados en el mismo. Anexo C, con el cual las partes deben adoptar medidas para reducir las emisiones no intencionales de productos químicos enumerados en este anexo. Los compuestos enumerados en cada anexo atienden al riesgo que representan para el medio ambiente, siendo los más peligrosos aquellos enumerados en el anexo A, esta clasificación puede observarse en la tabla 2.

Además de la persistencia, las propiedades fisicoquímicas de mayor importancia para el comportamiento ambiental de los COP son la solubilidad en agua, la presión de vapor siendo este el factor que determina las proporciones del compuesto en la fase líquida y gaseosa, la constante de la ley de Henry (H) que mide la distribución de una sustancia entre el aire y el agua, el coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}) es un número adimensional y una constante que define la repartición del compuesto entre la fase de octanol y agua, la mayoría de los COP poseen un alto K_{ow} lo que explica la preferencia de los COP por los lípidos, y el coeficiente de partición carbono orgánico-Agua (K_{oc}) que expresa la absorción por unidad de masa de carbono en el suelo, en comparación con la fase acuosa, la mayoría de los COP poseen un alto valor, esto explica la preferencia de estos compuestos por aquellos suelos con un alto contenido de materia orgánica (O'Sullivan, 2014). En la tabla 3, se observa las principales propiedades fisicoquímicas para algunos COP.

Estas propiedades varían de manera muy amplia, dependiendo de la naturaleza de la molécula, y de estas propiedades depende el comportamiento del COP en el medio ambiente, por lo tanto, hay compuestos orgánicos clorados de persistencia y toxicidad bajas y escasa movilidad ambiental, que es poco probable que representen un riesgo para el ambiente o la salud humana, así como también los hay de baja solubilidad en agua, muy solubles en lípidos y de presión de vapor relativamente alta a las temperaturas ambientales más comunes por lo que típicamente son semivolátiles, lo que les confiere la movilidad ambiental que los caracteriza y facilita su transporte a largas distancias a través de la atmósfera siendo esta una de las vías más importante para su movilización, una vez dispersos en el medio ambiente (Albert, 2004).

Tabla 2: Clasificación Convenio Estocolmo COP. (Tomado de: Convenio de Estocolmo, modificación 2009).

| Anexo A | Anexo B | Anexo C |
|---|------------------------------------|---|
| Aldrin | DDT | Hexaclorobenceno |
| Alfa hexaclorociclohexano | Ácido sulfónico perfluorooctano | Pentaclorobenceno |
| Beta hexaclorociclohexano | | Bifenilos policlorados |
| Clordano | | Dioxinas dibenzo-p- policloradas y dibenzofuranos |
| Clordecona | | |
| Dieldrin | | |
| Endrin | | |
| Heptacloro | | |
| Hexabromobifenilo | | |
| Éter de hexabromodifenilo y éter de Heptabromodifenilo | | |
| Hexaclorobenceno | | |
| Lindano | | |
| Mirex | | |
| Pentaclorobenceno | | |
| Bifenilos policlorados | | |
| Éter tetrabromodifenilo y éter pentabromodifenilo | | |
| Toxafeno | | |

Tabla 3: Propiedades fisicoquímicas de algunos COP. (Modificado de: Ritter *et al.*, 1995).

| Compuesto | Punto de fusión (°C) | Punto de Ebullición (°C a 2mm Hg) | Kh (atm.m ³ /mol) 25 °C) | Log K _{oc} | Log K _{ow} | Solubilidad en agua (µg/L a 25°C) | Presión de Vapor (mm Hg a 20 °C) |
|------------------|----------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Aldrin | 104 | 145 | 4,96x10 ⁻⁴ | 2,61-4,96 | 5,17-7,4 | 17-180 | 2,31x10 ⁻⁵ |
| Dieldrin | 175-176 | Se descompone | 5,8x10 ⁻⁵ | 4,08-4,55 | 3,692-6,2 | 140 | 1,78x10 ⁻⁷ |
| Clordano | ≤25 | 165 | 4,8 x10 ⁻⁵ | 4,58-5,57 | 6 | 56 | 10-jun |
| DDT | 108,5 | 185 | 1,29x10 ⁻⁵ | 5,146-6,26 | 4,89-6,914 | 1,2-5,5 | No reportado |
| Endrin | 200 | 245 | 5x10 ⁻⁷ | 3,209-5,339 | No reportado | 220-260 | 7x10 ⁻⁷ |
| Hexaclorobenceno | 227-230 | 323-326 | 7,1x10 ⁻³ | 2,56-4,54 | 3,03-6,42 | 40 | 1,089x10 ⁻⁵ |
| Heptacloro | 95-96 | 45-74 | 2,3x10 ⁻³ | 4,38 | 4,40-5,5 | 180 | 3x10 ⁻⁴ |
| Mirex | 485 | No reportado | No reportado | No reportado | No reportado | No reportado | 3x10 ⁻⁷ |
| Toxafeno | 65-90 | 120 | 6,3x10 ⁻² | 3,18 | 3,23-5,50 | 550 | 0,2-0,4 |

Kh: Constante de la ley de Henry

K_{oc}: Coeficiente de partición carbono orgánico-aguaK_{ow}: Coeficiente partición agua-aceite, oil en ingles

Como depende de la temperatura, la volatilización es más evidente en los climas tropicales y más baja en los fríos, en contraste las temperaturas bajas favorecen que los COP pasen de la fase de vapor a la fase líquida, permitiendo así que los contaminantes de adhieran a las partículas suspendidas en la atmósfera, lo que aumenta las probabilidades de que estos compuestos sean depositados en la superficie terrestre por la lluvia y la nieve, por lo que dicho depósito es más factible en los climas frío y relativamente menos probable en los cálidos. Como resultado, independientemente de su lugar de origen, los COP tenderán a concentrarse en las zonas árticas (Albert, 2004). En la tabla 4 pueden observarse el tiempo de vida medio de diferentes COP en diversos medios.

Tabla 4: Tiempo de vida medio de una variedad de COP en diferentes ambientes. (Modificado de O'Sullivan, 2014).

| COP | Aire (días) | Agua (días) | Suelos (días) | Sedimentos (días) |
|------------|--------------------|--------------------|----------------------|--------------------------|
| Aldrin | 0,21 | 710 | 710 | 2300 |
| Clordano | 2,3 | 710 | 710 | 2300 |
| DDT | 7,1 | 230 | 710 | 2300 |
| Dieldrin | 2,3 | 710 | 710 | 2300 |
| HCB | 710 | 2300 | 2300 | 2300 |
| BPC 3 | 7,1 | 230 | 710 | 710 |
| BPC 209 | 2300 | 2300 | 2300 | 2300 |
| OCDF | 23 | 230 | 2300 | 2300 |
| Toxafeno | 7.1 | 2300 | 2300 | 2300 |

1.4. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) son un grupo de sustancias compuestas por dos o más anillos aromáticos unidos. Los HAP se producen cuando materia orgánica que contiene carbono e hidrógeno es expuesta a temperaturas de más de 400° C en presencia de oxígeno, en procesos pirolíticos y de combustión incompleta. Como contaminantes, tanto en el medio ambiente como en el entorno laboral, han despertado preocupación debido a que 16 de estos compuestos son considerados cancerígenos por la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR por sus siglas en inglés) y por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA-USA por sus siglas en inglés). En la figura 5 puede apreciarse la estructura química y los nombres de algunos HAP.

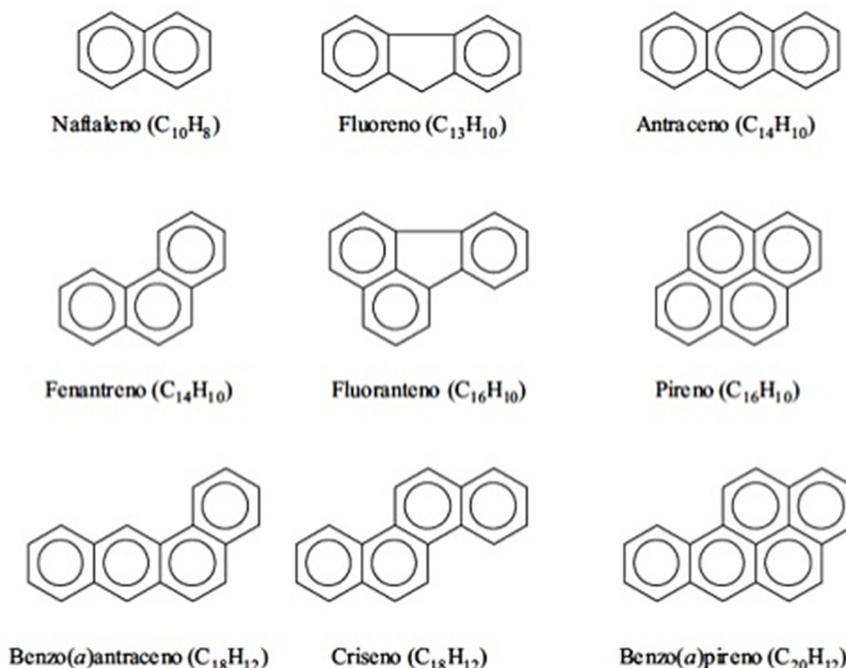


Figura 5 Estructura Química de algunos HAP.

1.4.1. Propiedades Físicoquímicas y su Comportamiento en el Medio Ambiente

Los HAP son un grupo de compuestos orgánicos que consisten en moléculas con dos o más anillos aromáticos fusionados, alto grado de insaturación, y gran cantidad de electrones deslocalizados (Sun y Taeraku, 2006). Los sistemas conjugados de orbitales π son los responsables de su estabilidad química, son sólidos a temperatura ambiente y su volatilidad es baja. Dependiendo de su carácter aromático, absorben la luz ultravioleta y producen un espectro fluorescente característico (Morales, 2011).

Las propiedades físicoquímicas de los distintos HAP son diferentes, y los tiempos de residencia y vidas medias en distintos compartimentos en el ambiente y los organismos son distintos. En términos generales son volátiles y relativamente persistentes lo que los hace susceptibles al transporte atmosférico a larga distancia, son poco solubles en agua y solubles en solventes orgánicos por lo que son también fuertemente lipofílicos, este carácter se incrementa a medida que la molécula se vuelve

más compleja, y al aumentar su masa molecular, es decir, cuantos más átomos y anillos los forman, mayor es su afinidad por las grasas (Agudo, 2010).

Por otra parte, durante el tiempo de residencia en la atmósfera, los HAP pueden reaccionar con contaminantes atmosféricos como el ozono, óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre para transformarse en dionas, -nitro y -dinitro derivados y ácidos sulfónicos, respectivamente. De modo que, es posible generar compuestos más polares y, por lo tanto, más solubles en agua que los compuestos iniciales. Igualmente pueden sufrir oxidaciones fotoquímicas dando lugar a quinonas, fenoles y dihidrodioles, originando algunos productos de carácter mutagénico (Baird, 2001).

A temperatura ambiente los HAP se encuentran comúnmente en estado sólido, presentan elevados puntos de fusión y ebullición, una presión de vapor baja, y momentos dipolares bajos, aunque superiores a los momentos dipolares registrados por los hidrocarburos alifáticos, su solubilidad en agua está ligada a la temperatura; experimentalmente se ha demostrado que una variación en la temperatura entre 6 y 26 °C puede triplicar la solubilidad de dichos compuestos. En contraparte, presentan gran afinidad por la parte lipídica de los organismos y por la materia orgánica natural pudiendo ser entonces bioacumulados y concentrados en sedimentos y suelos, permaneciendo inalterables en el suelo por muchos años (Hatzinger y Alexander, 1995; Baird, 2001).

Además, tienen la capacidad de asociarse con los coloides presentes en el medio y de esta forma pueden ser transportados a través del mismo, propiedad que permite justificar su presencia en organismos que habitan en lugares alejados de una intensa actividad humana o el hecho de que los sedimentos sean más ricos en HAP que el medio que los rodea (Pino, 2002). Para entender mejor su comportamiento, en la tabla 5 se listan las propiedades físicas y químicas de los 16 HAP más resaltantes y que son considerados como contaminantes prioritarios y de mayor impacto ambiental por parte de la EPA-USA.

Tabla 5: Propiedades Físico-Químicas para 16 HAP. (Tomado de: Agency for Toxic Substances and Disease Registry)

| HAP | Formula Química | Nº de Anillos | Peso Molecular (g/mol) | Presión de Vapor (mmHg) | Solubilidad en Agua (mg/L) | Log K _{ow} |
|-------------------------------|---------------------------------|---------------|------------------------|-------------------------|----------------------------|---------------------|
| Bajo Peso Molecular | | | | | | |
| Naftaleno | C ₁₀ H ₈ | 2 | 128,17 | 7,5x10 ⁻¹ | 31 | 3,36 |
| Acenaftileno | C ₁₂ H ₈ | 3 | 152,2 | 2,9x10 ⁻² | 16 | 4,03 |
| Acenafteno | C ₁₂ H ₁₀ | 3 | 154,21 | 4,5x10 ⁻³ | 3,8 | 3,55 |
| Fluoreno | C ₁₃ H ₁₀ | 3 | 166,2 | 3,2x10 ⁻⁴ | 1,98 | 4,18 |
| Fenantreno | C ₁₄ H ₁₀ | 3 | 178,2 | 6,8x10 ⁻⁴ | 1,2 | 4,57 |
| Antraceno | C ₁₄ H ₁₀ | 3 | 178,2 | 1,7x10 ⁻⁵ | 7,6x10 ⁻² | 4,54 |
| Mediano Peso Molecular | | | | | | |
| Fluoranteno | C ₁₆ H ₁₀ | 4 | 202,26 | 5,0x10 ⁻⁶ | 0,26 | 5,22 |
| Pireno | C ₁₆ H ₁₀ | 4 | 202,3 | 2,5x10 ⁻⁶ | 7,7x10 ⁻² | 5,18 |
| Benzo(a)Antraceno | C ₁₈ H ₁₂ | 4 | 228,29 | 2,2x10 ⁻⁸ | 1,0x10 ⁻² | 5,91 |
| Criseno | C ₁₈ H ₁₂ | 4 | 228,3 | 6,3x10 ⁻⁷ | 2,8x10 ⁻³ | 5,91 |
| Alto peso molecular | | | | | | |
| Benzo(b)Fluoranteno | C ₂₀ H ₁₂ | 5 | 252,3 | 5,0x10 ⁻⁷ | 1,2x10 ⁻³ | 6,5 |
| Benzo(k)fluoranteno | C ₂₀ H ₁₂ | 5 | 252,3 | 9,6x10 ⁻¹¹ | 7,6x10 ⁻⁴ | 6,2 |
| Benzo(a)pireno | C ₂₀ H ₁₂ | 5 | 252,3 | 5,6x10 ⁻⁹ | 2,3x10 ⁻³ | 6,5 |
| Dibenzo(a,h)Antraceno | C ₂₂ H ₁₄ | 5 | 278,35 | 1,0x10 ⁻¹⁰ | 5,0x10 ⁻⁴ | 6,2 |
| Benzo(g,h,i)perileno | C ₂₂ H ₁₂ | 6 | 276,34 | 1,0x10 ⁻¹⁰ | 2,6x10 ⁻⁴ | 7,1 |
| Indeno(1,2,3-cd)pireno | C ₂₂ H ₁₂ | 6 | 276,3 | 1,0x10 ⁻¹¹ | 6,2x10 ⁻² | 6,5 |

1.5. Efectos de los COP Y HAP sobre la Salud y el Medio Ambiente

Los HAP pueden incorporarse al organismo a través de diferentes vías, el aire, el agua, por absorción, debido a que los HAP se encuentran principalmente en el aire la principal vía de entrada es la respiración, también se puede incorporar al cuerpo a través de la ingesta de agua o alimentos contaminados y una vez incorporados suelen acumularse y sus efectos pueden producir daños en el organismo a largo plazo, incluso en un período de tiempo de un año, según el nivel de exposición, estos compuestos pueden llegar a todos los tejidos del cuerpo que contengan grasa, donde tienden a almacenarse. De esta manera, son más abundantes en el hígado, los riñones, y en general en los depósitos grasos del cuerpo, como el tejido adiposo (Agudo, 2010).

Es por ello que los efectos tóxicos de los HAP para el ser humano como en el medio ambiente están bien documentados. La exposición humana a los HAP se encuentra altamente asociada con elevados niveles de aductos en el ADN, a través de la metabolización de los HAP en procesos como la Hidroxilación aromática y heterocíclica; estos aductos representan fragmentos del ADN que están enlazados covalentemente con un compuesto químico, además de mutaciones y defectos reproductivos (Gaspari *et al.*, 2003; Perera *et al.*, 2002). La exposición a los HAP puede causar efectos mutágenicos y carcinogénicos en los invertebrados marinos, peces y anfibios (Neff, 1978). Como un componente importante del aire de interiores, a lo que hogares se refiere, debido a la quema de combustibles fósiles, los HAP generan un aumento en el riesgo de sufrir cáncer de pulmón, especialmente en países desarrollados (Fullerton *et al.*, 2008). Los efectos tóxicos de algunos HAP sobre la piel están asociados con dermatitis aguda y crónica con síntomas de quemazón, picor y edema, directamente en la zona afectada. La exposición prolongada causa pigmentación de la piel expuesta, con cornificación de las capas superficiales y telangiectasis. También se puede observar irritación de las vías aéreas superiores con bronquitis y tos crónica. En los ojos producen lagrimeo, fotofobia, edema de párpados y enrojecimiento de los mismos (Mastandrea, 2005).

Los efectos antes mencionados de los contaminantes orgánicos persistentes pueden ser muy sutiles y desencadenarse a bajas concentraciones, presentándose después de varios años de la exposición, llegando en ocasiones a presentarse en las subsecuentes generaciones. Esto hace que su diagnóstico sea difícil de realizar y dificulta la evaluación de los problemas potenciales de salud pública (Angulo, 2010). Los seres humanos están expuestos a estos contaminantes a través de los alimentos, siendo los más importantes los que son ricos en grasa (carne, pescado, lácteos, etc.). Los trabajadores y residentes de sitios localizados cerca de fuentes generadoras de COP están expuestos además a la inhalación y al contacto cutáneo con estas sustancias (Ritter *et al.*, 1995). Diversos estudios han demostrado que los COP como el dieldrin, DDT, heptacloro, mirex, toxafeno, dioxinas y BPC pueden causar efectos en el sistema reproductivo y hormonal, en el crecimiento celular, en el metabolismo de carbohidratos y lípidos, y sobre la concentración de iones y agua en el cuerpo (Ritter *et al.*, 1995).

Debido a los riesgos que representan estos compuestos diversos países han establecido límites máximos permisibles para estos contaminantes. El Anteproyecto de Norma de Calidad para la Protección de las Aguas Continentales Superficiales de Chile, por ejemplo, establece una concentración de 0,16 mg/L de Hidrocarburos aromáticos policíclicos para aguas superficiales adecuadas para la preservación de comunidades acuáticas.

En Venezuela según decreto presidencial N° 833 de fecha 11 de octubre de 1995 en Gaceta Oficial Extraordinaria: 5.021 del 18/12/95, se clasifican las aguas según su uso, estableciendo que tanto en aguas marinas o de medios costeros destinadas a la cría y explotación de moluscos consumidos en crudo, así como aguas destinadas a balnearios, deportes acuáticos, pesca deportiva, comercial y de subsistencia, el límite máximo de los COP es 0,2 mg/L y los HAP deben estar ausentes. Un ejemplo de estos valores es mostrado en la tabla 6.

Tabla 6: Límites máximos para Aguas marinas o de medios costeros destinadas a la cría y explotación de moluscos. (Tomado de: Decreto N° 833, 1995).

| Parámetro | Límite o Rango Máximo |
|---|------------------------------|
| Oxígeno disuelto (O.D) | mayor de 5,0 mg/L |
| pH | Mínimo 6,5 y máximo 8,5. |
| Aceites minerales | 0,3 mg/L |
| Detergentes no biodegradables | menor de 1 mg/L |
| Detergentes biodegradables | menor de 0,2 mg/L |
| Residuos de petróleo , sólidos sedimentables y flotantes | ausentes |
| Metales y otras sustancias tóxicas | no detectable |
| Fenoles y sus derivados | 0,002 mg/L |
| Organofosforados y Carbamatos | 0,1 mg/L |
| Organoclorados | 0,2 mg/L |

Como puede observarse la legislación venezolana determina que los HAP en aguas marinas deben estar ausentes, y su presencia supondría una contaminación de dichas aguas, así como un riesgo para el medio ambiente y la salud. Otro ejemplo adicional puede observarse en la Norma Técnica Nacional para Agua de Honduras, establece una concentración de 0,2 mg/L de Hidrocarburos para preservación de la flora y fauna.

En cuanto a sedimentos, existe también una legislación en Venezuela que rige los valores máximos para hidrocarburos totales, pero esta se trata de sedimentos destinados para el desecho directo de estos contaminantes. El Decreto 2635 “Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos” de Gaceta Oficial Extraordinaria No 5245 del 3 de agosto de 1998 establece en su artículo 50, que la mezcla suelo/desecho debe cumplir con: Aceites y grasas (% en peso) ≤ 1 .

Una vez consultadas las bases teóricas referentes a los analitos a investigar en aguas costeras en el presente trabajo de investigación, se detallarán los aspectos más

relevantes referentes a los tipos de muestreo que serán implementados para llevar a cabo este trabajo de investigación.

1.6. Muestreo

El análisis químico es realizado, en la mayoría de las ocasiones, solo sobre una pequeña fracción del material de interés; por ejemplo, unos cuantos mililitros de agua de un lago contaminado. La composición de esta fracción debe reflejar lo más cercanamente posible la composición del material total si se desea obtener resultados significativos. El proceso mediante el cual es obtenida dicha fracción representativa se denomina muestreo (INECC-CCA, 2010).

Frecuentemente, el muestreo es el paso más difícil en el proceso analítico y es uno de los pasos que suele limitar la exactitud del procedimiento. Esta afirmación cobra mayor firmeza cuando el material que será analizado es un líquido grande y no homogéneo, como un lago, o como un sólido no homogéneo (INECC-CCA, 2010). El muestreo para un análisis químico adecuado requiere el uso de la estadística porque las conclusiones extraídas deben ser válidas para una cantidad de material mucho mayor que la utilizada para el análisis de una muestra de laboratorio. A partir de la observación de la muestra, utilizamos estadísticas, como la media y la desviación estándar, para extraer conclusiones sobre la población. Existen diferentes formas de realizar el muestreo, esto dependerá del tipo de investigación que se va a realizar, así como del material a ser analizado.

1.6.1. Muestreo en Sedimento

Los sedimentos pueden ser colectados tanto en aguas marinas como epicontinentales: del fondo y suspendidos. Los sedimentos del fondo tienen dos zonas principales de interés: la superficial (10-15 cm) y las capas más profundas. El muestreo de las capas superficiales provee información de la distribución horizontal de los parámetros o propiedades de interés del material más recientemente depositado como es distribución del tamaño de partícula o composición geoquímica. Una columna de

sedimento que incluye la capa superficial (10-15 cm) y las capas inferiores son colectadas para estudiar los cambios históricos en los parámetros de interés o para definir zonas de contaminación. El típico perfil geoquímico muestra una disminución exponencial de las concentraciones del contaminante al incrementarse la profundidad del sedimento (INECC-CCA, 2010).

El movimiento de los sedimentos en las corrientes y ríos presenta dos formas. Los sedimentos en suspensión están constituidos por las partículas más finas mantenidas en suspensión por los remolinos de la corriente y solo se asientan cuando la velocidad de la corriente disminuye, o cuando el lecho se hace más liso o la corriente descarga en un pozo o lago. Las partículas sólidas de mayor tamaño son arrastradas a lo largo del lecho de la corriente y se designan con el nombre de arrastre de fondo. Existe un tipo intermedio de movimiento en el que las partículas se mueven aguas abajo dando rebotes o saltos, a veces tocando el fondo y a veces avanzando en suspensión hasta que vuelven a caer al fondo. A este movimiento se le denomina saltación y es una parte muy importante del proceso de transporte por el viento; en la corriente líquida la altura de los saltos es tan reducida que no se distinguen realmente del arrastre de fondo. Queda en evidencia que la sedimentación en un río se encuentra condicionada en gran medida por la velocidad, es decir, energía que la masa de agua posee, en la figura 6 se puede visualizar las distintas zonas de depositación que están presentes en un río de acuerdo a la velocidad del agua.

Con respecto a las técnicas de muestreo hay tres tipos principales de dispositivos de toma de muestras de sedimentos: muestreadores de agarre, de núcleo y de dragado. Los dispositivos de agarre son utilizados normalmente para recoger sedimentos superficiales para la evaluación de la distribución horizontal de las características del sedimento, los muestreadores de núcleo sirven normalmente para muestrear los depósitos de sedimentos gruesos, o para recoger perfiles de sedimentos para la determinación de la distribución vertical de las características del sedimento o para caracterizar toda la columna de sedimentos, y los muestreadores de dragado se utilizan principalmente para recoger invertebrados bentónicos (EPA, 2001).

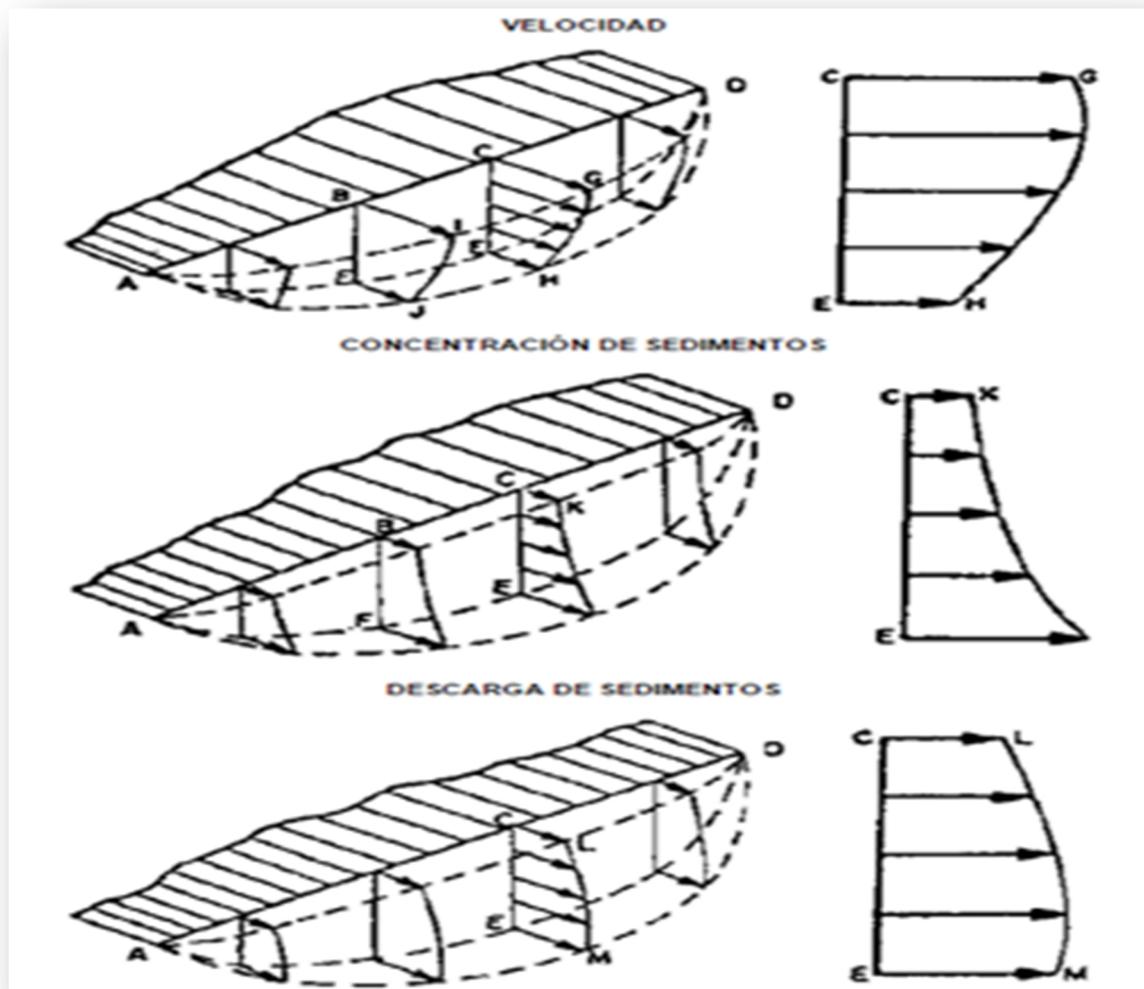


Figura 6 Velocidad, concentración de los sedimentos y descarga de sedimentos en las corrientes. (Tomado de Nichols, 1999)

La escogencia del dispositivo a emplear dependerá en su totalidad de los objetivos propuestos en el trabajo de investigación. En el caso que nos corresponde será usado un muestreador de núcleo, empleados para estudiar el registro de contaminación de un sistema acuático (EPA, 2001). En la figura 7 se puede observar un dispositivo de draga tipo Petersen.



Figura 7 Draga de tipo Petersen. (Tomado de: Limnotec, 2012)

La mayoría de los dispositivos de colecta de sedimentos están diseñados para aislar y recuperar un volumen especificado de los sedimentos, de una profundidad requerida por debajo de la superficie, con una mínima alteración de la integridad de la muestra evitando así la contaminación de la misma. Mantener la integridad del sedimento recogido, a los efectos de las mediciones previstas, es una preocupación primaria en la mayoría de los estudios porque la alteración de la estructura del sedimento podría cambiar sus características fisicoquímicas y biológicas, lo que influye la biodisponibilidad de contaminantes y la toxicidad potencial de los sedimentos (EPA, 2001).

Por tal motivo, es muy importante realizar correctamente el procedimiento de toma de muestra, pues de ello depende en gran parte, la representatividad de los resultados analíticos, es por esto que se debe asegurar que el equipo a emplear durante el muestreo

sea el correcto, además esté se encuentre en buenas condiciones y limpio. Al terminar las labores de muestreo en el sitio, debe lavarse el material y equipo utilizado, de tal manera que los sobrantes del muestreo queden en el mismo sitio y minimizando el potencial de introducción de contaminantes a otro sitio de muestreo por la intercontaminación de un sondeo a otro (contaminación cruzada) o de un intervalo de muestreo a otro. (INECC-CCA, 2010). La cantidad de sedimento a coleccionar dependerá de las características de él o de los elementos a investigar y de la sensibilidad de la técnica analítica a usar posteriormente para su determinación. La naturaleza de las fases minerales que contiene un elemento en particular, determinara si este se encuentra en la fracción de resístatos pesados, o en la fracción liviana, por lo que hay que asegurarse que se tiene suficiente muestra de ambas fracciones si lo que se está coleccionando es una muestra total. Por otro lado, si se está realizando algún tipo de preconcentración en campo, igualmente hay que asegurarse de tener suficiente muestra en función de los requerimientos del método analítico a usar para tratar la muestra y la sensibilidad de la técnica analítica a emplear.

Una vez tomada la muestra, el tipo y material del envase que contiene la muestra es escogido en función al parámetro a analizar. Al momento de envasar la muestra, se puede realizar una preservación física de la muestra colocándola en hielo inmediatamente después de tomarla, para evitar la degradación o pérdida física, química o biológica de los analitos que quieren analizarse, de forma general el envase usado corresponde a uno de vidrio boca ancha con una contratapa de teflón, el cual debe preservarse de manera física a una temperatura inferior a 4 °C (INECC-CCA, 2010).

1.6.2. Muestreo en Agua

Para este elemento, se pueden diferenciar varias matrices, dependiendo básicamente de sus características fisicoquímicas y de la localización del cuerpo de agua. El muestreo de estas matrices consiste en tomar una muestra homogénea que sea representativa del cuerpo de agua o de la sección que se requiera muestrear. Para decidir el tipo de muestra, se debe considerar primeramente el objetivo del programa y los análisis a ser efectuados. También deben tomarse en cuenta las condiciones de flujo

(continuo o intermitente) y la variabilidad de los elementos del sistema con respecto al tiempo. Las muestras se clasifican en dos grandes grupos: muestras simples y muestras compuestas (INECC-CCA, 2010).

❖ Muestras Simples: Estas muestras representan las condiciones y características de un cuerpo de agua en el instante en que son tomadas. Son útiles cuando se aprecian descargas no usuales, o flujos intermitentes. La muestra será representativa siempre y cuando se tomen en cuenta factores tales como: homogeneidad del agua, volumen colectado y método de muestreo utilizado. Estas muestras también se emplean cuando se considera que las características del sitio de muestreo son homogéneas, es decir, cuando el cuerpo de agua no presenta alteraciones en su composición espacio-temporal.

❖ Muestras Compuestas: Son la mezcla de varias muestras individuales colectadas en diferentes sitios del cuerpo de agua. Pueden ser de volumen fijo o de volumen proporcional.

Adicionalmente, en el muestreo de agua, puede ser empleado un muestreo pasivo, esto consiste en el secuestro de un contaminante específico por medio de su adsorción y/o absorción en un sustrato químico seleccionado mediante el libre flujo de moléculas de un analito desde el medio en que se encuentra la muestra (agua) a una fase de recepción en un dispositivo de muestreo o medio colector durante un período de tiempo, que puede variar desde una hora hasta meses o inclusive un año, la muestra se regresa al laboratorio donde se realiza la desorción del contaminante para ser analizado cuantitativamente. Los métodos de muestreo pasivo han demostrado a lo largo de diversas investigaciones su uso como herramientas para la medición de las concentraciones acuosas de una amplia gama de contaminantes. Un muestreador pasivo debe permitir analizar la presencia o ausencia de contaminantes, así como también estudiar la variación de espacio-tiempo de los HAP en el ambiente que se esté muestreando (Huckins *et al.* 2006).

1.6.2.1. Dispositivo de Membrana Semipermeable (DMS)

El Dispositivo de Membrana semipermeable (DMS), es un mecanismo de muestreo pasivo que se utiliza como acumulador de contaminantes lipofílicos en ambientes acuosos, sedimentos y particulado atmosférico; imitan los sistemas biológicos para proporcionar una medida de contaminantes biodisponibles tanto en agua dulce como salada (Huckins *et al.* 2006)

En estos dispositivos, el sistema de secuestro consta de una fina capa de un compuesto orgánico lipídico de alto peso molecular, colocado dentro de una membrana de material polimérico que disuelve y concentra los contaminantes orgánicos que traspasan la membrana (figura 8). El polímero a menudo se considera no permeable, pero en realidad consta de poros de menos de 10 Å de diámetro. Estos poros permiten la difusión selectiva de los productos químicos orgánicos hidrófobos, que luego son secuestrados en la fase lipídica y pueden ser evaluados o analizados por una variedad de técnicas (Lorimor, 2016).

Adicionalmente, el dispositivo consta de una canasta o armazón de acero inoxidable que contiene un soporte del mismo material, sobre el cual se dispone la membrana en forma de araña, este sistema puede ser armado o instalado rápidamente para minimizar la exposición a la atmósfera. Los tiempos de exposición recomendados varían en función del nivel previsto de los contaminantes y las temperaturas del ambiente acuático, pero por lo general, se ha encontrado que un tiempo de horas a semanas proporciona muy buenos resultados (Lorimor, 2016). La forma en que los contaminantes se concentran en el dispositivo depende directamente de la afinidad que posean estos al medio interno y externo de la membrana, al transcurrir el tiempo los contaminantes se concentraran en la fase más afín a ellos, hasta que se alcance una condición de equilibrio. (Huckins *et al.* 2006).



Figura 8 Membrana semipermeable de polietileno de baja densidad (LDPE por sus siglas en inglés). (Tomado de Lorimor,2016).

La Riva, 2015, elaboró un dispositivo muy similar al propuesto por Huckins, 2006; haciendo uso de materiales nacionales de fácil acceso y económicos, con ciertas modificaciones como el uso de 2 membranas semipermeables en vez de 1, sobre un mismo soporte; en este proyecto de investigación será empleado este dispositivo para la toma de muestras de agua.

2. Antecedentes

A continuación, se presenta una serie de investigaciones realizadas a nivel nacional e internacional, basados en el estudio de los HAP y COP, que sustentan la información presentada en esta investigación.

2.1.1. Nacionales

Angulo (2000). Realizó un estudio comparativo de la capacidad secuestrante de distintos compuestos orgánicos en distintos DMS, entre los cuales están la membrana de polietileno de baja densidad (PEBD) con un espesor de 20 μm y membranas de celulosa regenerada, empleando n-hexano, trioleína y aceites naturales (maíz, oliva y ricino) como

fase secuestrante. Los contaminantes estudiados fueron preparados como una solución de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) (antraceno, fenantreno y naftaleno), pesticidas clorados (aldrin, DDT, dieldrin, endrin y lindano) y fenoles clorados (2,3-diclorofenol; 3,4-diclorofenol y 2, 4, 6-triclorofenol), en agua de mar; los períodos de exposición se extendieron hasta 96 horas. Para la determinación de estos compuestos fue empleada la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). Los resultados indicaron que el DMS más efectivo para acumular los contaminantes fue el de polietileno/n-hexano.

Así mismo, encontró que los DMS de polietileno/aceites naturales presentaron un comportamiento similar al de polietileno/trioleína, ya que, a las 48 horas de exposición indicaron concentraciones similares: 310 mg/L, 294 mg/L, 220mg/L y 234mg/L para los dispositivos rellenos de aceite de maíz, trioleína, aceite de oliva y de ricino respectivamente.

Ortiz (2009). Determinó el contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, en 12 estaciones y durante las temporadas de lluvia (junio 2007) y sequía (abril 2008). Para la extracción de los HAP empleo la técnica de ultrasonido, mientras que, para la caracterización y cuantificación de los mismos, usó HPLC con detector de fluorescencia, tomando como material de referencia el SRM 1647e, el cual contiene los 16 HAP considerados por la EPA como contaminantes prioritarios, solo 6 de estos fueron detectados en las muestras. Los resultados de textura que obtuvo en los sedimentos del Saco los definen como arenolimosos en su mayoría, sobre todo en la zona norte del área de estudio, mientras que en la zona central sedimentos limo-arenosos, obteniéndose mayor porcentaje de carbono orgánico en los últimos. Sus resultados demostraron que en los sedimentos se presenta mayormente el fluoranteno, seguido del fenantreno, naftaleno, pireno, antraceno y benzo[b]fluoranteno. Según los resultados de sus análisis de varianza, demostró que no había diferencias significativas entre las concentraciones encontradas en las dos temporadas, con excepción del fenantreno, del cual se encontraron concentraciones más altas durante la época de sequía. Sin embargo, según el criterio de calidad estándar de

los sedimentos, ninguno superó el límite establecido para sedimentos no contaminados y sin efectos adversos en los recursos biológicos.

Guerra (2013). Estudió la cuenca del Rio Tuy y sus afluentes con el objeto de determinar si existía la presencia de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en los sedimentos de fondo, para lo cual tomó muestras de sedimento y las tamizó en húmedo con un tamiz de 120 mallas, con el objeto de obtener la fracción menor a 0,125mm, para obtener la fracción orgánica empleó un dispositivo Randall seguido de cromatografía de columna para separar esta fracción orgánica, y luego inyectó la fracción aromática en un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM). Concluyó que, de acuerdo a sus puntos de muestreo clasificados por Mogollón *et al.*, en 1989 y García, en 1990, como no contaminados (Hda. Buen Paso y Chuspita) y contaminados (Guayas, Qda. Guayas, Cúa, Qda. Cúa, Guaire, Caucagua y Paparo), en los sitios no contaminados detectó los siguientes HAP: benzo(a)antraceno, fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, pireno, naftaleno, fenantreno, antraceno, e hizo uso de relaciones teóricas antraceno/(antraceno+fenantreno) para determinar la fuente de HAP en estas zonas obteniendo como resultado un origen Pirogénico, en cuanto a las zonas de muestreo determinadas como contaminantes detectó los siguientes HAP benzo[g,h,i]perileno, benzo(a)antraceno, naftaleno, dibenzo[a,h]antraceno, fenantreno, benzo(a)pireno y antraceno y obteniendo según relaciones diagnósticas entre fenantreno y antraceno así como relaciones diagnósticas entre compuestos de bajo (BPM) y alto peso molecular (APM) un origen Pirolítico para estas zonas.

La Riva (2015). optimizó el uso del DMS al muestrear aguas para detectar HAP, confeccionando un Dispositivo de Membrana Semipermeable siguiendo el diseño de Huckins *et al.*, (2006), pero haciendo uso de materiales accesibles y de bajo costo disponibles en Venezuela, dicho dispositivo constó de una membrana semipermeable de polietileno de baja densidad (PEBD) y como fase secuestrante se empleó aceite de soya. El dispositivo confeccionado fue probado en laboratorio evaluando dos factores: Tiempo de exposición de la membrana y agitación, para estas dos variables estableció tiempos de 8 horas como mínimo y 48 horas como máximo alternando entre agitación y no agitación, los HAP analizados fueron Naftaleno, Antraceno, Fluoreno, Fenantreno y

Pireno, mediante la técnica de cromatografía de gases con espectrometría de masas. Sus resultados indicaron que se logró extraer una mayor cantidad en gramos de la fracción de hidrocarburos aromáticos (F.H.A) en una condición de 8 horas sin agitación, es decir, que la agitación no es una variable influyente en el proceso de retención de los poliaromáticos en la membrana semipermeable de igual forma concluyó que el dispositivo es capaz de detectar estos compuestos en concentraciones hasta de 0,5 ppm en 8 h de muestreo.

2.1.2. Internacionales

Silva et al. (2013). Determinaron las concentraciones de Hidrocarburos Alifáticos Totales (HAT) e Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) en el sistema estuario-laguna Mundaú–Manguaba ubicado en Brasil, para lo cual tomaron 4 muestras de núcleo de sedimento en la laguna de Manguaba (C03 and C09), laguna de Mundaú (C07) y el río Mundaú (C08), a los cuales se les aplicó una extracción con diclorometano-metanol en relación 8:2, el extracto fue concentrado y fraccionado con una columna cromatográfica, usando n-hexano para extraer la fracción alifática y para los HAP una mezcla de n-hexano/diclorometano 8:2, los análisis se efectuaron con un cromatógrafo de gases con detector iónico de llama CG-FID, obteniendo un rango para los HAT de 27,8 a 139,5 µg/g teniendo como referencia que en sedimento seco valores por debajo de 50 µg/g corresponden a zonas no contaminadas, en cuanto a los HAP obtuvieron un rango de 29,2 a 222,7 ng/g en C03 y C09, 41,1 a 100,9 ng/g en C07 y 86,0 a 208,4 ng/g en C08 concluyendo que de acuerdo a los datos obtenidos no existe un riesgo potencial al ecosistema por parte de las industrias cercanas a la zona.

Karacik et al. (2013). Determinaron las concentraciones, en agua y sedimentos tomados del estrecho de Estambul y el mar de Mármara, de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP), Policlorobifenilos (BPC) y Pesticidas Organoclorados. Las muestras de agua fueron tomadas usando un Dispositivo de Membrana Semipermeable (DMS) y las muestras de sedimentos por buzos, los DMS fueron colocados en los sitios de muestreo y recuperados después de 7 y 21 días, la extracción de las membranas fue realizada con ciclohexano, la extracción fue purificada mediante cromatografía en

columna (silica gel), en el caso de los sedimentos la extracción fue realizada mediante una mezcla n-hexano/acetona. Las concentraciones totales de los HAP en muestras de agua se encontraron entre 13 y 79 ng/L y entre 7,0 y 68 ng/L a 7 y 21 días de las implementaciones, respectivamente. Las concentraciones de los BPC tomada a partir de los datos de los sedimentos se encontró entre 0,001 y 11,0 ng/L. las concentraciones estimadas de los sedimentos fueron mayores a aquellas estimada a partir de las muestras del DMS.

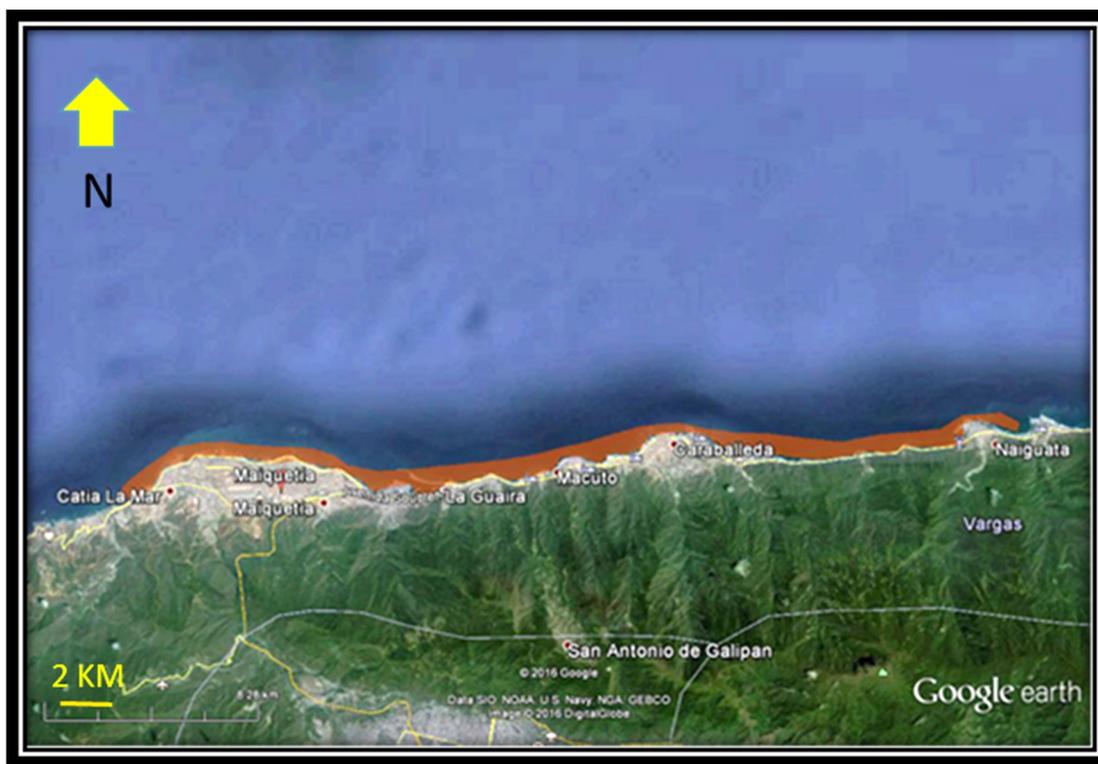
Marrucci et al. (2013). Determinaron las concentraciones acuosas de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) y Bifenilos Policlorados (BPC) en dos sitios costeros de áreas marinas protegidas, Asinara y el archipiélago de La Maddalena, en Cerdeña (Mar Mediterráneo Occidental). Para el muestreo se usó un Dispositivo de Membrana Semipermeable (DMS) el cual fue colocado 2 metros debajo de la superficie de la columna de agua, una vez retirado se realizó una extracción con n-hexano durante 24 horas, este extracto fue reducido de volumen haciendo uso de un rotovaporador. Tanto para la determinación de HAP como de BPC fue usada la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Los resultados revelan diferencias significativas entre las dos zonas de muestreo en relación con la concentración de los HAP individuales, que proporcionan información acerca de las fuentes de contaminación que afectan a los entornos relativamente vírgenes. El rango total de los HAP para el análisis se encontró entre $11,1 \pm 2,1$ y $64,4 \pm 11,9$ ng/g Los BPC se observaron generalmente a niveles por debajo de los límites de detección del método utilizado obteniendo solo 2 valores de BPC totales siendo estos $9 \pm$ pg/L y 65 ± 14 pg/L.

A continuación, se presentará la localización geográfica de la zona de estudio y sus delimitaciones, y una breve descripción litológica de los materiales constituyentes de dicha región.

3. Zona de Estudio

3.1. Ubicación

La zona de estudio se encuentra ubicada en la región costera de la vertiente norte de la Cordillera de la Costa, específicamente en el segmento comprendido de oeste a este, por las localidades de Catia La Mar y Naiguatá en el Estado Vargas, limitando al norte con el mar Caribe y al sur con la Cordillera de la Costa. La figura 9 muestra la ubicación relativa del área de estudio.



 Zona de Estudio

Figura 9 Mapa de ubicación relativa del área de estudio. (Tomado de: Google [a])

3.2. Marco Geológico

El material constitutivo de los sedimentos presentes en el área de estudio del tramo Catia La Mar – Naguayá, proviene del aporte del flanco norte de la Cordillera de la Costa, el cual comprende una secuencia de rocas metamórficas de edades Jurásico-Cretácico que suprayacen discordantemente a una heterogénea asociación de rocas ígneo-metamórficas de edades Paleoceno Inferior - Precámbrico. La proximidad de la Cordillera con el área de estudio y la pendiente de la misma genera un gran aporte de sedimentos por medio de quebradas y ríos hacia el mar mediante flujos intermitentes estacionales. La geología regional de la zona puede observarse en la figura 10.

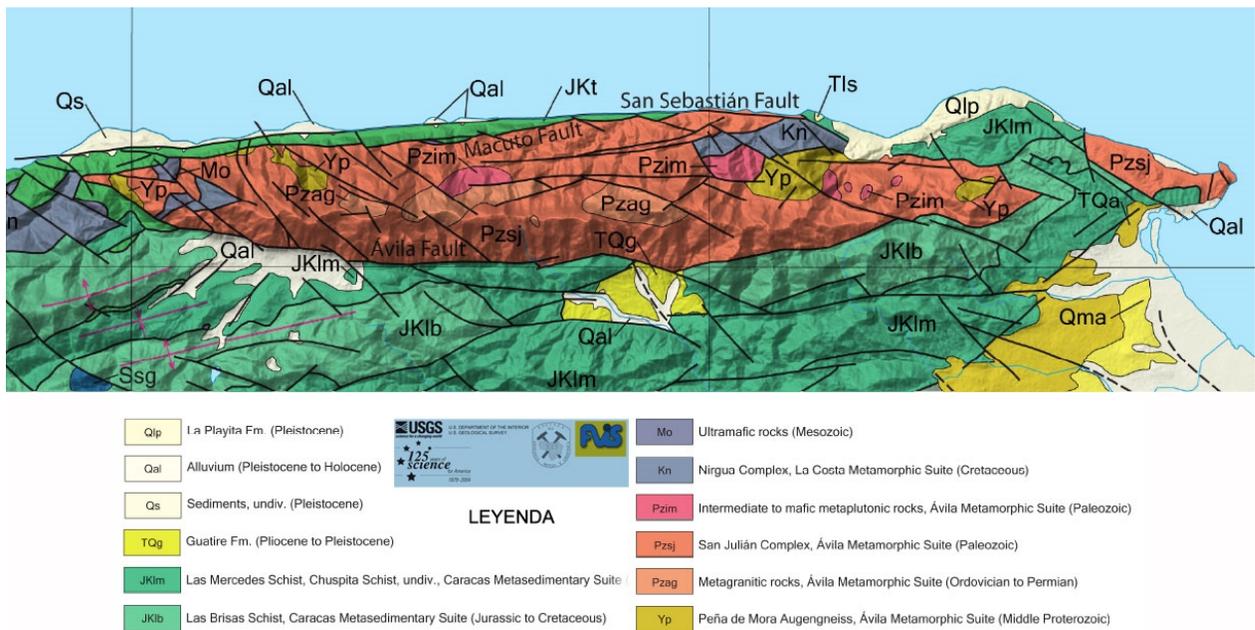


Figura 10 Mapa geológico zona de estudio. (Tomado de: Urbani, 2002)

Urbani (2002) indica que la Cordillera de la Costa se puede dividirse en tres asociaciones:

1. Asociación Metamórfica La Costa (Mesozoico): Incluye Anfibolita de Nirgua, Esquisto de Tacagua, Mármol de Antimano y rocas ultramáficas. Presenta litologías

metaígneas y metasedimentarias, con presencia de elementos ofiolíticos (eclogita, metabasalto, anfibolita, serpentinita, etc.)

2. Asociación Metamórfica Ávila (Paleozoico – Precámbrico) subdividida en Aungengneis de Peña de Mora, Complejo San Julián, Metatonalita de Caruao y Metagranito de Naguayatá, de edad Paleozoico-Precámbrico.

3. Asociación Metasedimentaria Caracas (Mesozoico), con las unidades Esquisto de la Mercedes y de las Brisas (Jurásico - Cretácico) y Gneis de Sebastopol de edad Paleozoico.

3.3. Actividades Comerciales, Agrícolas Y Afines

La economía del estado Vargas, se basa en actividades múltiples y de diversos orígenes, siendo especialmente importantes aquellas relacionadas con el turismo. En este sector se han realizado grandes inversiones, especialmente para la construcción de zonas residenciales, hoteles, posadas, clubes, balnearios, restaurantes y el mantenimiento y restauración de sus playas y el casco histórico. A pesar de ser un estado costero, la actividad pesquera es moderada, debido a un escaso desarrollo de su plataforma continental y a la enorme competencia en el desarrollo de actividades más lucrativas. La extracción aproximada es de 3.300 toneladas de pescado al año, siendo las especies más comerciales, el coro-coro, el pargo y el mero y su centro de distribución más popular está en el puerto de “Mosquero” (Vargas, 2013).

La actividad industrial, ha cobrado importancia sobre todo por el desarrollo de las plantas termoeléctricas de Tocoa y Arrecife, la elaboración de materiales de construcción, productos alimenticios, los importantes depósitos en Catia la Mar para hidrocarburos y el embotellamiento de agua mineral. Sin embargo, una de las actividades más lucrativas y con mayor atractivo para los habitantes del estado, es la que provee la zona aduanera, el Aeropuerto Internacional, el puerto y los centros de transporte terrestre. En algunas parroquias hacia el interior del estado Vargas, específicamente entre Carayaca, El Junko (occidente), Hoyo de la Cumbre en Maiquetía y la costa de Caruao (oriente), se observa el desarrollo de actividades relacionadas con la siembra de frutas, legumbres y hortalizas.

La agricultura y avicultura que se practica en la zona, ha ganado auge en la cría de cerdos, pollos y pavos. Esta actividad es de especial importancia, sobre todo para el consumo interno de la región. (Vargas, 2013).

Con esto culmina la Revisión Bibliográfica de este trabajo de investigación, y en el siguiente capítulo será descrita la metodología a emplear para el desarrollo de los objetivos previstos.

III. MARCO METODOLÓGICO

A continuación, se describe la metodología empleada con el fin de satisfacer los objetivos propuestos en el presente trabajo de investigación.

1. Etapa de Pre-Campo

En la figura 11 pueden apreciarse los pasos que constituyeron la etapa de precampo, desde la preparación de las membranas usadas en el Dispositivo DMS, la selección de los puntos de muestreo, así como el acondicionamiento del material de vidrio.

Preparación de Membrana Semipermeable

- Recorte bolsas plásticas
- Sellado bolsas plásticas

Selección de Punto de Muestreo

- Seguridad del Dispositivo
- Abarcar mayor área geográfica

Acondicionamiento del Material de Vidrio

- Lavado y Secado

Figura 11 Pasos seguidos en la etapa de Precampo

1.1. Preparación de la Membrana Semipermeable

Las Membranas Semipermeables fueron elaboradas a partir de bolsas con cierre tipo clic, constituidas de polietileno de baja densidad (PEBD), a las cuales se les fue removido el cierre (figura 12) y fueron cortadas en sus bordes con el objetivo de obtener la mayor longitud posible (figura 13), una vez extendida completamente la bolsa; fueron cortadas tiras con un ancho de 7 cm (figura 14), cada membrana consistió de 2 de estas tiras unidas mediante un sellador plástico (figura 15) hasta alcanzar las dimensiones establecidas por Huckins *et al.*, 2006 (91,4 cm de largo y un ancho de 2,5 cm) (figura 16), uno de los extremos de la membrana era sellado dejando el otro extremo abierto.



Figura 12 Bolsa de Polietileno de Baja Densidad sin el cierre de tipo clic



Figura 13 Bolsa tipo clic extendida en su máxima longitud.



Figura 14 Tiras de Polietileno de Baja Densidad.



Figura 15 Sellador Plástico

El relleno de la membrana se efectuó el día previo al muestreo, usando como fase secuestrante aceite de soya de una marca comercial, tomando como referencia el trabajo de La Riva (2015), se introdujo el aceite previamente pesado, con una balanza analítica, en la membrana mediante un gotero por el extremo abierto, posteriormente se retiró todo el aire de la membrana de forma manual mediante un rodillo tratando de esparcir el aceite a lo largo de esta y se selló el otro extremo para evitar fugas. Finalmente, las membranas fueron colocadas sobre papel absorbente para comprobar el sellado y evitar así pérdidas de la fase secuestrante.



Figura 16 Membrana Semipermeable

1.2. Selección de Puntos de Muestreo

En esta etapa se realizó el reconocimiento visual de la zona de estudio, con el objeto de escoger sitios idóneos para la toma de muestras, tanto de agua como de sedimento. En el caso de las muestras de agua estas fueron recolectadas haciendo uso de un Dispositivo de Membrana Semipermeable (DMS), la elección de los puntos de muestreo se encontró condicionada por las posibles fuentes de contaminación observados a lo largo de la costa además de la seguridad del equipo, ya que el DMS debía permanecer inmóvil, seguro y ajeno a cualquier intervención externa durante el proceso de muestreo. Fueron escogidos 6 localizaciones, Club Marina Grande (CG), Club Puerto Azul (PA), Club Caraballeda Público (CP), Club Caraballeda Privado (CPr); El Puerto de la Guaira (PLG1, PLG2 y PLG3), la Marina del Club Puerto Viejo (PVi), ya que estas instituciones correspondían a entes tanto públicos como privados en los cuales se pudo entablar conversaciones con los encargados para la solicitud de la permisología y la colocación segura del DMS durante su estadía en el agua, obteniendo un total de 8 muestras, cuyas localizaciones pueden observarse en la figura 17.

Por otro lado, en el caso de las muestras de sedimento, la selección de los puntos estuvo condicionada de igual forma por las posibles fuentes de contaminación y la necesidad de abarcar la mayor área posible de la zona de estudio con el fin de representar mejor el ambiente estudiado; de esta manera fueron recolectadas muestras de sedimentos en las mismas zonas especificadas en la figura 17 y 3 puntos adicionales, dando un total de 9 puntos de muestreo (figura 18), correspondientes a 12 muestras: Club Marina Grande (CG), Club Puerto Azul (PA1, PA2 y PA3), Club Caraballeda Público (CP), Club Golf y Yates Caraballeda (CPr); Camurí Chico (CC), Balneario Macuto (MC), El Puerto de la Guaira (PLG1, PLG2 y PLG3), Playa Verde (PV) y la Marina del Club Puerto Viejo (PVi).

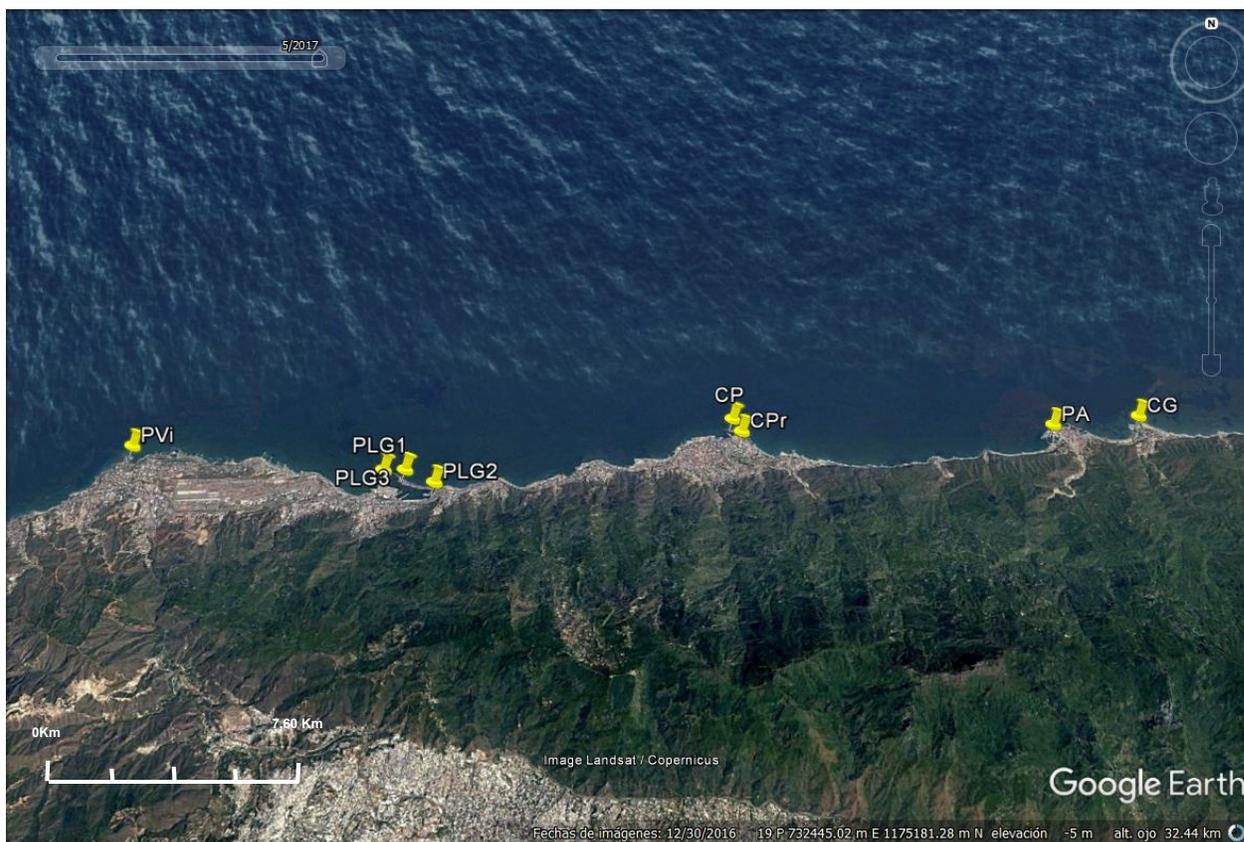


Figura 17 Puntos de Muestreo para las Muestras de Agua. (Tomado de Google. [b])

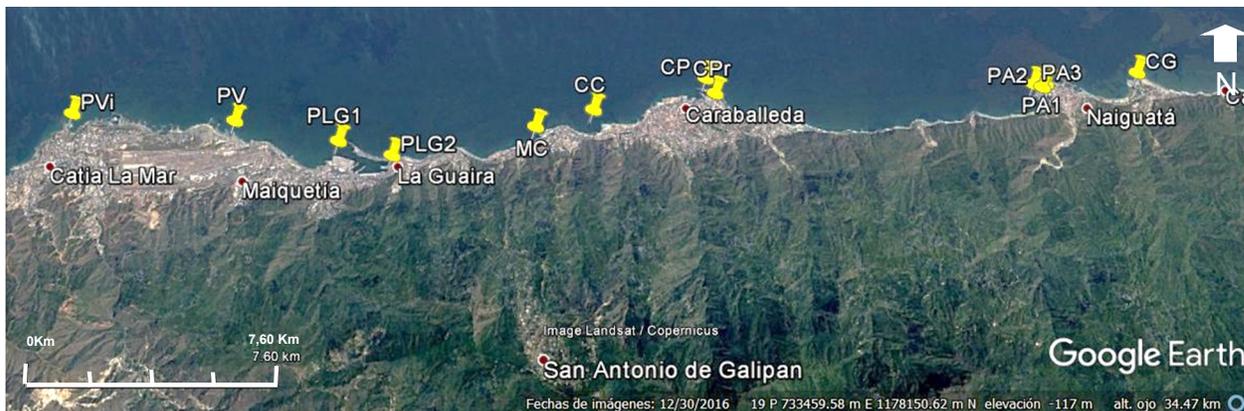


Figura 18 Puntos de Muestreo Muestras de Sedimento. (Tomado de Google. [b])

1.3. Acondicionamiento del Material de Vidrio

El material de vidrio empleado durante la etapa de campo, para la toma de las muestras de sedimento, fue lavado con jabón, abundante agua desionizada y por último fue curado con acetona; el material se dejó a temperatura ambiente para su secado y posterior uso.

Una vez culminada la etapa de precampo, se dio inicio a la etapa de campo en la cual se realizó la toma de muestras de sedimento y de agua.

2. Etapa de Campo

2.1. Muestreo de Agua

En la mañana del día del muestreo se armó el DMS, lo cual consistió en la colocación de 2 membranas dentro del armazón del mismo (figura 19) para luego colocar las cubiertas protectoras, el DMS completamente armado puede observarse en la figura 20. Una vez armado era colocado en una caja envuelto en papel aluminio para evitar su contacto con cualquier contaminante presente en la atmósfera durante su traslado al sitio de muestreo.



Figura 19 Membrana Semipermeable colocada en el DMS.

Una vez en el sitio de muestreo se procedió a sacar el DMS de su envoltorio de aluminio y fue atado a la pesa, cuya función era mantener al dispositivo fijo en una posición durante el muestreo. El dispositivo se colocó en la columna de agua al bajar la pesa (figura 21) mediante una cuerda hasta que tocara el fondo y la cuerda atada al extremo superior del DMS se aseguró en la bita presente en los muelles (figura 22) para así mantener firme el DMS y se sumergió a una altura de entre 1 y 3 m sobre el fondo marino durante todo el proceso de muestreo.

El dispositivo permaneció en el agua durante 8 horas, ya que de acuerdo a estudios previos La Riva, (2015), este es el tiempo óptimo de las membranas para realizar la recolección de contaminantes, una vez transcurrido este tiempo el dispositivo fue retirado del agua, se secó, fue envuelto en papel aluminio para evitar la interacción de la membrana con la atmósfera, así como para evitar la fotodegradación de la muestra y se almacenó en una caja para su traslado al laboratorio.



Figura 20 DMS armado completamente.

En principio el DMS sería colocado a 3 m sobre el fondo marino en cada uno de los sitios de muestreo, con el objeto de mantener al dispositivo alejado de los rayos solares los cuales pudieran interferir con el muestreo del mismo y para alejarlo de los sedimentos de fondo para evitar que estos interaccionen con la membrana en la etapa de muestreo, sin embargo, esto no fue posible ya que en el Club Camurí Grande (CG) la Marina del Club Puerto Viejo (PVi) y el Club Caraballeda Privada (CPr) la columna de agua era inferior a los 3 m de longitud, por lo que se debió acortar la distancia entre el DMS y la pesa mediante nudos en la cuerda, acortando esta distancia al mínimo, es decir,

el DMS estaba atado directamente a la pesa (figura 21) es importante destacar que las zonas escogidas para la colocación del dispositivo en cada punto de muestreo fueron aquellas que poseían baja corriente, esto para evitar la movilización de sedimento que pudieran alterar el equilibrio sedimento-agua. En el caso del Puerto de la Guaira, debido a su extensión geográfica fueron seleccionados 3 puntos para la colocación del DMS, esto para tener una mejor representación del ambiente de estudio.



Figura 21 DMS junto a su pesa



Figura 22 Bitas presentes en los muelles.

2.2. Muestreo de Sedimento de Fondo

Las muestras de sedimentos fueron recolectadas haciendo uso de una draga tipo Petersen (Figura 7). En los sitios donde fue colocado el DMS la muestra de sedimento fue tomada justo antes de colocar el dispositivo, lanzando la draga hacia el lecho marino recolectando así los sedimentos superficiales, correspondientes a los primeros 5 centímetros de la columna de sedimento, posteriormente era subida y una vez en la superficie se dejaba escurrir el agua (figura 23) y el sedimento fue almacenado en los envases de vidrio previamente preparados (figura 24), una vez en los envases, estos eran tapados y colocados en una caja cerrada en donde la luz solar no pudiera tener contacto con ellos para evitar la proliferación de bacterias, las muestras fueron refrigeradas hasta su análisis para conservar las mismas.



Figura 23 Escurrimiento de agua en las muestras de sedimento.



Figura 24 Almacenaje de sedimento en envases de vidrio.

3. Etapa de Laboratorio

La figura 25 presenta un esquema experimental de la metodología empleada en el laboratorio una vez recolectadas las muestras de agua y sedimento, tanto para la extracción de las fracciones orgánicas para ambos tipos de muestras como para la determinación del porcentaje de cenizas y humedad.

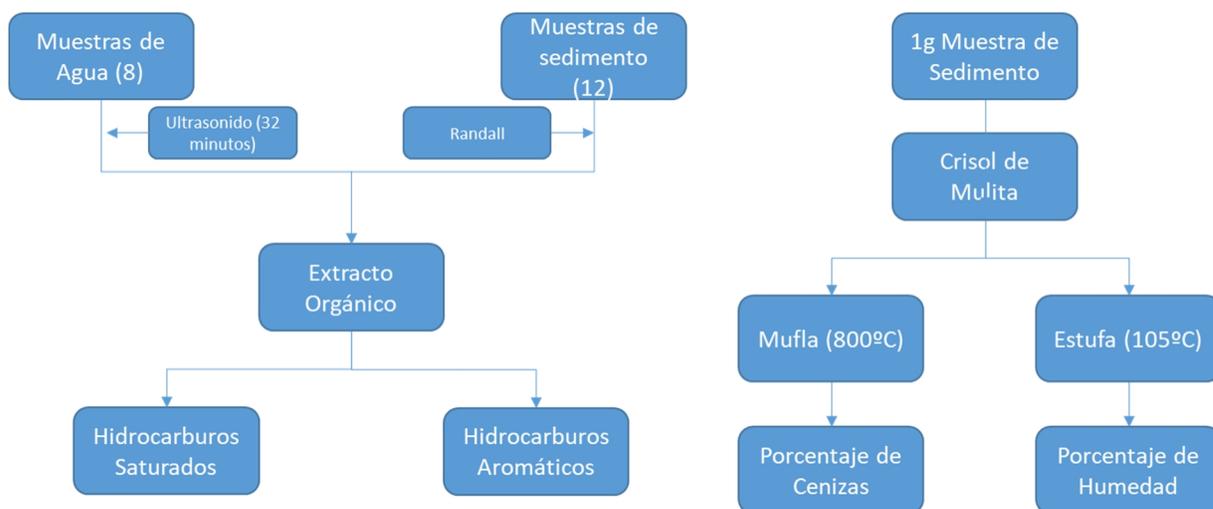


Figura 25 Modelo esquemático de la metodología empleada

3.1. Extracción de la fracción orgánica de las muestras de agua

Una vez en el laboratorio, las membranas fueron retiradas del DMS y se lavaron con agua desionizada para remover cualquier material adherido, tal como sedimentos o algas, posterior a esto fueron secadas suavemente colocándolas sobre un papel absorbente. Luego, cada membrana fue introducida en un recipiente de vidrio con 100mL de n-hexano, el recipiente fue tapado con papel de aluminio para ser sometido a un baño de ultrasonido, empleando el equipo de Ultrasonido Transsonic TP 690 (figura 26), por un tiempo de 32 minutos, tiempo en el cual se obtiene la mayor extracción de los analitos, tomando como referencia el trabajo realizado por Bustamante *et al.*, en el año 2013; la temperatura para la extracción de la fracción orgánica osciló entre la temperatura ambiente y un máximo de 34°C, siendo este aumento de temperatura provocado por el

funcionamiento del dispositivo, lo cual generaba que el agua presente en el equipo de ultrasonido se calentara bajo uso constante. obligando a monitorear la temperatura del agua a fin de evitar pérdidas de los hidrocarburos volátiles. Cumplido el tiempo, el extracto fue agregado en un vaso de precipitado junto a una pequeña cantidad de sulfato de sodio anhidro para eliminar cualquier resto de agua que pudiera contener. Posteriormente, el extracto se decantó a un balón aforado para ser llevado a un rotavapor Modelo 803/804, marca Fisatom LTDA con el objeto de reducir el volumen de solvente, luego se procedió a trasvasar a viales previamente pesados con el objeto de obtener la masa del extracto orgánico, la separación de esta fracción se explica más adelante en el apartado 3.6.

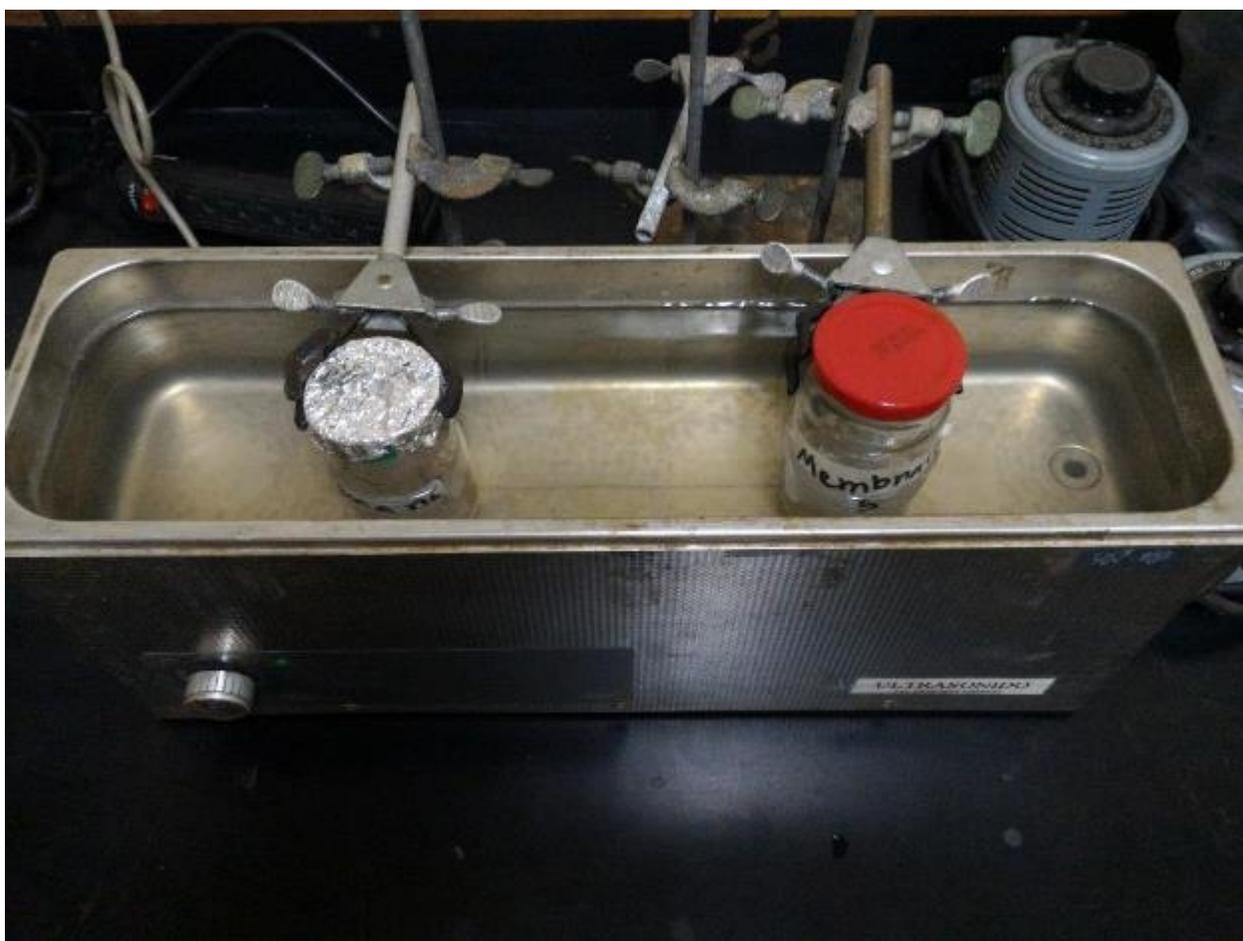


Figura 26 Baño de ultrasonido para las membranas semipermeable

3.2. Análisis Visuales de las Muestras de Sedimento

Una vez en el laboratorio las muestras de sedimento fueron retiradas de los envases de vidrio y colocadas en la campana a temperatura ambiente para su secado, alejadas de la luz solar para evitar la proliferación de bacterias. Una vez secada cada una de las muestras, se realizó un tamizado a las mismas, empleado un tamiz de 120 mallas equivalente a 3Φ marca Laboratory Test Sieve, ASTM-E11, separando el sedimento en 2 fracciones, una cuya granulometría era inferior a arena muy fina y otra con una granulometría mayor esta fracción, luego se procedió a su homogeneización mediante la técnica de cuarteo. Previo a la separación de las distintas fracciones, las muestras fueron pesadas con el objeto de poseer la masa inicial, para posteriormente realizar el pesado de las fracciones obtenidos con la separación física, para realizar un estudio semi-cuantitativo, obteniendo las proporciones de cada una de las fracciones por cada muestra.

3.3. Análisis inmediatos

3.3.1. Porcentaje de Cenizas

El procedimiento se realizó siguiendo la metodología D3174-12 de la ATSM, una vez homogeneizadas las muestras, se pesó 1g de cada una y se colocaron en un crisol de mulita con su tapa, posteriormente se colocaron en una mufla (figura 28) y se utilizó una rampa de calentamiento de 200°C/h, hasta alcanzar una temperatura de 800°C, momento en el cual se procedió a esperar una hora para retirar los crisoles, los mismos fueron pesados y colocados de nuevo en la mufla, repitiendo el procedimiento hasta alcanzar un peso constante, este procedimiento se realizó por triplicado para cada muestra de sedimento.

3.3.2. Porcentaje de Humedad

El procedimiento se realizó siguiendo la metodología D3173-11 de la ATSM, la cual indica que se debe pesar 1g de cada una de las muestras para ser colocados en crisoles de mulita previamente calentados a 100°C, los crisoles fueron colocados nuevamente en la estufa (figura 29) a 105 °C durante 1h, una vez culminado el tiempo los crisoles fueron retirados y pesados, para ser colocados en la estufa de nuevo y pesados luego de haber transcurrido 15 minutos, proceso que se repitió hasta obtener un peso constante. Este procedimiento fue realizado por triplicado para todas las muestras de sedimento.

3.4. Extracción de la fracción orgánica de las muestras de sedimento.

Para la extracción se usaron modificaciones de las metodologías 3500B y 3540C recomendadas por la EPA U.S.A, realizando una modificación del método de extracción soxhlet por el sistema automatizado Randall modelo SER 148 – VELP SCIENTIFICA, el cual funciona bajo el sistema Randall (Figura 27), que consta de tres etapas:

- ❖ **Extracción:** en esta fase la muestra entra en contacto directo con el solvente en ebullición a través de la inmersión, con la finalidad de que la rápida solubilización en caliente reduzca notablemente los tiempos de extracción, a diferencia de otras formas de extracción.
- ❖ **Lavado:** la muestra entra en contacto con el solvente frío.
- ❖ **Recuperación:** gran parte del solvente utilizado es recuperado en esta fase.

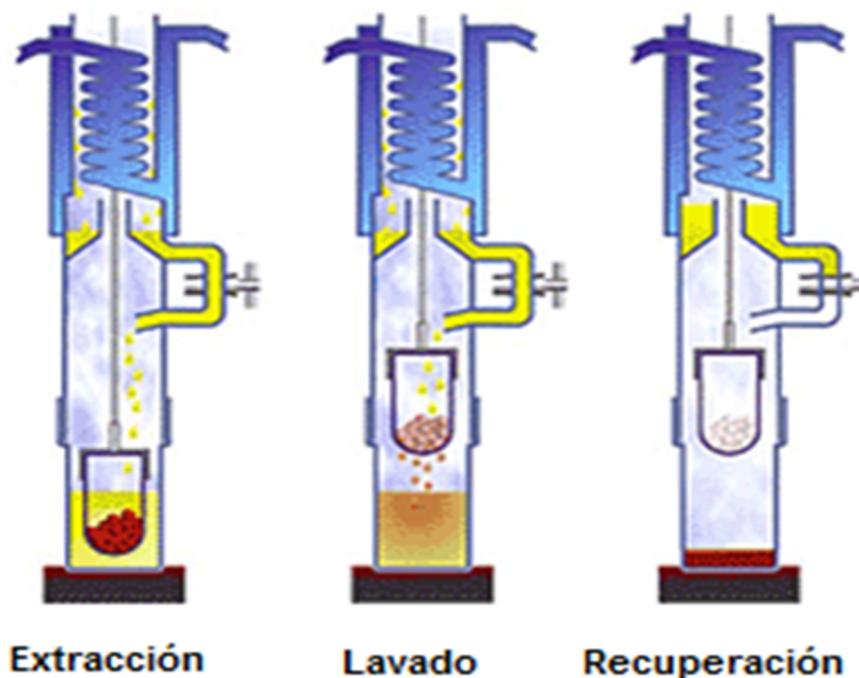


Figura 27 Representación ilustrada del método Randall tomada de Velp Scientifica, (2005).

Se procedió a pesar 10 gr de cada una de las fracciones de sedimento fino de cada muestra, para añadirlo en un dedal de celulosa junto a 10 gr de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), 5 gr en la parte inferior y 5 gr en la parte superior, cubriendo el dedal con algodón para evitar pérdida de material con el paso del solvente. Posterior a esto, los mismos fueron colocados dentro del equipo Randall con sus respectivos adaptadores, vertiéndose 50 mL de una mezcla de diclorometano/n-hexano en relación 1:1 en los vasos de extracción, y llevados a la plancha de calentamiento del equipo a una temperatura de 35 °C. En el momento en que el solvente comenzó a ebulir, se dió inicio a la fase de inmersión por un periodo de una hora. Posteriormente, se comenzó la fase de lavado por un período de 40 minutos. Por último, se efectuó la fase de recuperación por 5 minutos (figura 28). Este proceso fue realizado por duplicado para cada muestra de sedimento. Una vez culminado el proceso de extracción se dejó enfriar el extracto para poder retirarlo del equipo y se transfirió a un balón dejando evaporar el solvente para luego trasvasarlo a un vial previamente pesado pudiendo obtener por diferencia la masa del extracto orgánico.



(A)

(B)

Figura 28 Proceso de extracción con Randall. (A) Fase de inmersión (B) Fase de Lavado

3.5. Separación de la fracción orgánica.

La separación del extracto orgánico obtenido a partir de las muestras de agua y de sedimento se realizó bajo una modificación de la metodología 3630C propuesta por la EPA U.S.A, modificando el volumen empleado de los solventes de extracción y el relleno de la columna, para obtener una separación mas efectiva de la fracción de hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos. Las columnas usadas poseían una longitud de 12 cm y 1 cm de diámetro interno. Previo al empacado de la columna, la misma fue curada con n-hexano, lo que permitió verificar la ausencia de fugas. La columna fue empacada siguiendo el siguiente orden: en la parte inferior se colocó una pequeña cantidad de lana de vidrio de 0,5 cm aproximadamente para evitar el paso de la suspensión por la llave, seguido de una capa de sulfato de sodio anhidro de 1 cm de grosor previamente activado por 4 horas a 400 °C la cual impediría el paso de moléculas de agua a las fracciones separadas. Posteriormente, fueron añadidos 5 cm de suspensión de gel de sílice contenida en n-hexano, la cual fue previamente activada a 170 °C por 24 horas y posteriormente desactivada en caliente al 7,5% p/p H₂O, luego de esta capa se añadieron 2,5 cm de suspensión de alúmina previamente activada a 400 °C por 4 horas y desactivada en caliente al 1% H₂O (Katya Reategui, Noviembre 2016), finalmente otra

capa de sulfato de sodio anhidro de 1 cm de grosor culminando con una capa de cobre metálico a fin de eliminar el azufre elemental (figura 29).

Para la siembra de la muestra se preparó una pasta con una pequeña cantidad de sílice con la finalidad de concentrar la muestra al momento de colocarla en la columna, para la separación de la fracción de saturados se empleó 30 mL de n-hexano mientras que para la fracción de aromáticos se usó un volumen de 10 mL de una mezcla n-hexano/Diclorometano en relación 1:1, y se dió seguimiento al proceso de elusión mediante una lámpara UV. Una vez obtenidas las 2 fracciones en sus respectivos balones estos se dejaron evaporar, para luego trasvasar las fracciones a viales previamente pesados y obtener la masa correspondiente tanto a la fracción de hidrocarburos saturados como de hidrocarburos aromáticos.

Es importante destacar que Estudiar la fracción de saturados en el caso de estas muestras es imposible, en la metodología empleada se usa aceite de soya como fase secuestrante de las membranas semipermeables lo cual aporta saturados al análisis que no corresponden con los presentes en el ambiente estudiado, generando falsos resultados, por lo cual no tiene sentido realizar el estudio de esa fracción

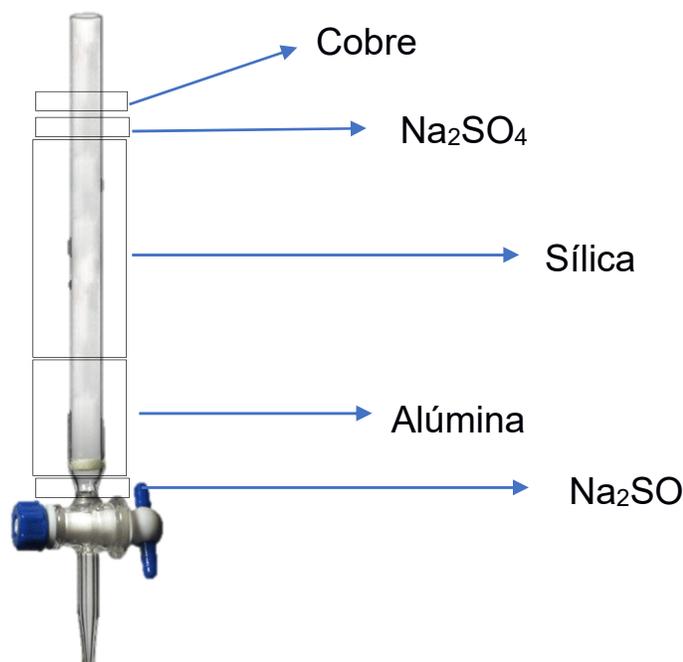


Figura 29 Esquema del relleno de la columna cromatográfica

4. Etapa de Post-Laboratorio

Una vez obtenidos todos los resultados a partir del análisis en laboratorio a los diferentes tipos de muestra, se procedió a realizar el tratamiento estadístico de los mismos.

4.1. Tratamiento estadístico de los datos

En el caso de las muestras de sedimentos, la determinación de análisis inmediatos consistió en el cálculo del porcentaje de humedad y ceniza, los cuales fueron realizados por triplicado pudiendo calcular así, su media (anexo 1.1), la cual representa una medida de la tendencia central de una población de datos y para determinar el grado de dispersión de los datos se utilizó la desviación estándar (anexo 1.2), y el coeficiente de variación (anexo 1.3), mismos parámetros calculados para los datos obtenidos de la extracción por duplicado de los Hidrocarburos extraíbles en cada una de las muestras de sedimento.

En el caso de las muestras de agua solo fue posible aplicar estadística no paramétrica una sola muestra de cada punto de muestreo, a excepción del Puerto de la Guaira en la cual se obtuvieron 3 muestras por lo cual se puede aplicar estadística no paramétrica además de ofrecer un rango de concentración para esta zona.

Una vez culminado el capítulo referente a la metodología empleada en este trabajo de investigación, se da inicio a la presentación de los resultados obtenidos, así como su discusión.

IV. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se realizará la presentación de los resultados obtenidos de los análisis inmediatos de las muestras de sedimento, así como los adquiridos en la extracción de la fracción de hidrocarburos extraíbles; de igual forma serán presentados los valores alcanzados en la extracción de la fracción aromática de las muestras de agua obtenidas mediante el Dispositivo de Membrana Semipermeable, al mismo tiempo que se realizó una discusión explicando los resultados obtenidos.

1. Análisis inmediatos de las muestras de sedimentos

Los análisis inmediatos fueron realizados con el objetivo de poseer mayor información acerca de las muestras de sedimento, en cuanto a su porcentaje de humedad y ceniza, parámetros que permitieron una mejor interpretación de los valores obtenidos en la extracción de los hidrocarburos extraíbles.

1.1. Porcentaje de Cenizas

Las coordenadas geográficas de todos los puntos de muestreo pueden ser observadas en la tabla 7. El porcentaje de ceniza es un parámetro que permite inferir la proporción de material orgánico presente en la muestra y que es volatilizado a temperaturas cercanas a los 800 °C. En la Tabla 8 se presenta el porcentaje de ceniza calculado en el laboratorio para las muestras de sedimento en base seca, apreciándose un valor mínimo de $88,9 \pm 0,5\%$ correspondiente a la muestra de Caraballeda Privada y un valor máximo de $98,0 \pm 0,2\%$ correspondiente a la muestra de Camurí Grande, de igual forma se observan los valores del coeficiente de variación, los mismos se mantuvieron por debajo del 5%, al respecto Serra y Aranceta (2006), mencionaron que una técnica analítica, tiene alta precisión, cuando su coeficiente de variación es inferior al 5%, demostrando así que los valores obtenidos mediante la metodología empleada tienen una excelente precisión siendo así reproducibles. En el caso de las muestras de

Puerto Azul se obtuvo un rango de 95,0 – 96,4 % al tener 3 muestras en este punto; mientras que, para el Puerto de la Guaira, el cual posee un rango de 90,2 y 91,4 % de Ceniza, debe señalarse que en la fracción de limo y arcilla puede existir la presencia de moléculas de agua intersticial las cuales van a ser liberadas al alcanzar temperaturas elevadas, las cuales añaden un error en el valor determinado del porcentaje de cenizas, sin embargo este error es insignificante en comparación con el valor neto. En el anexo 3.1 se encuentran los valores completos a partir de los cuales se calcularon los datos reflejados en la tabla 8.

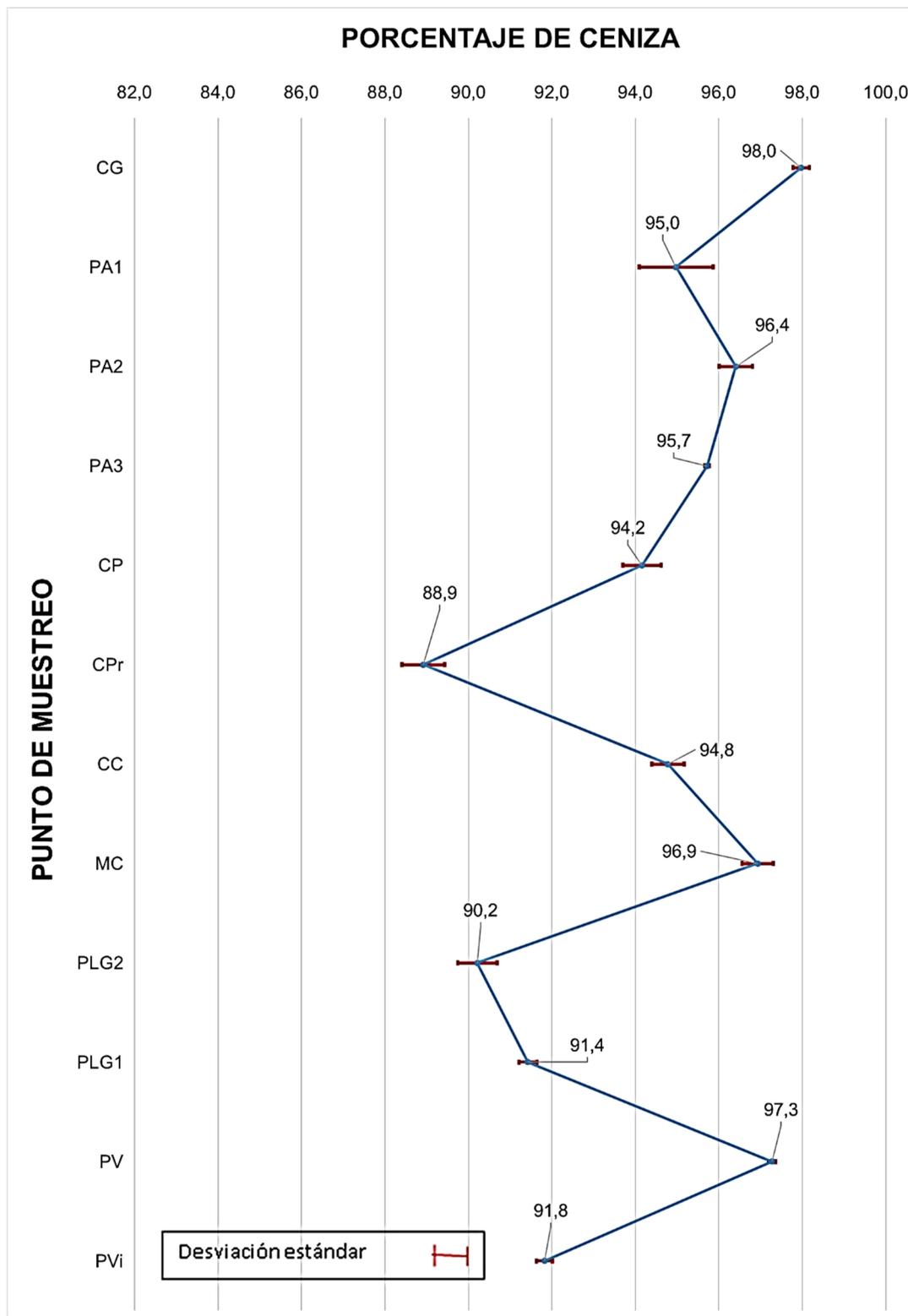
Tabla 7 Coordenadas Geográficas de los puntos de muestreo para sedimento.

| Coordenadas (WGS84) | | Punto de Muestreo |
|---------------------|---------|--------------------------------|
| E | 749587 | CAMURI GRANDE (CG) |
| N | 1175290 | |
| E | 746617 | PUERTO AZUL 1 (PA1) |
| N | 1174916 | |
| E | 746503 | PUERTO AZUL 2 (PA2) |
| N | 1174808 | |
| E | 746228 | PUERTO AZUL 3 (PA3) |
| N | 1174901 | |
| E | 735735 | CARABALLEDA PUBLICA (CP) |
| N | 1175004 | |
| E | 736029 | CLUB CARABALLEDA PRIVADA (CPr) |
| N | 1174523 | |
| E | 732149 | CAMURI CHICO (CC) |
| N | 1173974 | |
| E | 730324 | MACUTO (MC) |
| N | 1173427 | |
| E | 725830 | PUERTO DE LA GUAIRA 2 (PLG2) |
| N | 1172491 | |
| E | 724099 | PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1) |
| N | 1172934 | |
| E | 720736 | PLAYA VERDE (PV) |
| N | 1173541 | |
| E | 715562 | PUERTO VIEJO (Pvi) |
| N | 1173733 | |

Tabla 8: Parámetros estadísticos para el porcentaje de ceniza.

| Punto de Muestreo | Media % de ceniza | % Coeficiente de variación | Media Muestral |
|------------------------------|-------------------|----------------------------|----------------|
| CAMURI GRANDE (CG) | 98,0 ± 0,2 | 0,1 | |
| PUERTO AZUL 1 (PA1) | 95,0 ± 0,9 | 0,9 | |
| PUERTO AZUL 2 (PA2) | 96,4 ± 0,4 | 0,4 | 95,0 - 96,4 |
| PUERTO AZUL 3 (PA3) | 95,7 ± 0,1 | 0,05 | |
| CARABALLEDA PUBLICA (CP) | 94,2 ± 0,5 | 0,5 | |
| CARABALLEDA PRIVADA (CPr) | 88,9 ± 0,5 | 0,6 | |
| CAMURI CHICO (CC) | 94,8 ± 0,4 | 0,4 | |
| MACUTO (MC) | 96,9 ± 0,4 | 0,4 | |
| PUERTO DE LA GUAIRA 2 (PLG2) | 90,2 ± 0,5 | 0,5 | 90,2 - 91,4 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1) | 91,4 ± 0,2 | 0,2 | |
| PLAYA VERDE (PV) | 97,3 ± 0,1 | 0,09 | |
| PUERTO VIEJO (Pvi) | 91,8 ± 0,2 | 0,2 | |

En la figura 30 puede observarse que el porcentaje de cenizas para la mayoría de las muestras se mantiene en un rango que oscila entre 94-98%, sin embargo, cuatro zonas están fuera del mismo; siendo los valores más bajos de toda la serie, correspondientes a las muestras del Club Caraballeda Privado, el Club Puerto Viejo y las muestras del Puerto de la Guaira 1 y 2. Al ser estos valores los más bajos se puede inferir que estas muestras poseen posiblemente una mayor proporción de material orgánico de todas las muestras estudiadas. Una mayor proporción de material orgánico puede asociarse con un mayor contenido de hidrocarburos provenientes de petróleo y sus derivados, presentes en estos sedimentos.



CAMURI GRANDE (CG), PUERTO AZUL 1 (PA1), PUERTO AZUL 2 (PA2), PUERTO AZUL 3 (PA3), CARABALLEDA PUBLICA (CP), CARABALLEDA PRIVADA (CPr), CAMURI CHICO (CC), MACUTO (MC), PUERTO DE LA GUAIRA 2 (PLG2), PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1), PLAYA VERDE (PV), PUERTO VIEJO (PVi).

Figura 30 Porcentaje de Ceniza en muestras de sedimento

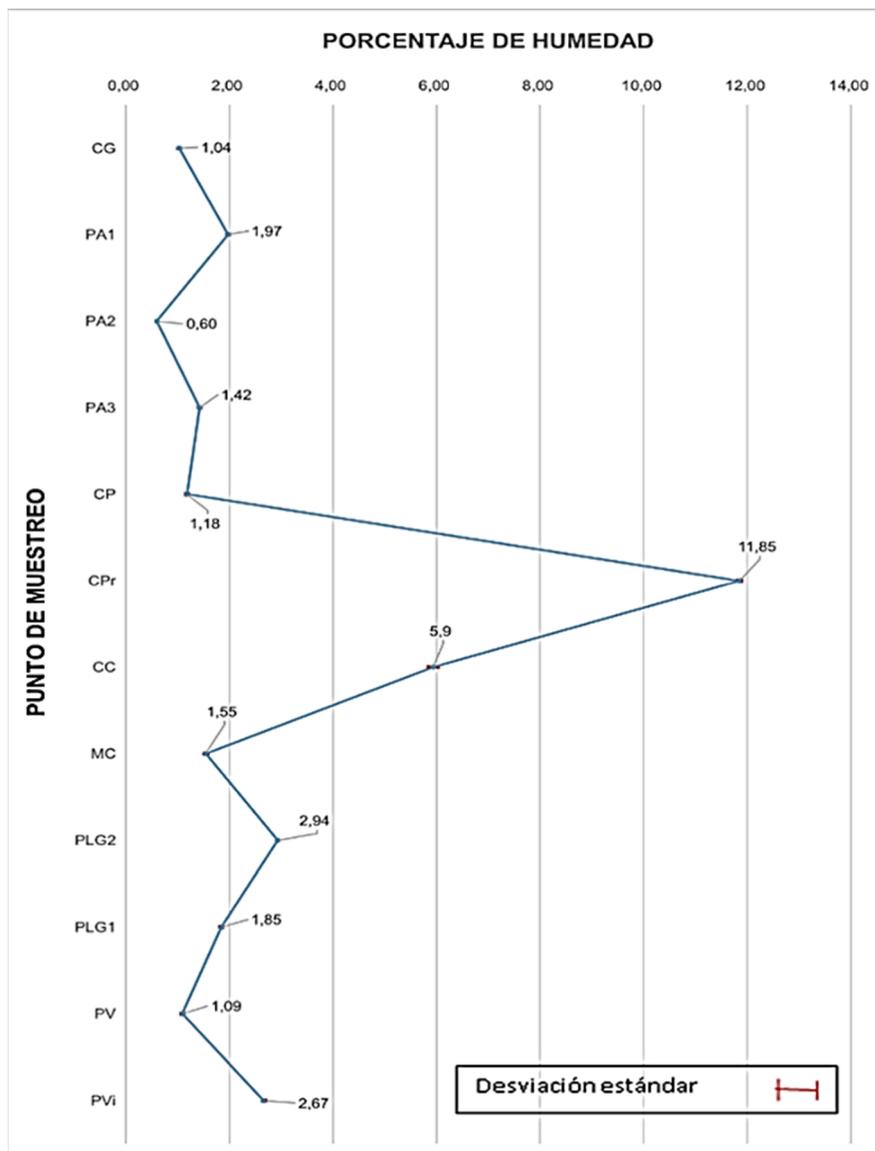
1.2. Porcentaje de Humedad

El Porcentaje de Humedad como su nombre lo indica es un parámetro que estima el porcentaje de agua adsorbida en la muestra y que es perdida cuando la muestra es sometida a una temperatura de 105 °C. En la Tabla 9 puede observarse los porcentajes de humedad de las muestras estudiadas, cuyo valor mínimo es de $0,60 \pm 0,01\%$ correspondiente a la muestra de Puerto Azul 2 y valor máximo de $11,85 \pm 0,04\%$ en la muestra del Club Caraballeda Privada. En el caso de los parámetros estadísticos, el coeficiente de varianza se mantuvo debajo del 5% en todas las muestras, lo que representa una excelente precisión de acuerdo a Serra y Aranceta (2006). Para el Puerto de la Guaira y Puerto Azul al poseer más de 1 muestra de esta localización se realizó el cálculo de la media muestral, dando como rangos para el Puerto de la Guaira y Puerto Azul $1,85 - 2,94 \%$ y $0,60 - 1,97 \%$ respectivamente, siendo estos valores concordantes con la tendencia general. En el anexo 3.2 puede visualizarse la serie de datos completa, a partir de la cual se obtuvieron los datos reflejados en la tabla 9.

Tabla 9 Parámetros estadísticos porcentaje de humedad.

| Muestra | % de Humedad | % Coeficiente de variación | Media Muestral |
|------------------------------|------------------|----------------------------|----------------|
| CAMURI GRANDE (CG) | 1,04 \pm 0,03 | 2,90 | |
| PUERTO AZUL 1 (PA1) | 1,97 \pm 0,03 | 1,52 | |
| PUERTO AZUL 2 (PA2) | 0,60 \pm 0,01 | 1,66 | 0,60 – 1,97 |
| PUERTO AZUL 3 (PA3) | 1,42 \pm 0,03 | 2,11 | |
| CARABALLEDA PUBLICA (CP) | 1,18 \pm 0,03 | 2,53 | |
| CARABALLEDA PRIVADA (CPr) | 11,85 \pm 0,04 | 0,34 | |
| CAMURI CHICO (CC) | 5,9 \pm 0,1 | 1,68 | |
| MACUTO (MC) | 1,55 \pm 0,04 | 2,58 | |
| PUERTO DE LA GUAIRA 2 (PLG2) | 2,94 \pm 0,02 | 0,68 | 1,85 – 2,94 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1) | 1,85 \pm 0,03 | 1,62 | |
| PLAYA VERDE (PV) | 1,09 \pm 0,03 | 2,74 | |
| PUERTO VIEJO (Pvi) | 2,67 \pm 0,03 | 1,12 | |

En la figura 31, se visualiza una tendencia general, en la que los valores del porcentaje de humedad se mantienen en un rango que va desde 0 hasta 2%, encontrándose 2 valores fuera de la tendencia general, correspondientes al Club Caraballeda Privado y el Club Camurí Chico, esto puede deberse a un ineficaz secado en ambas muestras en comparación con el resto, para el secado de las muestras, estas se esparcían dentro de envases y se dejaban secar dentro de la campana para que estuvieran alejadas de la luz solar, otra posible explicación para esta variación es la presencia de volátiles en el sedimento y que se pierden al alcanzar las temperaturas de la metodología empleada.



CAMURI GRANDE (CG), PUERTO AZUL 1 (PA1), PUERTO AZUL 2 (PA2), PUERTO AZUL 3 (PA3), CARABALLEDA PUBLICA (CP), CARABALLEDA PRIVADA (CPr), CAMURI CHICO (CC), MACUTO (MC), PUERTO DE LA GUAIRA 2 (PLG2), PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1), PLAYA VERDE (PV), PUERTO VIEJO (PVi).

Figura 31 Porcentaje de Humedad en muestras de sedimento

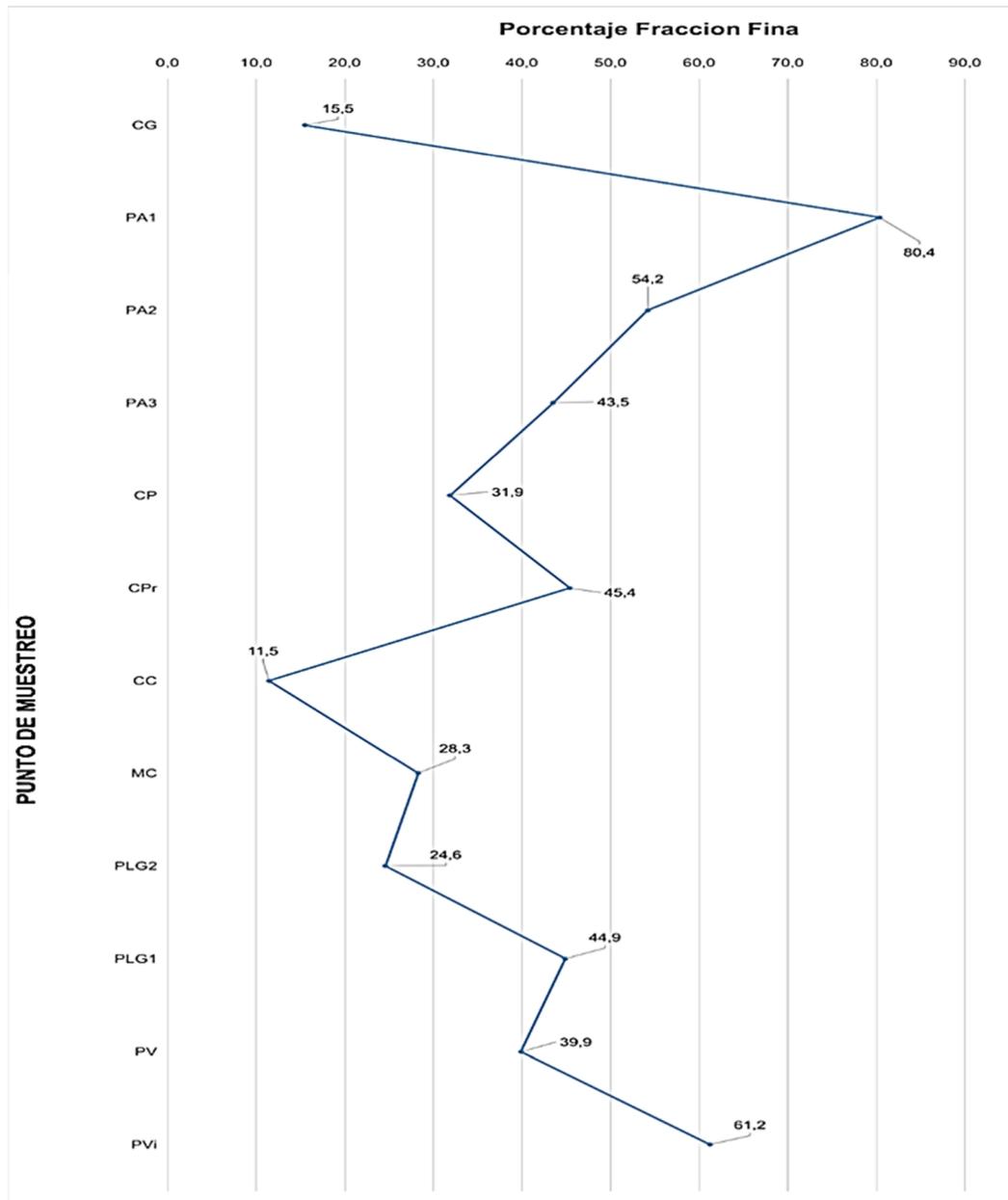
1.3. Fracciones granulométricas del sedimento

En el caso de las fracciones de sedimentos, en la tabla 10 se observan los datos obtenidos al pasar cada una de las muestras de sedimento por un tamiz de 120 mallas (3Φ) separando así, los sedimentos con una granulometría de arena muy fina, limos y arcillas de aquellos con una granulometría mayor. En la figura 32 se visualiza la distribución de la fracción fina en todas las muestras estudiadas, siendo el porcentaje de fracción gruesa el complementario, los mayores valores de fracción fina lo poseen Puerto Azul 1 y Puerto Viejo $80,4 \pm 0,1$ % y $54,2 \pm 0,1$ % respectivamente, el alto valor reflejado en Puerto Azul 1 posiblemente se debe a que la muestra fue tomada en la zona interna del club, la cual es una zona restringida y de baja energía en la cual se depositaran predominantemente sedimentos de granulometría fina. Por el contrario, en el caso de Camurí Chico, siendo esta la muestra que posee una mayor fracción gruesa, la muestra fue tomada en la zona del balneario el cual posee una gran cantidad de material de relleno (clastos de gran tamaño) usado para la formación de la playa, por lo que se explica esta alta proporción de material de granulometría mayor.

Tabla 10 Fracciones granulométricas muestras de sedimento.

| Punto de Muestreo | Masa inicial ($\pm 0,1$ g) | Fracción < 3Φ ($\pm 0,1$ g) | fracción > 3Φ ($\pm 0,1$ g) | % fracción < 3Φ | % fracción > 3Φ |
|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|
| CAMURI GRANDE (CG) | 824,9 | 127,9 | 697,0 | 15,5 | 84,5 |
| PUERTO AZUL 1 (PA1) | 672,0 | 540,1 | 132,0 | 80,4 | 19,6 |
| PUERTO AZUL 2 (PA2) | 458,4 | 248,4 | 210,0 | 54,2 | 45,8 |
| PUERTO AZUL 3 (PA3) | 385,9 | 167,9 | 215,0 | 43,5 | 55,7 |
| CARABALLEDA PUBLICA (CP) | 1445,5 | 461,1 | 984,4 | 31,9 | 68,1 |
| CLUB CARABALLEDA PRIVADA (CPr) | 293,5 | 133,2 | 160,3 | 45,4 | 54,6 |
| CAMURI CHICO (CC) | 813,6 | 93,3 | 720,3 | 11,5 | 88,5 |
| MACUTO (MC) | 663,9 | 187,8 | 476,1 | 28,3 | 71,7 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 2 (PLG2) | 644,0 | 158,4 | 485,6 | 24,6 | 75,4 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1) | 384,6 | 172,6 | 212,0 | 44,9 | 55,1 |
| PLAYA VERDE (PV) | 465,9 | 185,9 | 280,0 | 39,9 | 60,1 |
| PUERTO VIEJO (PVi) | 664,9 | 407,2 | 257,7 | 61,2 | 38,8 |

El club Camurí Grande posee un bajo porcentaje de fracción fina, aun siendo un club que posee una distribución estructural similar a la de Puerto Azul, esto pueden deberse a que el club Camurí Grande posee una fuente directa de sedimentos, el Río Miguelena, que se encuentra justo antes de la entrada a su puerto y trae consigo un volumen considerable de sedimentos, los cuales en épocas de lluvia aumentan su tamaño al incrementarse la energía del río, sedimentos que van a terminar dentro del club, reflejándose esta característica en el valor observado.



CAMURI GRANDE (CG), PUERTO AZUL 1 (PA1), PUERTO AZUL 2 (PA2), PUERTO AZUL 3 (PA3), CARABALLEDA PUBLICA (CP), CARABALLEDA PRIVADA (CPr), CAMURI CHICO (CC), MACUTO (MC), PUERTO DE LA GUAIRA 2 (PLG2), PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1), PLAYA VERDE (PV), PUERTO VIEJO (PVi).

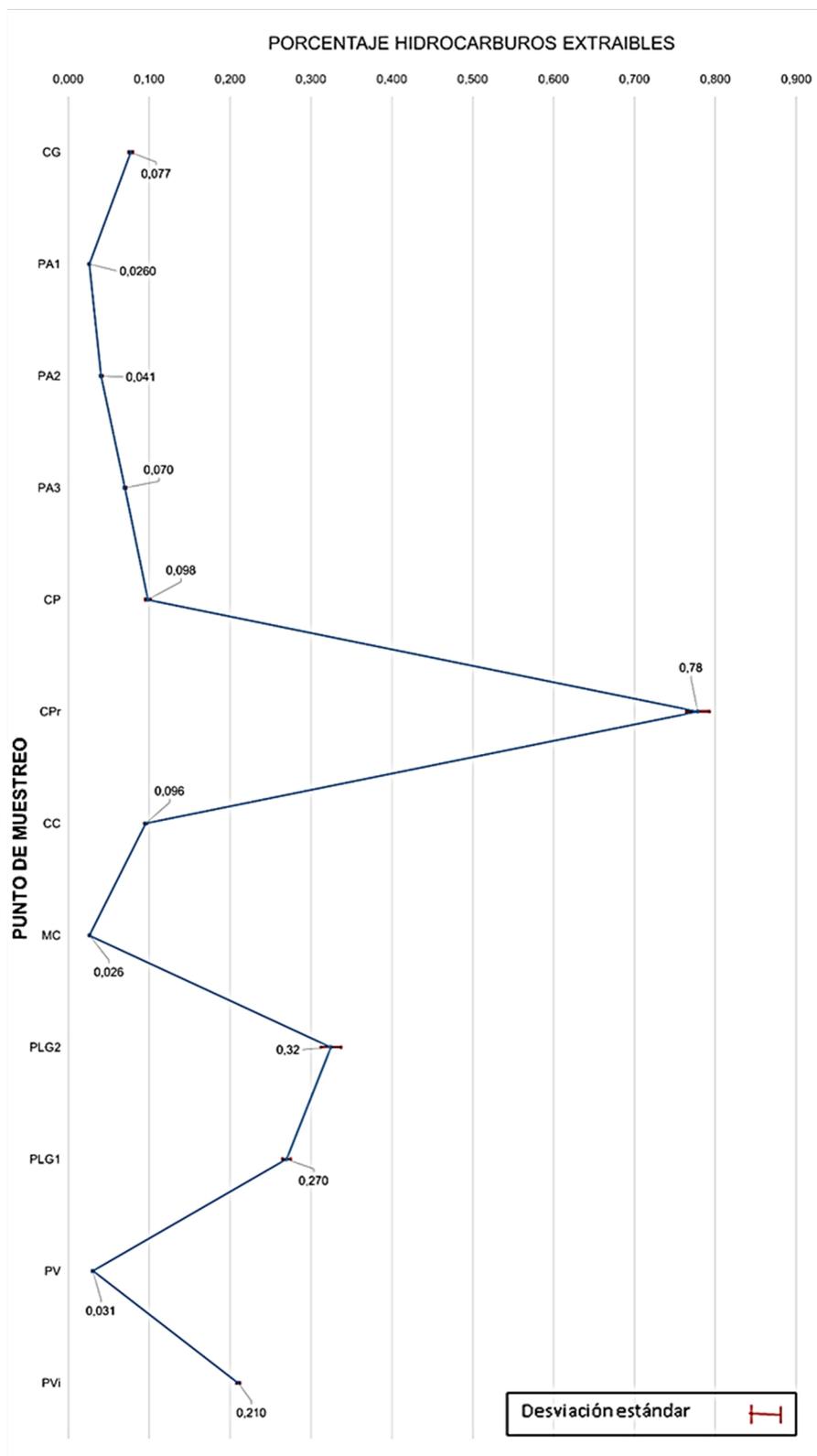
Figura 32 Fraccion fina del sedimento, $< 3\Phi$

2. Hidrocarburos extraíbles (HE) en la fracción fina de sedimentos.

Las proporciones de Hidrocarburos extraíbles (tabla 11) presentes en las muestras de sedimentos finos analizadas pueden ser visualizadas en la figura 33, en la cual los puntos de muestreo se encuentran ordenados de Oeste a Este en el eje de las abscisas. En la gráfica se logra observar una tendencia general en la cual los valores se limitan a un rango entre 0 y 0,2%, a excepción de 4 valores, pertenecientes al Club Caraballeda Privado, Club Puerto Viejo y al Puerto de la Guaira 1 y 2; estos valores representan los más altos de toda la serie. En el caso del Club Puerto Azul y el Puerto de La Guaira se pudo calcular la media muestral al tener varias muestras en cada localización obteniendo como rangos 0,0260 – 0,070 % y 0,270 – 0,32 % respectivamente. El blanco realizado siguiendo el mismo procedimiento usado para el resto de las muestras arrojó una masa de HE de $0,00126 \pm 0,00001$ g, los parámetros estadísticos que sustentan los valores presentados en la gráfica 33 se encuentran en el anexo 4-2 teniendo que los valores de coeficiente de variación son inferiores al 5% reflejando una excelente precisión (Serra y Aranceta, 2006).

Tabla 11 Porcentaje de Hidrocarburos extraíbles en la sección de granulometría fina

| Punto de Muestreo | Media % Hidrocarburos Extraíbles | % Coeficiente de Variación | Media Muestral |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------|
| CAMURI GRANDE (CG) | 0,077 ± 0,002 | 3,050 | |
| PUERTO AZUL 1 (PA1) | 0,0260 ± 0,0009 | 3,5036 | |
| PUERTO AZUL 2 (PA2) | 0,041 ± 0,002 | 4,127 | 0,026 - 0,07 |
| PUERTO AZUL 3 (PA3) | 0,070 ± 0,002 | 2,271 | |
| CARABALLEDA PUBLICA (CP) | 0,098 ± 0,003 | 3,551 | |
| CLUB CARABALLEDA PRIVADA (CPr) | 0,78 ± 0,01 | 1,84 | |
| CAMURI CHICO (CC) | 0,096 ± 0,002 | 2,006 | |
| MACUTO (MC) | 0,026 ± 0,001 | 4,033 | |
| PUERTO DE LA GUARIA 2 (PLG2) | 0,32 ± 0,01 | 3,81 | 0,27 - 0,32 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1) | 0,270 ± 0,005 | 1,856 | |
| PLAYA VERDE (PV) | 0,031 ± 0,001 | 3,570 | |
| PUERTO VIEJO (PVi) | 0,210 ± 0,002 | 0,944 | |



CAMURI GRANDE (CG), PUERTO AZUL 1 (PA1), PUERTO AZUL 2 (PA2), PUERTO AZUL 3 (PA3), CARABALLEDA PUBLICA (CP), CARABALLEDA PRIVADA (CPr), CAMURI CHICO (CC), MACUTO (MC), PUERTO DE LA GUAIRA 2 (PLG2), PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1), PLAYA VERDE (PV), PUERTO VIEJO (PVi).

Figura 33 Porcentajes de Hidrocarburos extraíbles para las muestras de sedimento.

Con el objeto de verificar si existía una dependencia entre el porcentaje de cenizas presente en la muestra con su concentración de hidrocarburos, debido a la inferencia en el contenido de materia orgánica que puede realizarse a partir del contenido de cenizas se realizó un gráfico de correlación entre el porcentaje de cenizas y el porcentaje de HE (figura 34), observando una posible correlación negativa con un coeficiente de correlación $R^2: 0,7194$, en la cual como tendencia general a un menor porcentaje de ceniza la muestra refleja una mayor proporción de HE.

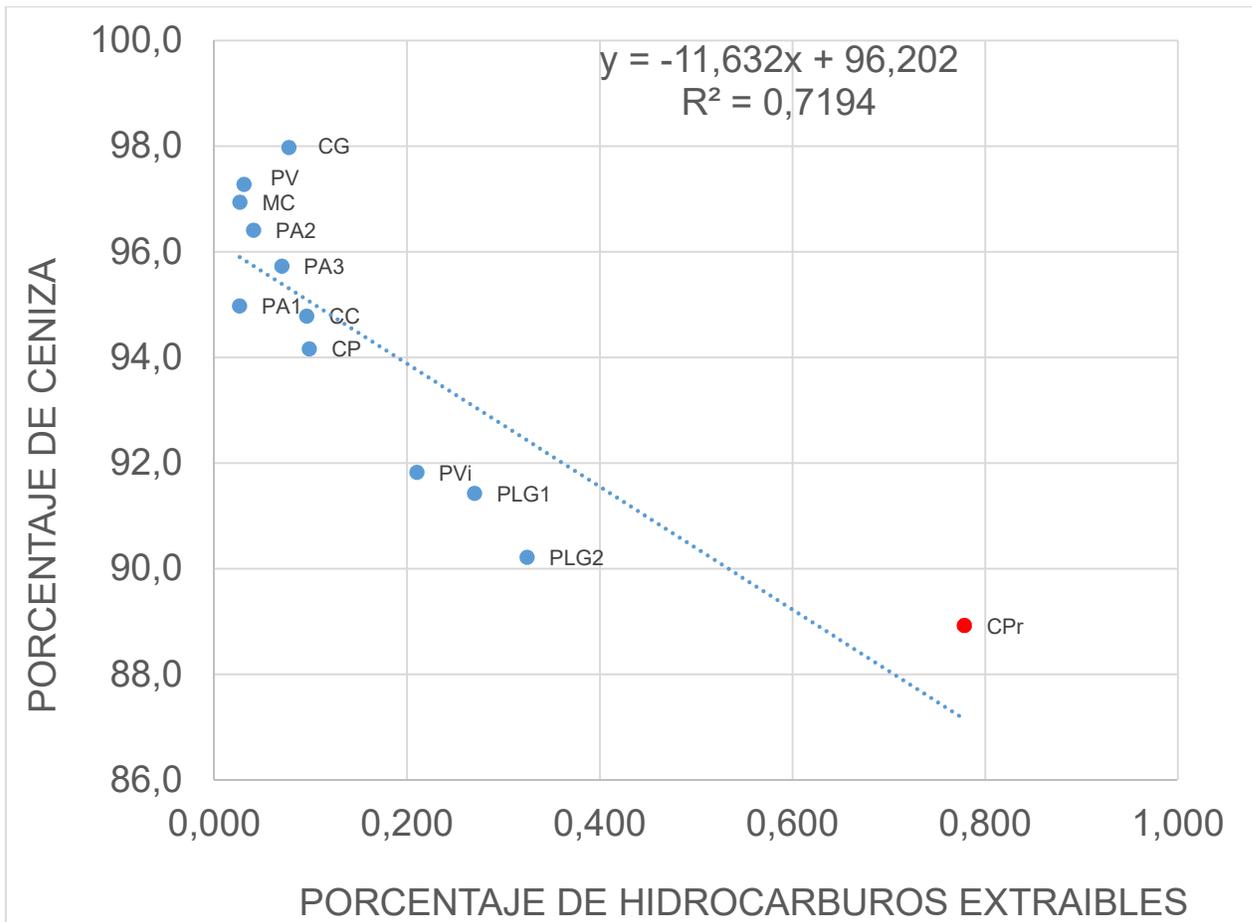


Figura 34 Correlación entre el Porcentaje de Hidrocarburos extraíbles y el Porcentaje de Cenizas

Sin embargo, observando que el valor correspondiente al Club Caraballeda Privada se encontraba alejado del resto de la serie de datos, se comprobó si este valor se comportaba como anómalo haciendo uso de la siguiente relación: $\%H / (\%C + \%H)$,

la cual permite estudiar la influencia del valor correspondiente al porcentaje de cenizas al porcentaje de hidrocarburos extraíbles, cuyos resultados se observan en la tabla 12, obteniéndose que Caraballeda Privada posee el valor más alto de la serie, al plasmar estos datos en un gráfico de caja y bigotes (figura 35) se confirma el carácter anómalo de este punto en comparación al resto de la serie, este valor anómalo puede deberse a la posible presencia de volátiles que, al momento de calcular el porcentaje de cenizas estaban incluidos dentro del mismo, aumentando así dicho valor, esto también puede observarse en el alto porcentaje de humedad encontrado en esta muestra, es poco probable que la misma contenga 11,05 % de humedad, en ese valor también deben estar incluidos parte de compuestos orgánicos volátiles; lo que añade error al restar el valor del porcentaje de humedad a la masa de sedimento para hacer el cálculo del porcentaje de ceniza en base seca. Al repetir el gráfico 34, omitiendo el valor anómalo el coeficiente de correlación aumenta, alcanzando un valor de $R^2= 0,8332$ (figura 36), lo que refuerza la suposición de la presencia de una relación entre ambas variables.

Tabla 12 Relación porcentaje de ceniza y porcentaje de hidrocarburos extraíbles

| Punto de Muestreo | % Hidrocarburos extraíbles | | | Porcentaje de Ceniza | | | HE/(HE+C) |
|----------------------------------|----------------------------|----------|-------------|----------------------|----------|------------|---------------|
| CAMURI GRANDE (CG) | 0,077 | ± | 0,002 | 98,0 | ± | 0,2 | 0,0008 |
| PUERTO AZUL 1 (PA1) | 0,026 | ± | 0,001 | 95,0 | ± | 0,9 | 0,0003 |
| PUERTO AZUL 2 (PA2) | 0,0405 | ± | 0,002 | 96,4 | ± | 0,4 | 0,0004 |
| PUERTO AZUL 3 (PA3) | 0,0699 | ± | 0,002 | 95,7 | ± | 0,1 | 0,0007 |
| CARABALLEDA PUBLICA (CP) | 0,0984 | ± | 0,003 | 94,2 | ± | 0,5 | 0,0010 |
| CARABALLEDA PRIVADA (CPr) | 0,78 | ± | 0,01 | 88,9 | ± | 0,5 | 0,0087 |
| CAMURI CHICO (CC) | 0,096 | ± | 0,002 | 94,8 | ± | 0,4 | 0,0010 |
| MACUTO (MC) | 0,026 | ± | 0,001 | 96,9 | ± | 0,4 | 0,0003 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 2 (PLG2) | 0,32 | ± | 0,01 | 90,2 | ± | 0,5 | 0,0036 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1) | 0,270 | ± | 0,005 | 91,4 | ± | 0,2 | 0,0029 |
| PLAYA VERDE (PV) | 0,031 | ± | 0,001 | 97,3 | ± | 0,1 | 0,0003 |
| PUERTO VIEJO (Pvi) | 0,210 | ± | 0,002 | 91,8 | ± | 0,2 | 0,0023 |

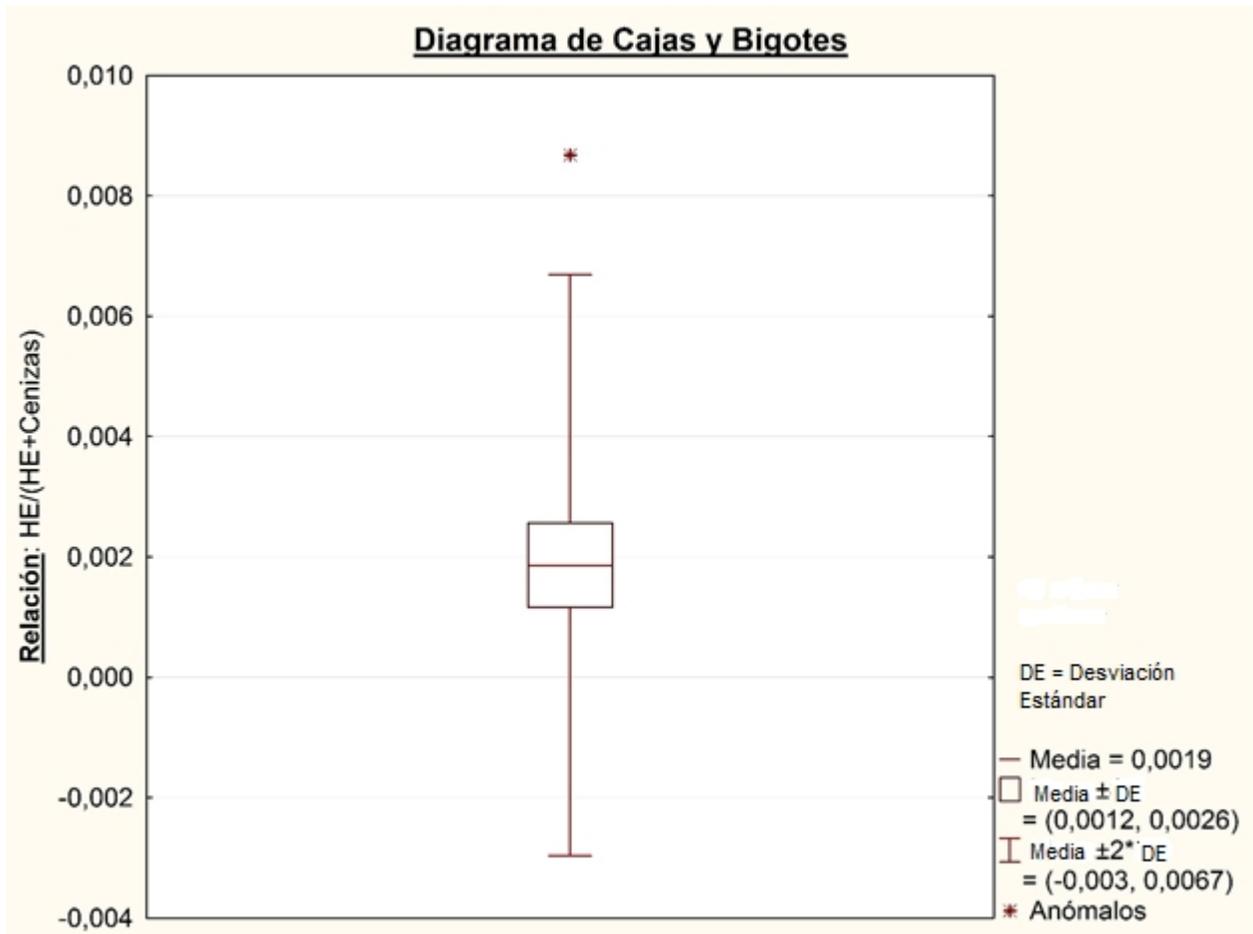


Figura 35 Diagrama Caja y Bigotes para la relación porcentaje de ceniza e hidrocarburos extraíbles

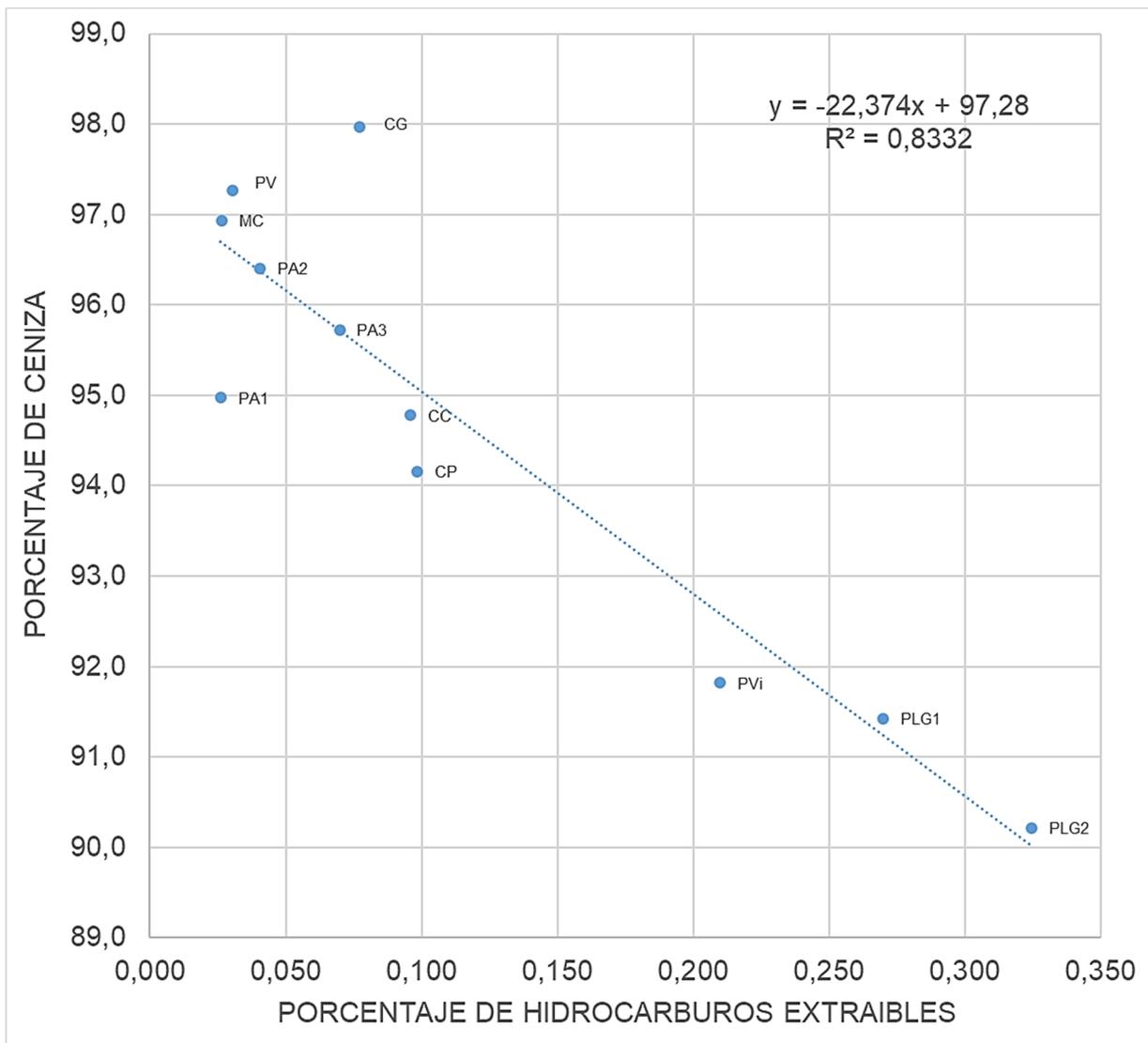


Figura 36 Correlación porcentaje de ceniza e hidrocarburos extraíbles sin valor anómalo.

Los sedimentos estudiados no poseen un aporte directo de materia orgánica vegetal debido a varias razones: estas costas representan zonas con alta energía y oleaje lo cual promueve el flujo de oxígeno hacia los sedimentos impidiendo así la preservación de cualquier materia orgánica que pudiera llegar a ellas, además, teniendo que la profundidad máxima de muestreo correspondió a 15 m no se favorece la preservación, ya que la materia que pudiera acumularse sufriría oxidación, ya que, la columna de agua no es lo suficientemente representativa como para generar un ambiente anóxico el cual favorecería la preservación, por último, la productividad primaria en estas zonas es casi nula y no hay especies marinas cercanas a la costa que puedan aportarla al morir.

Posiblemente en zonas más profundas se pueda observar MO reciente pero no en las zonas muestreadas. Adicionalmente, estos sedimentos no han sufrido procesos biogénicos por lo cual el material orgánico contenido en las muestras corresponde directamente a los hidrocarburos contaminantes que llegan a los sedimentos por fuentes antrópicas, esto produce la tendencia observada, ya que a menor porcentaje de cenizas la muestra contiene una mayor proporción de material orgánico constituido por estos hidrocarburos.

Con el fin de descartar la presencia de material carbonático, el cual pudiera afectar el porcentaje de ceniza, se añadió una pequeña cantidad de HCl 10% v/v a los sedimentos finos para observar si existía efervescencia, lo que se observó con una lupa 10X, el resultado de esta prueba fue negativo, por lo cual los porcentajes de cenizas reflejados permiten inferir el porcentaje de material orgánico presente en la muestra corresponden directamente al material orgánico constituido en la muestra. Por otra parte, es importante destacar que en la zona costera del estado Vargas no existe una litología tipo reconocida que pudiera aportar material carbonático a la zona, lo que sustenta de igual forma el resultado obtenido con la prueba de HCl. Así mismo, no presenta litología que pueda aportar fragmentos de material carbonoso como carbones o lutitas carbonosas. Ratificando que toda la fracción orgánica extraíble es antrópica

3. Distribución de los hidrocarburos extraíbles (HE) en los puntos muestreados.

Según se muestra en la figura 33 los valores más altos de HE son para las muestras del Club Caraballeda Privado (CPr), lo cual puede ser derivado de varios factores. Este club posee una sola entrada al mar abierto y la misma se encuentra restringida por una serie de rompeolas tal y como puede observarse en la figura 37, esto ocasiona que dentro del club exista un oleaje reducido. El club posee una marina que alberga una gran cantidad de yates (figura 38), a los cuales se le realizan labores de mantenimiento en ese mismo sitio, tal y como pudo observarse el día del muestreo, por lo que algunos hidrocarburos como diésel o aceites pueden pasar a las aguas de la

marina; hidrocarburos que debido al poco oleaje existente tendrán el tiempo suficiente para estratificarse en la columna de agua, permitiendo así, que los más pesados logren llegar al fondo de la columna de agua entrando en contacto con el sedimento.

Sumado a esto, pudo observarse una película de aceite flotando sobre el agua, cuando se realiza la toma de muestra; por otro lado, al hacer uso de la draga para la recolecta de la muestra de sedimento se observó cómo se liberaban burbujas de gases acumulados en el sedimento junto con una coloración oscura y un olor característico a aceite quemado. Estos gases son producto de la degradación de materia orgánica reciente, la cual es proveniente de los desechos de las cloacas que llegan a la zona, ya que, existen 2 drenajes de aguas negras que vierten su contenido en las inmediaciones del club, específicamente en la zona sur del mismo, donde fue tomada la muestra y que provienen de la población cercana a la urbanización El Caribe, la cual se encuentra llena de comercios, hoteles y recientes zonas residenciales las cuales generan una gran cantidad de desechos que terminan en el club.

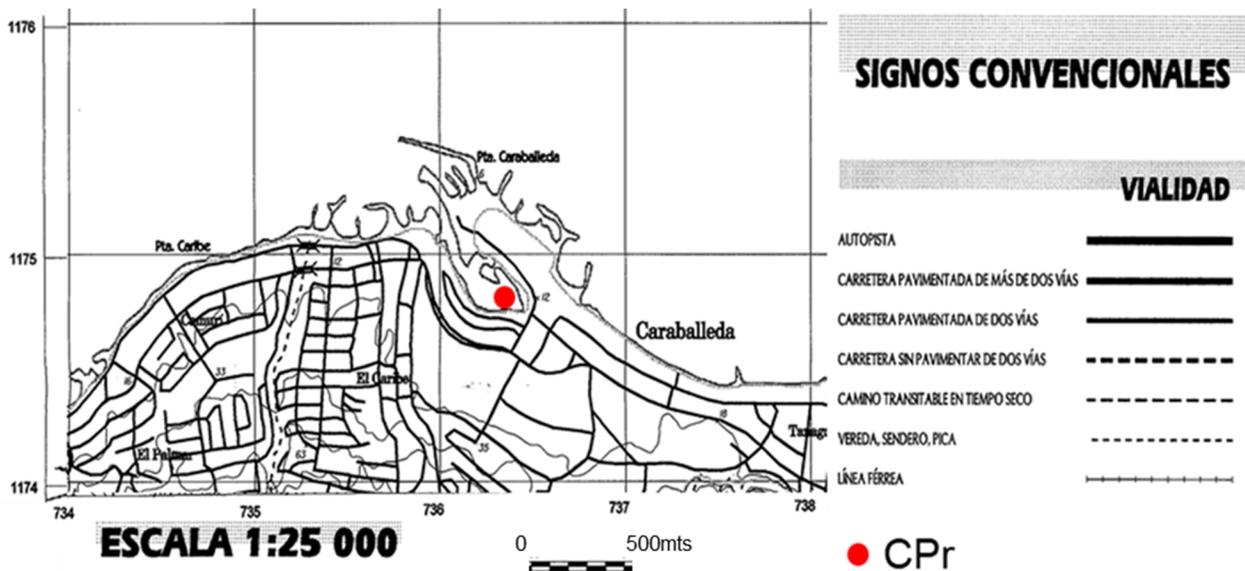


Figura 37 Mapa del Club Caraballeda Privado



Figura 38 Vista panorámica del Club Caraballeda Privado

El Puerto de la Guaira es la segunda zona con mayor presencia de HE con un rango que va desde 0,279 hasta 0,32%, allí trabajadores del lugar informaron que, existe la presencia de una corriente de agua circular y de manera constante desde la entrada a la bahía del puerto hasta la salida (figura 39) dejando con cierta restricción a las aguas ubicadas en la zona más profunda de la bahía del puerto. El hecho de que la muestra de Puerto de la Guaira 2 presente una concentración de HE ligeramente mayor que la muestra de Puerto de la Guaira 1 puede asociarse a la presencia de una quebrada proveniente del poblado colindante con el puerto y que finaliza cercano al lugar de la toma de la muestra; esto según información suministrada por trabajadores, aportando hidrocarburos derivados de los desechos domésticos; la mayoría de las quebradas en esta zona son usadas como vertederos de basura. Por otro lado, la zona de Puerto de la Guaira 2 se encuentra más restringida en cuanto a movilidad del agua, por encontrarse en la zona más interna del puerto, en una especie de ensenada, permitiendo de esta manera una acumulación superior al compararla con Puerto de la Guaira 1 que se encuentra en un ambiente más abierto (figura 39).

Es importante destacar de igual forma que los sedimentos presentes en la zona de PLG1 son sedimentos de relleno y más recientes que los de PLG2, esto debido a que la muestra de Puerto de la Guaira 1 fue tomada en la denominada Terminal Especializada de Contenedores (TEC) la cual es una construcción reciente que requirió de la utilización de material de relleno, el cual no ha estado expuesto durante el mismo periodo de tiempo que el sedimento presente en PLG2 a los hidrocarburos, aun cuando en la figura 40 se observa la presencia de una quebrada que lleva por nombre Piedra Azul, pero la misma se encuentra posterior a la zona donde se tomó la muestra por lo que los posibles hidrocarburos que esta pudiera aportar serían arrastrados hacia el oeste por la marea.

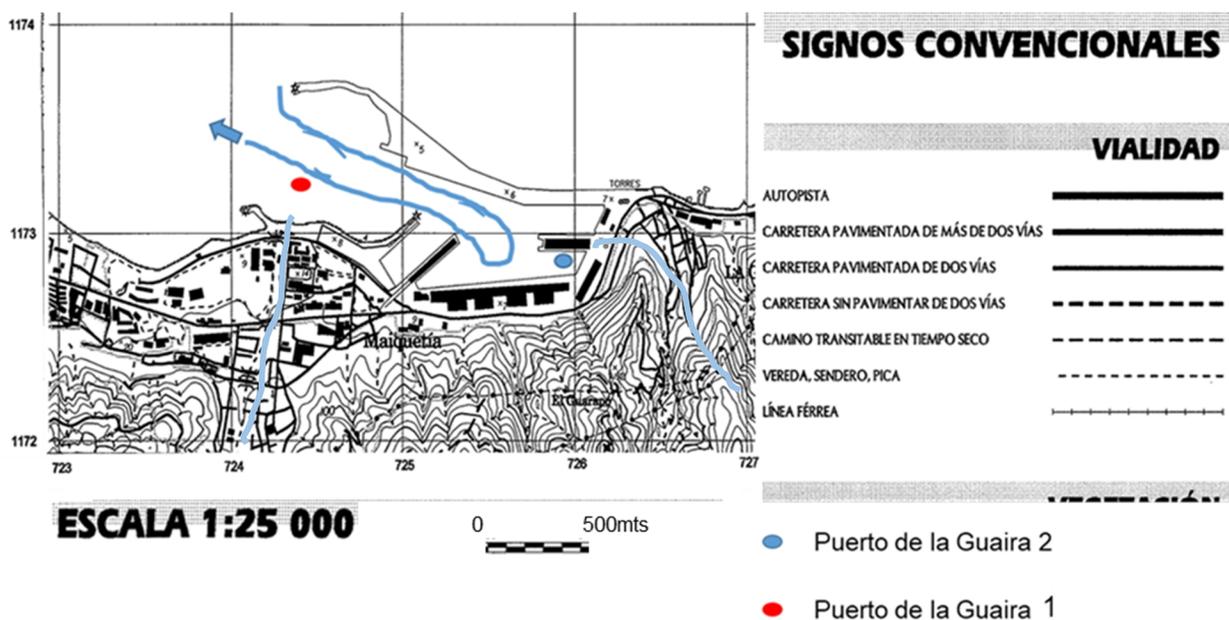


Figura 39 Mapa del Puerto de la Guaira

El Club Puerto Viejo posee el 4to valor más alto en cuanto a HE (0,210 %), los cuales al compararlos con los valores obtenidos por marrugo et al (1999), como valores naturales en muestras tomadas en la región costera del pacifico colombiano, siendo este de 0.0188%, son mayores. En la marina de este club están presentes embarcaciones las cuales pueden ser posibles fuentes de HE al poseer fugas de hidrocarburos, los cuales van a permanecer dentro de la marina del puerto debido a la particularidad de que su rompeolas se encuentra en sentido contrario a la marea (figura 40), siendo el único sitio

estudiado con esta característica; esto le infiere además, un carácter de receptor de sedimentos y por consiguiente de hidrocarburos arrastrados por la marea provenientes de los demás sitios de muestreo al oeste, posiblemente por eso se deba que aunque en esa zona no hay una fuente directa local de hidrocarburos, este sitio posea una concentración tan elevada de HE con respecto a las demás zonas estudiadas, es importante destacar que existe la presencia de una quebrada en las adyacencias del club pero la misma se encuentra posterior a la entrada del recinto y de igual forma se encuentra protegido por una barrera por lo que los desechos que esté pudiera acarrear no logran entrar al club, caso contrario a lo que sucede en el Club Caraballeda Privada.

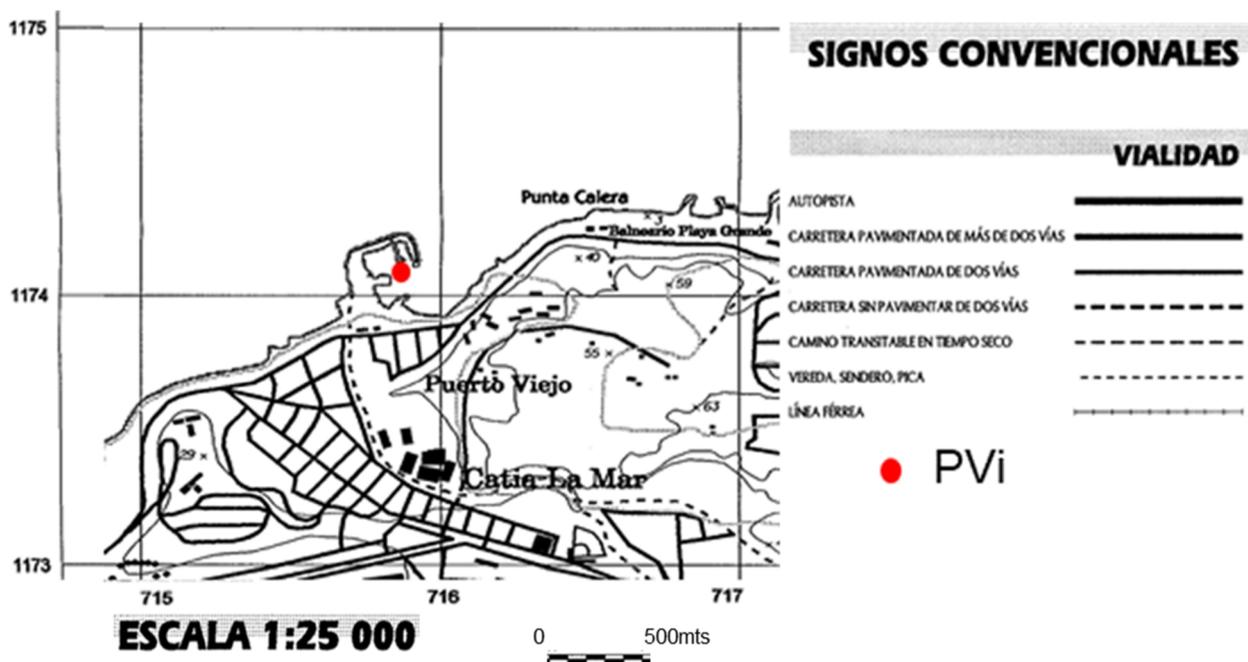


Figura 40 Mapa Club Puerto Viejo

En el caso de las muestras con menores valores de HE, tal como el balneario de Macuto, Camurí Chico y Playa Verde: 0,026, 0,096 y 0,031 % de HE respectivamente, estos sitios constituyen ambientes de alta energía, que permiten la oxigenación de las aguas y oxidando cualquier compuesto hidrocarburo que pueda acceder a estas zonas, siendo esta una posible explicación a estos bajos valores obtenidos.

Para determinar si la presencia de hidrocarburos en los ambientes estudiados dependía del régimen de sedimentación en cada uno de los ambientes, se realizó un gráfico de dispersión para observar si existía una correlación entre el porcentaje de fracción fina en el sedimento y el porcentaje de HE (figura 41) obteniendo un $R^2 = \sim 0,0$; lo que evidencia que no existe tal dependencia de una variable respecto a la otra, por lo que la baja concentración se debe posiblemente al tipo de ambiente que poseen estas zonas, estas 3 localizaciones poseen ambientes de alta energía, de playa, los cuales a pesar de poseer quebradas como fuentes directas de contaminantes, dicha energía no permite la acumulación de los hidrocarburos, es importante resaltar que la toma de las muestras de sedimento se realizaron a no más de 20 metros de la costa, encontrándose en la zona de mayor energía; es posible que en sedimentos más profundos y expuestos a una menor energía exista una mayor presencia de estos contaminantes.

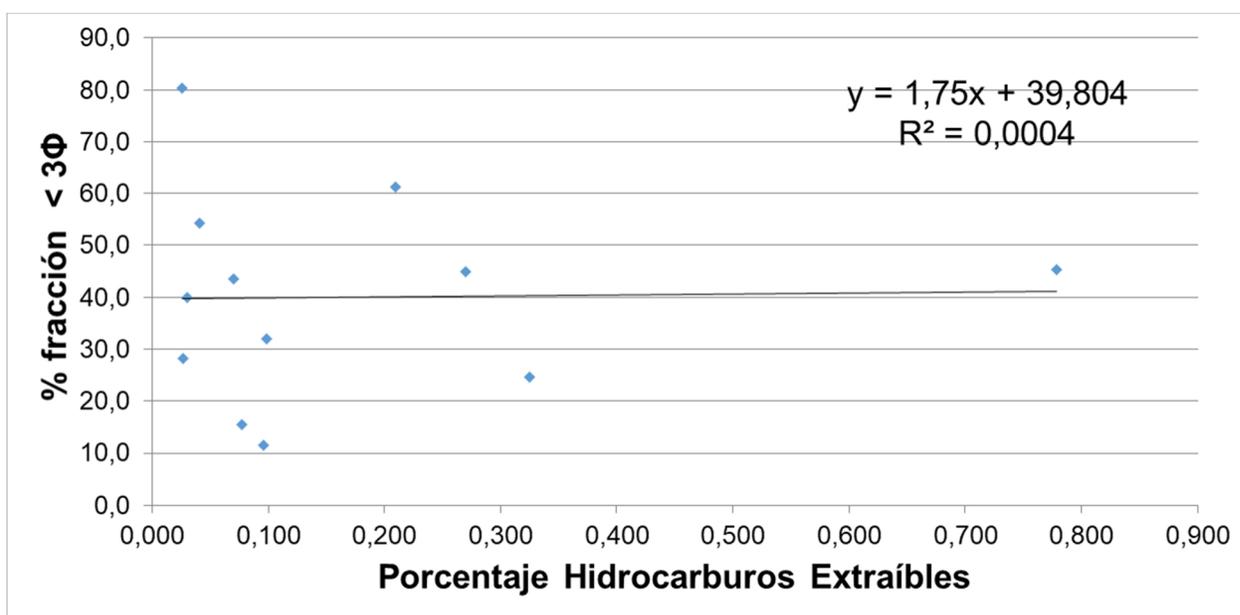


Figura 41 Correlación entre el Porcentaje de Hidrocarburos Extraíbles y la Fracción fina de sedimentos.

Por otro lado, Camurí Grande siendo el punto más al este estudiado, posee un valor de HE de $0,077 \pm 0,002\%$. Este club posee antes de la entrada a su muelle la desembocadura del río Miguelena como puede observarse en la figura 42, el cual aporta una gran cantidad de sedimento al club y representa una posible fuente de hidrocarburos ya que en él se drenan las aguas negras de las poblaciones cercanas al cauce del río, lo

cual haría suponer que el valor de HE presente en el club sería mayor al obtenido, sin embargo ese mismo aporte de sedimento por parte del río obliga, según información del responsable del club, a hacer trabajos de dragado, removiendo aproximadamente cada 6 meses todo el sedimento que entra al muelle, siendo este sedimento lanzado por una tubería de nuevo al océano, lo que impide la acumulación de cualquier contaminante que entre al club en los sedimentos recientes, de igual forma en la figura 42 se observa una barrera de sedimentos, consecuencia del aporte del río mencionado anteriormente, que sirve de obstáculo a la entrada libre de hidrocarburos que pudieran ingresar al muelle.

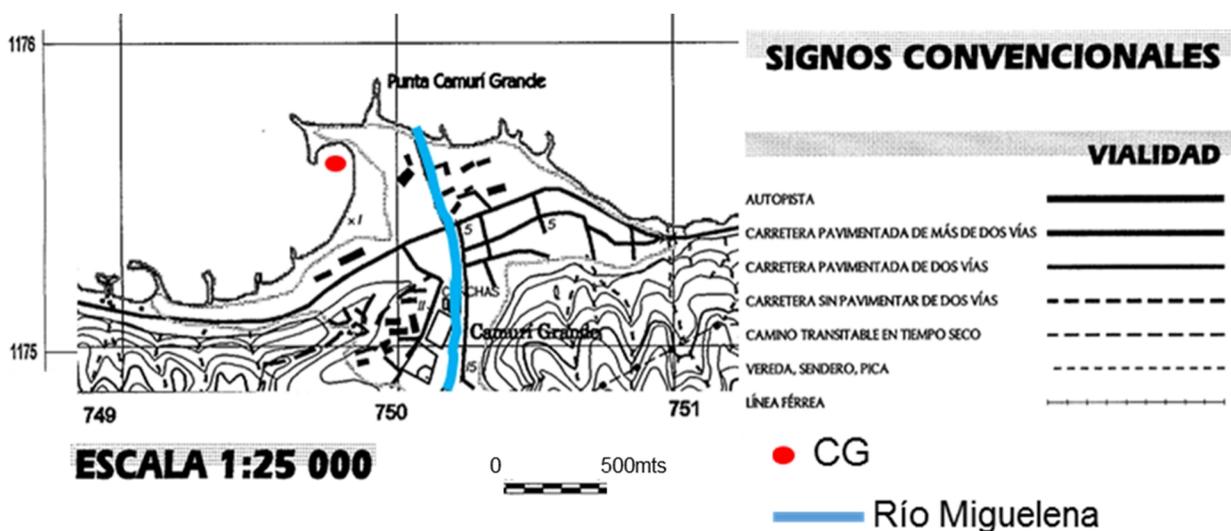


Figura 42 Mapa Club Marina Grande

En el Club Puerto Azul se tomaron 3 muestras, PA1, PA2 y PA3 (figura 43) cuyos valores de HE van desde 0,0260 a 0,070%, analizando los valores presentados en la tabla 11, puede notarse una tendencia a aumentar el valor de HE mientras más se aleja de la zona interna del club, esto puede interpretarse como que la carga de hidrocarburos presentes en la marea no logra ingresar con facilidad a la marina del club, movilizándolos en mayor medida mar afuera, PA3, desplazándose con la misma hacia el oeste y encontrándose en menor concentración en la zona interna, PA1, aun cuando la muestra de PA1 sea la que posee mayor proporción de sedimentos finos, esta tendencia se ha observado en diversos puntos en el área estudiada (figura 41), por lo que se puede concluir que la presencia de los hidrocarburos en una muestra u otra dentro de una misma

localidad depende predominantemente de la dinámica del ambiente en el que se encuentre, esto en cuanto a energía y profundidad a la que se encuentre el sedimento, entre otros.

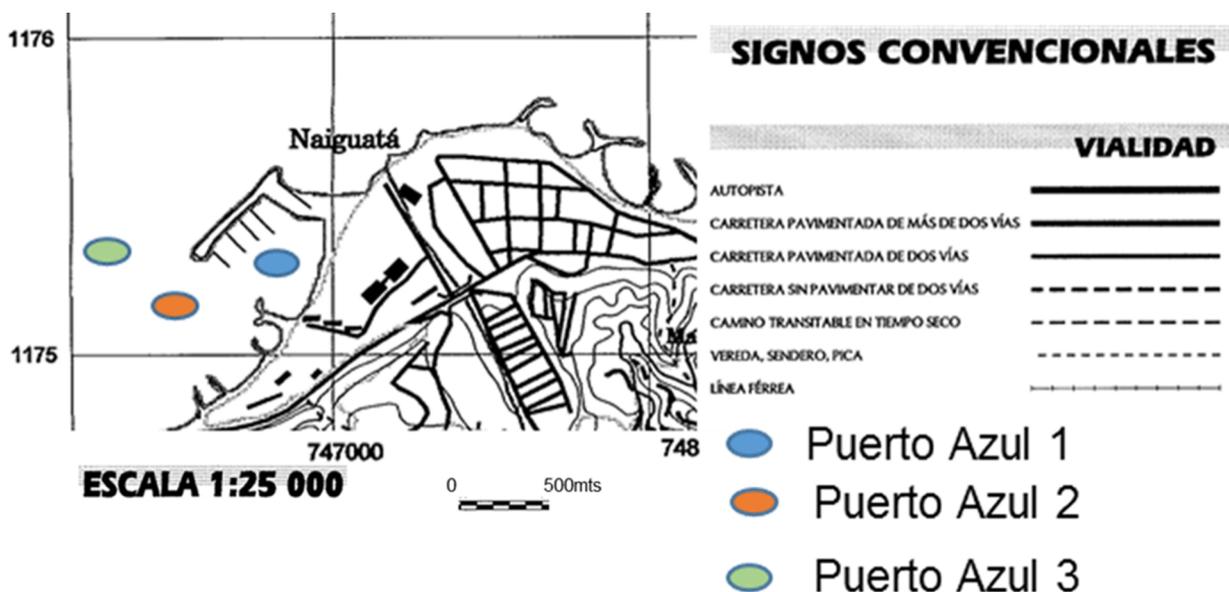


Figura 43 Mapa Club Puerto Azul

4. Fracciones Hidrocarburos Aromaticos e Hidrocarburos Saturados que componen los Hidrocarburos Extraibles.

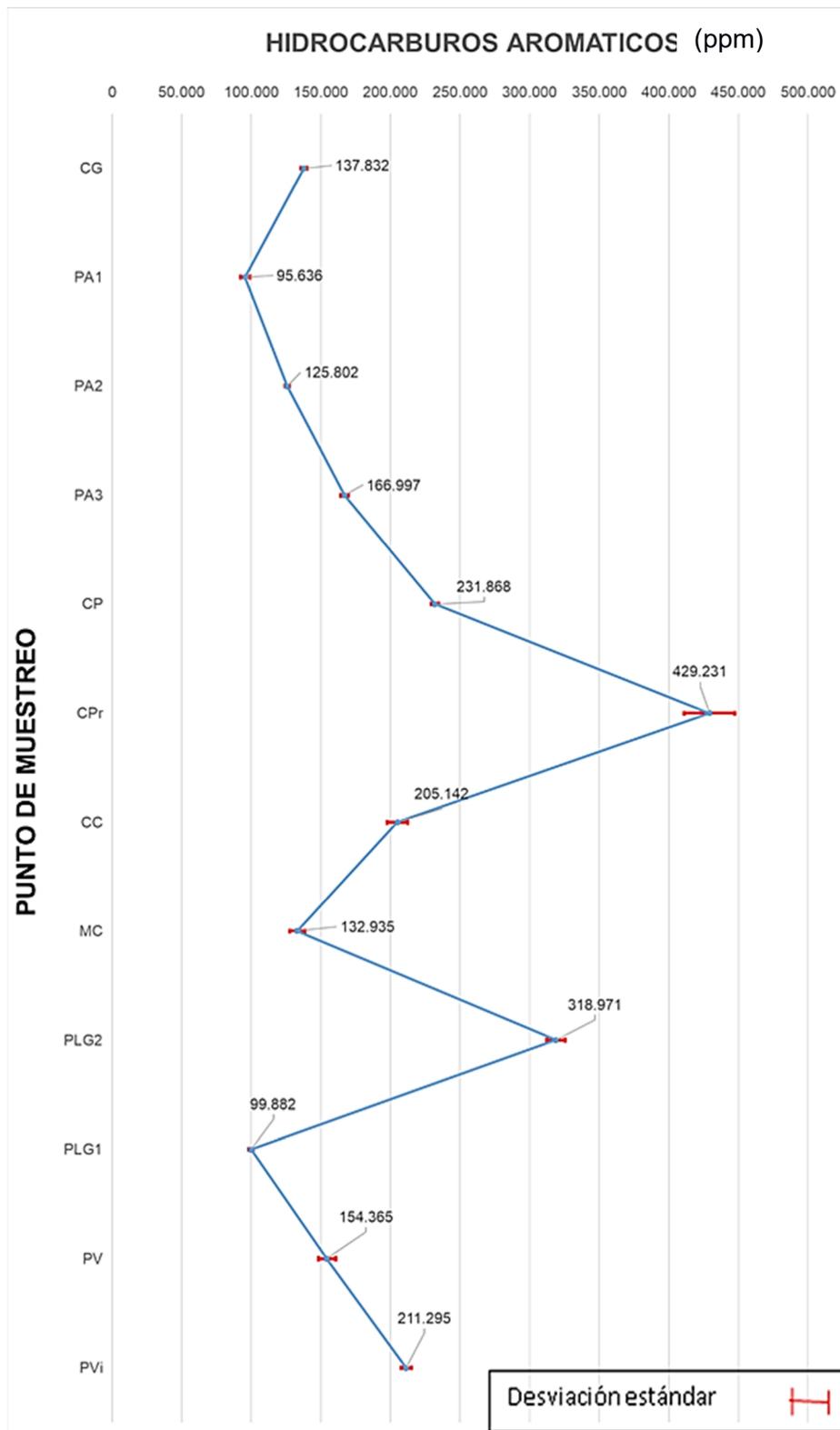
En cuanto a las fracciones que constituyen los Hidrocarburos Extraíbles, tenemos que para la fracción de hidrocarburos aromáticos calculada por kg de fracción orgánica extraíble (tabla 13), se posee un valor máximo de 429.231 ± 18.231 ppm correspondiente a la muestra de Caraballeda Privada y un valor mínimo de 95.636 ± 3.398 ppm siendo esté la muestra de PA1, el Club Puerto Azul posee un rango de concentración de $95.636 - 166.997$ ppm, en el caso del Puerto de la Guaira es de $74.524 - 318.971$ ppm. Los parámetros estadísticos indican una buena reproducibilidad de los datos, los valores de coeficiente de variación se encuentran por debajo del 5% (Serra y Aranceta, 2006). El blanco arrojó una masa de hidrocarburos aromáticos de $0,00002 \pm 0,00001$ g, siendo insignificante en comparación con las demás masas; el resto de valores obtenidos en

laboratorio para los hidrocarburos aromáticos de los hidrocarburos extraíbles se encuentran en el anexo 4.3.

Tabla 13: Concentraciones Hidrocarburos Aromáticos (ppm) en la fracción orgánica extraíble.

| Muestra | media HA (ppm) | % coeficiente de variación | Media Muestral |
|--------------------------------|------------------|----------------------------|------------------|
| CAMURI GRANDE (CG) | 137.832 ± 1.992 | 1 | |
| PUERTO AZUL 1 (PA1) | 95.636 ± 3.398 | 4 | |
| PUERTO AZUL 2 (PA2) | 125.802 ± 1.558 | 1 | 95.636 - 166.997 |
| PUERTO AZUL 3 (PA3) | 166.997 ± 2.517 | 2 | |
| CARABALLEDA PUBLICA (CP) | 231.868 ± 2.417 | 1 | |
| CLUB CARABALLEDA PRIVADA (CPr) | 429.231 ± 18.231 | 4 | |
| CAMURI CHICO (CC) | 205.142 ± 7.301 | 4 | |
| MACUTO (MC) | 132.935 ± 5.351 | 4 | |
| PUERTO DE LA GUAIRA 2 (PLG2) | 318.971 ± 6.698 | 2 | 74.524 - 318.971 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1) | 99.882 ± 1.489 | 1 | |
| PLAYA VERDE (PV) | 154.365 ± 6.173 | 4 | |
| PUERTO VIEJO (PVi) | 211.295 ± 3.570 | 2 | |

La distribución de hidrocarburos aromáticos a lo largo de la zona estudiada, puede visualizarse en la figura 44, observándose una tendencia de que los valores permanezcan en un rango entre 100.000 – 200.000 ppm, siendo las muestras de Puerto de la Guaira 2 y Caraballeda Privada las que salen de este rango, ambas muestras son por lo menos, 2 veces mayor al resto de las zonas. El incremento de los hidrocarburos aromáticos en ambas zonas puede estar asociado a la mayor actividad en el uso de embarcaciones, como se mencionó anteriormente el Club Caraballeda Privada posee un considerable flujo de embarcaciones y el Puerto de la Guaira, al ser una zona portuaria posee una actividad aun mayor; aunado a esto se tienen en el caso de Caraballeda Privada el drenaje de aguas negras mencionado anteriormente el cual es una fuente directa de hidrocarburos y que se encuentra cercano a donde fue recogida la muestra, de manera similar la zona de Puerto de la Guaira 2 posee una quebrada que vierte sus aguas provenientes del poblado, en ella.



CAMURI GRANDE (CG), PUERTO AZUL 1 (PA1), PUERTO AZUL 2 (PA2), PUERTO AZUL 3 (PA3), CARABALLEDA PUBLICA (CP), CARABALLEDA PRIVADA (CPr), CAMURI CHICO (CC), MACUTO (MC), PUERTO DE LA GUAIRA 2 (PLG2), PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1), PLAYA VERDE (PV), PUERTO VIEJO (PVi).

Figura 44 Concentración de Hidrocarburos Aromáticos (ppm) en los Hidrocarburos Extraíbles

Por otro lado, en el caso de los hidrocarburos saturados (tabla 14), se obtuvieron como valores máximos de concentración 445.195 ± 17.240 ppm en Caraballeda Privada y 398.989 ± 5.482 ppm en la muestra de Puerto de la Guaira 2, como valores mínimos 199.543 ± 4.900 ppm en Puerto Azul 1 y $208.681,7 \pm 2.334,1$ ppm en MC. En Puerto Azul se obtuvo un rango de concentración entre $199.543 - 268.354$ ppm mientras en que el Puerto de la Guaira fue de $329.590 - 398.989$ ppm. En cuanto a los parámetros estadísticos los valores de coeficiente de variación fueron inferiores a 5%, indicando una excelente reproducibilidad del método (Serra y Aranceta, 2006). El blanco arrojó una concentración de hidrocarburos saturados de $0,00001 \pm 0,00001$ g, el resto de valores obtenidos de manera experimental se encuentran reflejados en el anexo 4.4

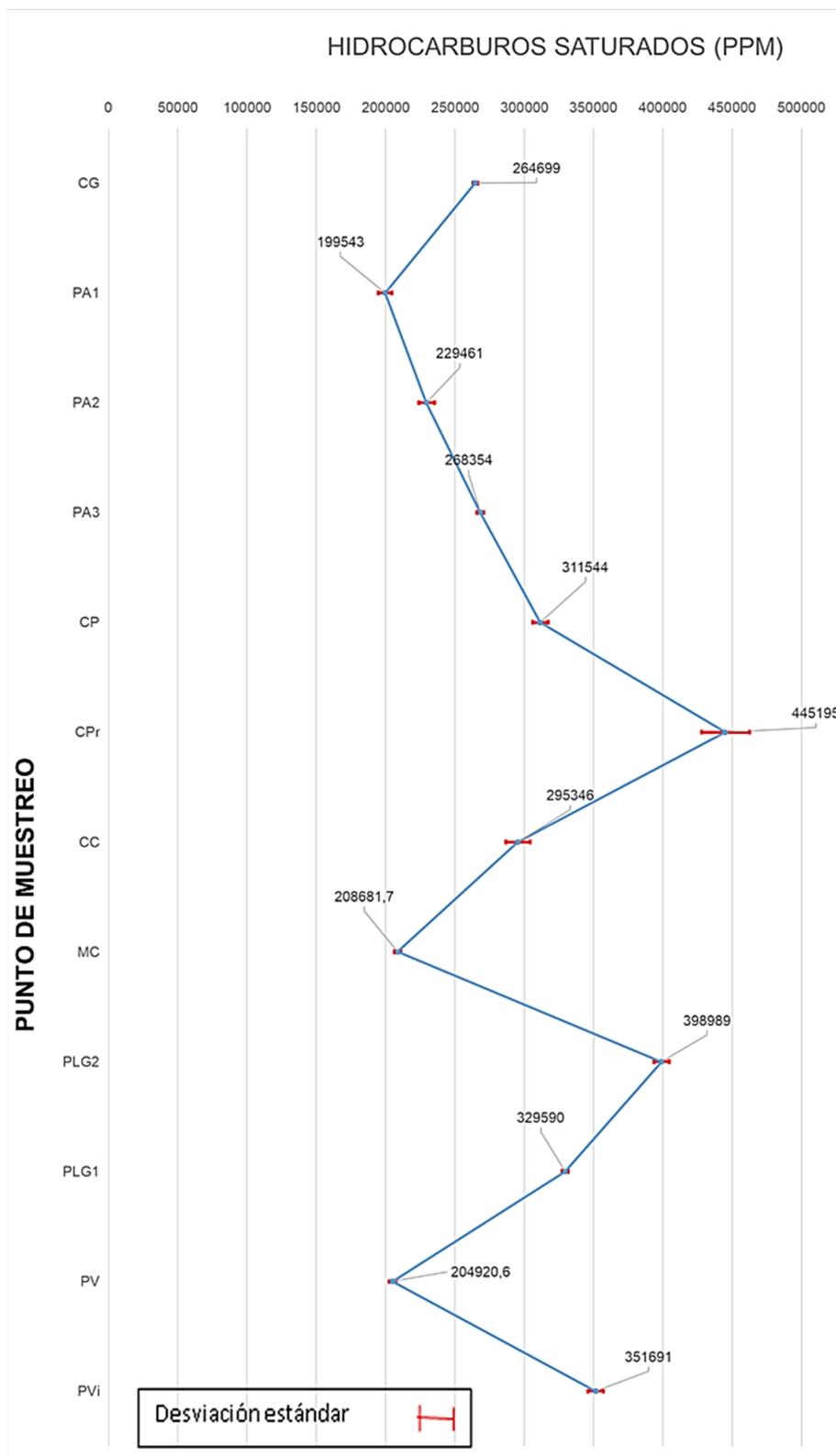
Tabla 14 Concentración de hidrocarburos Saturados (ppm) en la fracción orgánica extraíble.

| Muestra | Hidrocarburos Saturados (ppm) | | % coeficiente de variación | Media Muestral |
|--------------------------------|-------------------------------|-----------|----------------------------|--------------------|
| CAMURI GRANDE (CG) | 264.699 | ± 1.589 | 1 | |
| PUERTO AZUL 1 (PA1) | 199.543 | ± 4.900 | 2 | |
| PUERTO AZUL 2 (PA2) | 229.461 | ± 5.715 | 2 | 199.543 - 268.354 |
| PUERTO AZUL 3 (PA3) | 268.354 | ± 2.387 | 1 | |
| CARABALLEDA PUBLICA (CP) | 311.544 | ± 5.561 | 2 | |
| CLUB CARABALLEDA PRIVADA (CPr) | 445.195 | ± 17.240 | 4 | |
| CAMURI CHICO (CC) | 295.346 | ± 8.736 | 3 | |
| MACUTO (MC) | 208.681,7 | ± 2.334,1 | 1,1 | |
| PUERTO DE LA GUARIA 2 (PLG2) | 398.989 | ± 5.482 | 1 | 329.590 – 398.989° |
| PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1) | 329.590 | ± 2.298 | 1 | |
| PLAYA VERDE (PV) | 204.920,6 | ± 2.469,3 | 1,2 | |
| PUERTO VIEJO (PVi) | 351.691 | ± 5.495 | 2 | |

En la tabla 15 se observan los valores correspondientes a los porcentajes de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos saturados, resinas y asfáltenos obtenidos de la fracción orgánica extraíble de las muestras de sedimento. En la figura 45, puede observarse que los hidrocarburos saturados poseen un comportamiento similar al que presentan los hidrocarburos aromáticos en la figura 44, por lo cual se realizó un gráfico de correlación entre ambas variables (figura 46). En el triángulo SARA propuesto por Tissot y Welte en 1984 se grafican los porcentajes de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos saturados resinas y asfáltenos, la proximidad de los puntos infiere una fuente común posiblemente derivada del derrame de combustible de las embarcaciones o aceites de los motores, los combustibles empleados por las embarcaciones son comunes, las lanchas pequeñas usan gasolina de 91 octanos, los motores grandes de 95 octanos, mientras que las embarcaciones más grandes usan diésel como combustible, esto puede observarse para el grupo de puntos que se encuentran próximos en la figura 48 pudiendo asociarse los mismos a una fuente común, sin embargo los puntos correspondientes a Caraballeda Privada y Puerto de la Guaira 2, se encuentran lejos de este agrupamiento indicando que estos poseen una fuente diferente a la asociada al resto de las muestras, es importante recordar que tanto las muestras del Club Caraballeda Privado y del Puerto de la Guaira 2 se encontraban próximos a un drenaje de aguas negras, el cual se puede tomar como principal fuente adicional de hidrocarburos y que podría representar esta fuente que no está presente en los demás puntos.

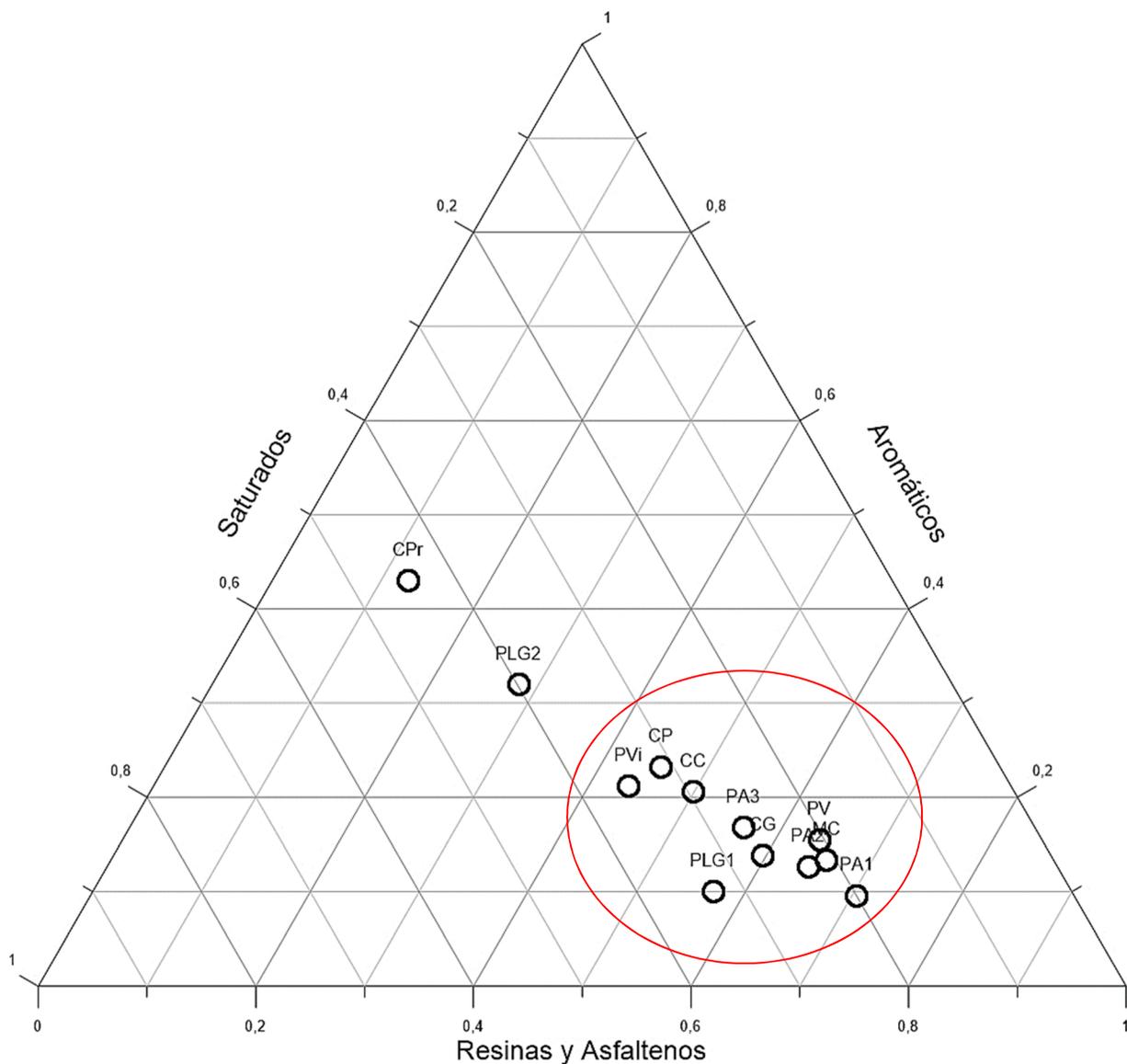
Tabla 15 Porcentaje de Hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos saturados, resinas y asfáltenos.

| Punto de Muestreo | % Hidrocarburos Aromaticos | | % Hidrocarburos Saturados | | % Resinas y Asfaltenos | |
|--------------------------------|----------------------------|-------|---------------------------|-------|------------------------|-------|
| CAMURI GRANDE (CG) | 13,8 | ± 0,1 | 26,5 | ± 0,2 | 59,8 | ± 0,2 |
| PUERTO AZUL 1 (PA1) | 9,6 | ± 0,1 | 19,9 | ± 0,2 | 70,5 | ± 0,4 |
| PUERTO AZUL 2 (PA2) | 12,6 | ± 0,1 | 22,9 | ± 0,2 | 64,5 | ± 0,3 |
| PUERTO AZUL 3 (PA3) | 16,7 | ± 0,1 | 26,8 | ± 0,3 | 56,5 | ± 0,5 |
| CARABALLEDA PUBLICA (CP) | 23,2 | ± 0,1 | 31,2 | ± 0,2 | 45,7 | ± 0,4 |
| CLUB CARABALLEDA PRIVADA (CPr) | 43,0 | ± 0,2 | 44,5 | ± 0,3 | 12,6 | ± 0,1 |
| CAMURI CHICO (CC) | 20,5 | ± 0,1 | 29,5 | ± 0,2 | 49,9 | ± 0,2 |
| MACUTO (MC) | 13,3 | ± 0,1 | 20,9 | ± 0,1 | 65,8 | ± 0,3 |
| PUERTO DE LA GUARIA 2 (PLG2) | 31,9 | ± 0,3 | 39,9 | ± 0,2 | 28,0 | ± 0,5 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1) | 10,0 | ± 0,1 | 33,0 | ± 0,2 | 57,1 | ± 0,2 |
| PLAYA VERDE (PV) | 15,4 | ± 0,1 | 20,5 | ± 0,2 | 64,1 | ± 0,4 |
| PUERTO VIEJO (PVi) | 21,1 | ± 0,2 | 35,2 | ± 0,1 | 43,7 | ± 0,3 |



CAMURI GRANDE (CG), PUERTO AZUL 1 (PA1), PUERTO AZUL 2 (PA2), PUERTO AZUL 3 (PA3), CARABALLEDA PUBLICA (CP), CARABALLEDA PRIVADA (CPr), CAMURI CHICO (CC), MACUTO (MC), PUERTO DE LA GUAIRA 2 (PLG2), PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1), PLAYA VERDE (PV), PUERTO VIEJO (PVi).

Figura 45 Concentración de Hidrocarburos Saturados (mg/kg) en muestras de sedimento



CAMURI GRANDE (CG), PUERTO AZUL 1 (PA1), PUERTO AZUL 2 (PA2), PUERTO AZUL 3 (PA3), CARABALLEDA PUBLICA (CP), CARABALLEDA PRIVADA (CPr), CAMURI CHICO (CC), MACUTO (MC), PUERTO DE LA GUAIRA 2 (PLG2), PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1), PLAYA VERDE (PV), PUERTO VIEJO (PVi).

Figura 46 Triángulo SARA muestras de sedimento.

5. Hidrocarburos Aromáticos Muestras de Agua

Las coordenadas geográficas de las muestras de agua pueden observarse en la tabla 16. Los datos obtenidos en laboratorio para el porcentaje de aromáticos en las muestras de agua por gramo de aceite empleado se encuentran en la tabla 16, teniendo un valor máximo de $0,8226 \pm 0,0007$ % correspondiente a la muestra de Caraballeda Publica y un valor mínimo de $0,145 \pm 0,004$ % en la muestra de Puerto Viejo. El valor dado para Caraballeda Publica no es confiable, ya que esta muestra tuvo problemas al separarse por columna cromatográfica reteniendo aceite junto con los aromáticos (figura 47), lo cual no pudo solventarse repitiendo en cuatro ocasiones la separación, se deben realizar posteriores análisis a esta fracción ya que la fuerte asociación con la fracción aromática permite inferir que es más polar que el aceite que se colocó en primera instancia en el dispositivo, por lo que podría tratarse de una fuente de contaminación presente en el agua de la marina de Caraballeda Publica.

Tabla 16 Coordenadas puntos de muestreo de agua.

| Coordenadas (WGS84) | | Punto de Muestreo |
|---------------------|---------|----------------------------------|
| E | 749587 | CAMURI GRANDE |
| N | 1175290 | |
| E | 746617 | PUERTO AZUL 1 (PA1) |
| N | 1174916 | |
| E | 735735 | CARABALLEDA PUBLICA |
| N | 1175004 | |
| E | 736029 | CARABALLEDA PRIVADA (Cpr) |
| N | 1174523 | |
| E | 725830 | PLG 2 |
| N | 1172491 | |
| E | 724812 | PLG 3 |
| N | 1172951 | |
| E | 724099 | PLG 1 |
| N | 1172934 | |
| E | 715562 | PUERTO VIEJO (Pvi) |
| N | 1173733 | |

Tabla 17 Porcentajes de hidrocarburos aromáticos muestras de agua.

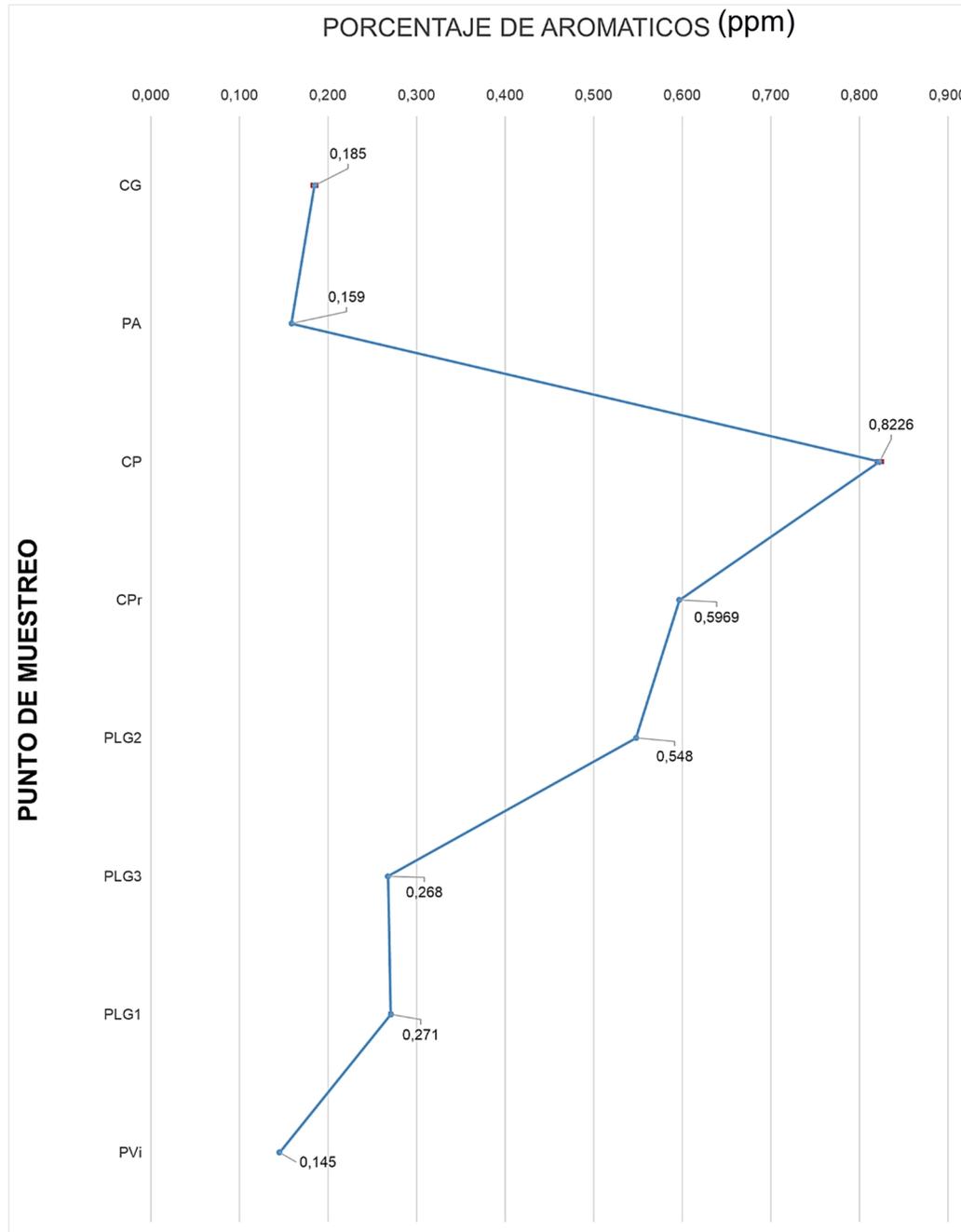
| Muestra | % Hidrocarburos aromáticos (g de hidrocarburos aromáticos / g de aceite) | | |
|--------------------------------|--|---|--------|
| CAMURI GRANDE (CG) | 0,185 | ± | 0,003 |
| PUERTO AZUL | 0,159 | ± | 0,003 |
| CARABALLEDA PUBLICA (CP) | 0,8226 | ± | 0,0007 |
| CLUB CARABALLEDA PRIVADA (CPr) | 0,5969 | ± | 0,0009 |
| PUERTO DE LA GUARIA 2 (PLG2) | 0,548 | ± | 0,001 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 3 (PLG3) | 0,268 | ± | 0,002 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1) | 0,271 | ± | 0,002 |
| PUERTO VIEJO (PVi) | 0,145 | ± | 0,004 |



Figura 47 Presencia de aceite en los Aromaticos de la muestra de Caraballeda Publica.

Al visualizar la distribución del porcentaje de aromáticos a lo largo de la zona estudiada (figura 48), resulta llamativo el hecho de la semejanza de esta tendencia con la encontrada en los hidrocarburos aromáticos de la muestra de sedimento (figura 44), en la cual el valor con mayor concentración de hidrocarburos aromáticos viene dado por Caraballeda Privada seguido por el Puerto de la Guaira, indicando que posiblemente estas zonas se encuentren más propensas a la presencia de hidrocarburos, los sedimentos analizados están en contacto directo con el agua, por lo que se crea un equilibrio de estos compuestos entre ambas fases, sin embargo, la preferencia de los

hidrocarburos por la fracción fina de los sedimentos ocasiona que, estos se acumulen en una mayor proporción en los sedimentos aumentando su concentración en esta fase, no obstante se espera que los hidrocarburos presentes en el agua sean los más solubles.



CAMURI GRANDE (CP), PUERTO AZUL (PA), CARABALLEDA PUBLICA (CP), CARABALLEDA PRIVADA (CPr), PUERTO DE LA GUAIRA 2 (PLG2), PUERTO DE LA GUAIRA 3 (PLG3), PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1), PUERTO VIEJO (PVi)

Figura 48 Porcentaje de Hidrocarburos Aromáticos en muestras de agua.

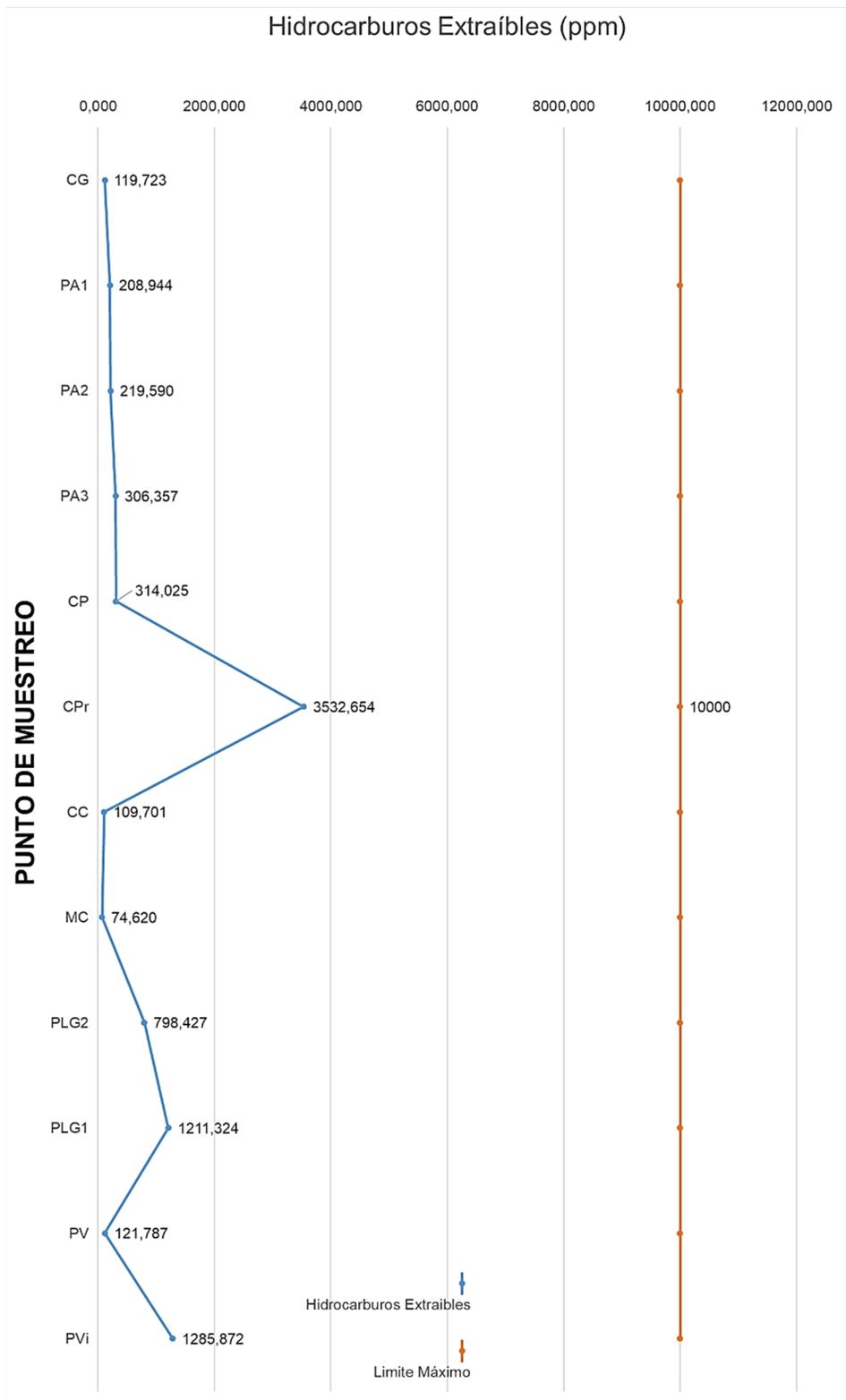
6. Integración de los Resultados

A partir de los resultados obtenidos y discutidos anteriormente se puede deducir que, en la zona de costa del Estado Vargas estudiada, existe una importante afectación en lo que a HE se refiere. Los valores de hidrocarburos extraíbles (HE) no se encuentran establecidos en la legislación venezolana de manera específica. Sin embargo, en el decreto 2635 de las Normas para el Control de la Recuperación de Materiales Peligrosos y el Manejo de los Desechos Peligrosos (Gaceta Oficial Extraordinaria, 1998) se menciona en el Artículo 49 (confinamiento en suelos), renglón 7: Límite de la mezcla suelo-desecho con fines de confinamiento en el suelo, Aceites y grasas <3% p/p; en el Artículo 50 (esparcimiento en suelos), renglón 4: la mezcla suelo-desecho debe cumplir con, Aceites y Grasas $\leq 1\%$ p/p. Lo indicado anteriormente, permite establecer que, según la legislación venezolana, el límite máximo de hidrocarburos en suelos usados para el desecho de los mismos debe ser inferior 1% p/p (10.000 ppm, 10.000 mg/kg suelo).

Al no existir otra normativa de concentración se tomará el valor mínimo establecido para suelos de depósito de desechos, al comparar los valores obtenidos de recalcularse la concentración de HE en base a la masa total de sedimento y no en base al sedimento fino (tabla 18) con el máximo permitido por la legislación (figura 49), se observa que, aunque ninguna muestra supere el límite establecido, algunas poseen valores considerables pero no se acercan al límite establecido, siendo la más relevante Caraballeda Privada, esto es motivo de preocupación ya que se debe tener en cuenta que este límite aplica a suelos destinados al desecho de materiales, es decir, suelos destinados a ser contaminados con todas las precauciones que la legislación indica, sin embargo, los sedimentos estudiados no poseen ese fin, representan suelos que se encuentran en zonas de recreación en su mayoría y que se encuentran en contacto directo con aguas marinas lo que le confiere a los hidrocarburos presentes en ellos gran movilidad y alcance.

Tabla 18 Concentración hidrocarburos extraíbles (ppm) en sedimento total.

| Punto de Muestreo | sedimento total (Kg) | | Hidrocarburos Extraíbles en 10g de sedimento fino (mg) | | Hidrocarburos Extraíbles sedimento total | |
|--------------------------------|----------------------|------------|--|------------|--|----------|
| CAMURI GRANDE (CG) | 0,064524 | ± 0,000001 | 7,7250 | ± 0,000002 | 119,723 | ± 0,0001 |
| PUERTO AZUL 1 (PA1) | 0,012467 | ± 0,000001 | 2,6050 | ± 0,000002 | 208,944 | ± 0,0001 |
| PUERTO AZUL 2 (PA2) | 0,018466 | ± 0,000001 | 4,0550 | ± 0,000002 | 219,590 | ± 0,0001 |
| PUERTO AZUL 3 (PA3) | 0,022865 | ± 0,000001 | 7,0050 | ± 0,000002 | 306,357 | ± 0,0001 |
| CARABALLEDA PUBLICA (CP) | 0,031319 | ± 0,000001 | 9,8350 | ± 0,000002 | 314,025 | ± 0,0001 |
| CLUB CARABALLEDA PRIVADA (CPr) | 0,022003 | ± 0,000001 | 77,7300 | ± 0,000002 | 3532,654 | ± 0,0001 |
| CAMURI CHICO (CC) | 0,087333 | ± 0,000001 | 9,5805 | ± 0,000002 | 109,701 | ± 0,0001 |
| MACUTO (MC) | 0,035312 | ± 0,000001 | 2,6350 | ± 0,000002 | 74,620 | ± 0,0001 |
| PUERTO DE LA GUARIA 2 (PLG2) | 0,040718 | ± 0,000001 | 32,5100 | ± 0,000002 | 798,427 | ± 0,0001 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1) | 0,022319 | ± 0,000001 | 27,0350 | ± 0,000002 | 1211,324 | ± 0,0001 |
| PLAYA VERDE (PV) | 0,025249 | ± 0,000001 | 3,0750 | ± 0,000002 | 121,787 | ± 0,0001 |
| PUERTO VIEJO (PVi) | 0,016487 | ± 0,000001 | 21,2000 | ± 0,000002 | 1285,872 | ± 0,0001 |



CAMURI GRANDE (CP), PUERTO AZUL (PA), CARABALLEDA PUBLICA (CP), CARABALLEDA PRIVADA (CPr), PUERTO DE LA GUAIRA 2 (PLG2), PUERTO DE LA GUAIRA 3 (PLG3), PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1), PUERTO VIEJO (PVi)

Figura 49 Hidrocarburos extraíbles en muestra total vs límite máximo permitido

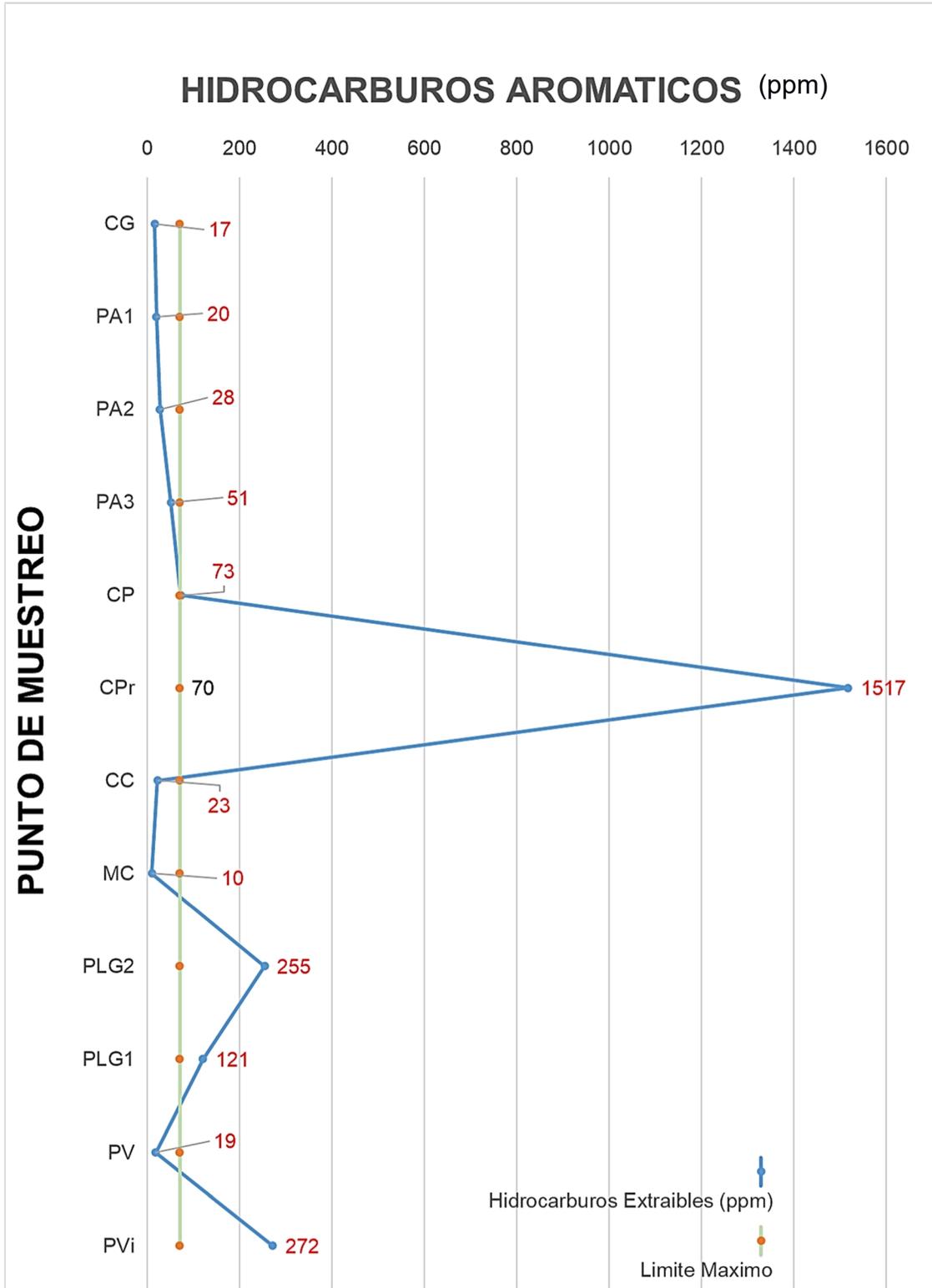
Tal y como pudo constatarse en la figura 43, de acuerdo a las relaciones de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos saturados, resinas y asfáltenos se presentan 2 grupos de muestras, lo que indica posiblemente dos fuentes de hidrocarburos en la zona estudiada, las fuentes de estos contaminantes derivan en parte de los drenajes que llevan las aguas residuales provenientes de la población y que son liberadas al mar sin ser tratadas previamente, el desecho indiscriminado de aceites al mar al realizar la reparación de los motores de las embarcaciones, fugas de combustibles presentes en las mismas, desechos sólidos arrojados al mar, entre otras. Estos contaminantes al llegar al mar son movilizados por las corrientes marinas, que en el caso de la costa varguense van desde el este a oeste, pudiendo así existir contaminantes en el Club Puerto Viejo, siendo esta la localización más al oeste estudiada, estos contaminantes orgánicos pueden provenir de los sedimentos dragados en el Club Camurí Grande y arrojados posteriormente al mar y de los acumulados en las zonas de Caraballeda Privada y el Puerto de la Guaira, esto evidencia el gran alcance que poseen los hidrocarburos en este sistema y la gran amenaza que representan para la sociedad, ya que, el simple hecho de que estos hidrocarburos estén presentes en este medio representa un gran riesgo ambiental.

Al confrontar los datos obtenidos para la concentración (ppm) de la fracción de hidrocarburos aromáticos por kilogramo de suelo (tabla 19) con el límite de 70ppm para sedimentos no contaminados propuesto por la UNESCO en 1984 (figura 50), 5 muestras poseen valores superiores al límite, Caraballeda Publica, Caraballeda Privada, Puerto de la Guaira 1, Puerto de la Guaira 2 y Puerto Viejo, esto evidencia nuevamente la alta carga de contaminantes a los que está expuesta la zona estudiada, contaminantes que de igual forma están presentes en el agua, ya que fueron captados por el dispositivo de membrana semipermeable, es importante destacar que, aunque no se pudo determinar de manera cuantitativa la concentración de hidrocarburos aromáticos en el agua, ya que la concentración expresada es en función de los gramos de aceite empelado, el hecho de haber podido extraer hidrocarburos Aromaticos de las aguas estudiadas, viola el límite establecido en el Decreto 883, el cual establece que los derivados del petróleo deben estar ausente en las aguas empleadas para el aprovechamiento turístico y de alimentación, esto es más grave si se piensa que el sedimento a mayor profundidad es más fino, y ya que la corriente se lleva estos compuestos a zonas mucho más profundas,

siendo allí donde habitan los peces empleados para el consumo de la población, pueden bioacumularse en toda la cadena trófica.

Tabla 19 Hidrocarburos Aromaticos en base a sedimento total.

| Punto de Muestreo | Sedimento total (Kg) | Hidrocarburos Aromáticos en 10 g sedimentos fino (mg) | Hidrocarburos Aromáticos sedimento total (ppm) |
|--------------------------------|----------------------|---|--|
| CAMURI GRANDE (CG) | 0,065 ± 0,001 | 1,065 ± 0,002 | 16,505 ± 0,001 |
| PUERTO AZUL 1 (PA1) | 0,012 ± 0,001 | 0,249 ± 0,002 | 19,972 ± 0,001 |
| PUERTO AZUL 2 (PA2) | 0,018 ± 0,001 | 0,510 ± 0,002 | 27,618 ± 0,001 |
| PUERTO AZUL 3 (PA3) | 0,023 ± 0,001 | 1,170 ± 0,002 | 51,169 ± 0,001 |
| CARABALLEDA PUBLICA (CP) | 0,031 ± 0,001 | 2,280 ± 0,002 | 72,799 ± 0,001 |
| CLUB CARABALLEDA PRIVADA (CPr) | 0,022 ± 0,001 | 33,380 ± 0,002 | 1517,046 ± 0,001 |
| CAMURI CHICO (CC) | 0,087 ± 0,001 | 1,965 ± 0,002 | 22,500 ± 0,001 |
| MACUTO (MC) | 0,035 ± 0,001 | 0,350 ± 0,002 | 9,912 ± 0,001 |
| PUERTO DE LA GUARIA 2 (PLG2) | 0,041 ± 0,001 | 10,365 ± 0,002 | 254,559 ± 0,001 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1) | 0,022 ± 0,001 | 2,700 ± 0,002 | 120,976 ± 0,001 |
| PLAYA VERDE (PV) | 0,025 ± 0,001 | 0,475 ± 0,002 | 18,813 ± 0,001 |
| PUERTO VIEJO (PVi) | 0,016 ± 0,001 | 4,480 ± 0,002 | 271,731 ± 0,001 |



CAMURI GRANDE (CP), PUERTO AZUL (PA), CARABALLEDA PUBLICA (CP), CARABALLEDA PRIVADA (CPr), PUERTO DE LA GUAIRA 2 (PLG2), PUERTO DE LA GUAIRA 3 (PLG3), PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1), PUERTO VIEJO (PVi)

Figura 50 Hidrocarburos Aromaticos en base a sedimento total vs límite máximo

V. CONCLUSIONES

- Los porcentajes de cenizas para las muestras de sedimentos se encontraban en un rango de entre 88,92-97,97%.
- Los porcentajes de humedad para las muestras de sedimentos se encontraron en un rango de entre 0,60 - 11,85%.
- Los porcentajes de las distintas fracciones de sedimento no son condicionantes en cuanto a la cantidad de hidrocarburos que los sedimentos de fondo puedan poseer, esto se encuentra regido por la dinámica del ambiente en el que se encuentran.
- Al correlacionar los hidrocarburos aromáticos con los hidrocarburos saturados en muestras de sedimento se evidencian 2 grupos lo que sugiere dos fuentes antrópicas de hidrocarburos.
- Los hidrocarburos extraíbles de sedimentos están presentes a lo largo de toda la costa estudiada del Edo. Vargas, teniendo mayores valores en el Club Caraballeda Privada 3.532,654 ppm y el Puerto de la Guaira 798,427 – 1.211,324 ppm, sin embargo, sus valores se encuentran por debajo del límite nacional permitido, de 10.000ppm
- Los hidrocarburos aromáticos en muestras de sedimento en las zonas de Caraballeda Privada $1517,046 \pm 0,001$ ppm, el Puerto de a Guaira 120,976 - 254,559 ppm y Puerto Viejo $271,731 \pm 0,001$ ppm, se encuentran por encima del límite establecido por la UNESCO en 1984 de 70 ppm.
- En las muestras de agua los puntos donde se extrajeron cantidades mayores de hidrocarburos Aromaticos corresponden al Puerto de la Guaira 0,271 - 0,548% y Caraballeda Privada $0,5969 \pm 0,0009$ %.
- Las zonas comprendidas desde el este de Naiguatá hasta Caraballeda Privada son las zonas menos alteradas por contaminantes orgánicos.
- Las quebradas y desagües que transportan aguas negras o desechos representan una fuente de aporte importante para zonas con baja movilización de sedimentos.

VI. RECOMENDACIONES

- Realizar análisis a las fracciones de hidrocarburos extraíbles por Cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM) para evaluar el tipo de contaminante orgánico presente.
- Realizar estudios en cuanto a hidrocarburos extraíbles a los sedimentos presentes en las quebradas que vierten sus aguas a la zona estudiada durante este trabajo de investigación.
- Hacer uso de más de un Dispositivo de Membrana Semipermeable (DMS) con la finalidad de recolectar un mayor número de muestras en cada punto seleccionado, esto para obtener una mejor representación del ambiente estudiado.
- Realizar la extracción con ultrasonido de las 2 membranas del DMS por separado, debido a que el volumen de aceite que se usa para la recolección de los contaminantes, en grandes cantidades, puede saturar la columna cromatográfica e impedir una separación efectiva de la fracción de saturados y aromáticos.
- Realizar estudios al sedimento posterior al rompeolas, con el fin de observar si existe una acumulación mayor en esas zonas, ya que estos rompeolas representan obstáculos en la movilización de los hidrocarburos.
- Realizar análisis de partículas atmosféricas en las zonas estudiadas para comparar como es la distribución de los hidrocarburos más ligeros en las 3 fases, sedimento agua y aire.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (1995). *Resumen de salud pública. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)*. [Documento en línea]. Disponible en: [Consulta: 8 de marzo de 2016].
- ASTDR, 1998. *Reseña Toxicológica de los Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPH)*. Atlanta, EE.UU., Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública. [Documento en línea]. Disponible en: https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts123.html [Consulta: 19 de marzo de 2016].
- Angulo, B (2000). *Optimización de la técnica de dispositivos de membranas semipermeables (DMS) para la detección de contaminantes orgánicos en medio acuático*. Tesis de pregrado. Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela.
- Agudo, A (2010). *Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Acercamiento a su problemática como riesgo laboral*. [Documento en línea]. Disponible en: [Consulta: 10 de mayo del 2016]
- Albert L. (2004). *Compuestos Orgánicos Persistentes. Toxicología ambiental*. Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. Ciudad Juárez, Chihuahua, México. 26pp
- Baird, C. (2001) *Química Ambiental*. Editorial Reverté S.A. España. 305-310pp
- Benítez P. Y Miranda L. (2013). Contaminación de aguas superficiales por residuos de plaguicidas en Venezuela y otros países de Latinoamérica. *Revista Internacional de Contaminación ambiental*, 29, 7-23pp.
- Bedair, H. M. & H. T. Al-Saad. 1992. Dissolved and Particulate Adsorbed Hydrocarbons in Water of Shatt Al-Arab River, *Iraq. Water, Air, Soil Pollution*. 61:397-408P.

- Bidleman, T. F.; A. A. Castleberry; W. T. Foreman; M. T. Zaransk & D. W. Wall. 1990. Petroleum Hydrocarbons in the Surface Water of Two Studies in the Southeastern United States. *Est. Coast Shelf Science*. 30:91-109P.
- Bird, E. (2nd ed.) (2008). *Coastal Geomorphology*. University of Melbourne, Australia: John Wiley & Sons Ltd. 163-331pp.
- Borgå, K., Fisk, A., Hargrave, B., Hoekstra, P., Swackhamer, D., & Muir, D. (2005). Bioaccumulation Factors for PCBs Revisited. *Environmental Science & Technology*, 39(12), 4523-4532.
- Bustamante, J., Navarro, P., Arana, G., de Diego, A., & Madariaga, J. (2013). Ultrasound assisted dialysis of semi-permeable membrane devices for the simultaneous analysis of a wide number of persistent organic pollutants. *Talanta*, 114, 32-37.
- Corral, M., Vergara, E., & Barragan, N. (2012). ESTUDIO DE DISPERSIÓN DE HIDROCARBUROS EN MEDIO MARINO. XVI Congreso Internacional De Ingeniería De Proyectos.
- Decreto N° 833 (1995). Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. República Bolivariana de Venezuela. Disponible en: <http://noticias.foroambientalista.org/wp-content/uploads/2010/10/Decreto833.pdf> [Consulta: 10 de mayo del 2016]
- Doménech, X. (5th ed.). (2000). *Química ambiental el impacto ambiental de los residuos*. Madrid, España: Fareso, S.A.180pp.
- Dronkers, J. (2005). *Dynamics of coastal systems*. Singapore: World Scientific Pub. Co. 512pp.

- EMD Millipore (2016). Life Science, Industrial & Lab Chemicals. Disponible en: <http://www.merckmillipore.com/VE/es?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.co.ve%2F&bd=1> [consultada el 17 de marzo de 2016].
- EPA. (2001). Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. EPA 823-B-01-002. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC. Disponible en: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/collectionmanual.pdf> [consultada el 17 de marzo de 2016].
- Fernández R., Gómez H., Galarraga F., Hernández J., Roschman A. y Escalona A. (2013). Biomonitorio activo de hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire del valle de Caracas-Venezuela, empleando el liquen *Parmotrema sancti-angelii* (LYNGE) Hale. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29 (4): 261-267.
- Fullerton, D., Bruce, N., & Gordon, S. (2008). Indoor air pollution from biomass fuel smoke is a major health concern in the developing world. *Transactions of The Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene*, 102(9), 843-851. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trstmh.2008.05.028>
- Gaspari, L., Chang, S., Santella, R., Garte, S., Pedotti, P., & Taioli, E. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts in human sperm as a marker of DNA damage and infertility. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 535(2), 155-160. [http://dx.doi.org/10.1016/s1383-5718\(02\)00297-8](http://dx.doi.org/10.1016/s1383-5718(02)00297-8)
- Google. (a) (s.f.). [Mapa de Vargas, Venezuela en Google maps]., 10° 38.216' N 66° 53.508' W. [Consultado el 05 de febrero de 2016].
- Google. (b) (s.f.). [Mapa de Vargas, Venezuela en Google maps]. [Documento en línea]. Disponible en: [Consultado el 05 de febrero de 2016].

- Guerra J. (2013). *Estudio de los hidrocarburos aromáticos policíclicos asociados a los sedimentos de fondo de la Cuenca del Río Tuy, Venezuela*. Tesis de pregrado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Hatzinger, P. & Alexander, M. (1995). Effect of Aging of Chemicals in Soil on Their Biodegradability and Extractability. *Environmental Science & Technology*, 29(2), 537-545.
- Huckins J., Petty J., Booig J. (2006). Monitors of Organic Chemicals in the Environment Semipermeable Membrane Devices. *Springer Science + Business Media*, LLC. pg 223.
- INECC-CCA, (2010). *Manual de métodos de muestreo y preservación de muestras de las sustancias prioritarias para las matrices prioritarias del proname*. México, p. 55 [Documento en línea]. Disponible en: [Consultado el 05 de febrero de 2016].
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático "INECC" (2013). Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs). Mexico. Disponible en Consultado el 25 de agosto de 2016.
- Karacık, B., Okay, O., Henkelmann, B., Pfister, G., & Schramm, K. (2013). Water concentrations of PAH, PCB and OCP by using semipermeable membrane devices and sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 70(1-2), 258-265.
- Lesser, I. J. M. 1995. Prospección de Contaminación de Acuíferos por Hidrocarburos. *Geólogos*. 1(6):5-8P.
- La Riva, S (2015). *Optimización del muestreo de aguas empleando la técnica de Dispositivo de Membrana Semipermeable (DMS) para la determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)*. Tesis de pregrado. Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela.

- Limnotec, (2012). Dragas / Amostradores de invertebrados bentónicos. [Documento en línea]. Disponible en: [Consultado el 05 de febrero de 2016].
- Lorimor, R. (2016). Environmental Sampling Technologies- The Leader in Semipermeable Membrane Devices (SPMDs). Est-lab.com. [Documento en línea]. Disponible en: [Consultado el 02 de febrero de 2016].
- Maruya, K., Risebrough, R., & Horne, A. (1997). The bioaccumulation of polynuclear aromatic hydrocarbons by benthic invertebrates in an intertidal marsh. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(6), 1087-1097. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.5620160601>
- Marrucci, A., Marras, B., Campisi, S., & Schintu, M. (2013). Using SPMDs to monitor the seawater concentrations of PAHs and PCBs in marine protected areas (Western Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin*, 75(1-2), 69-75.
- Méndez, J. (2006). *Geología Física*. Caracas, Venezuela: PDVSA INTEVEP. 175pp.
- MORALES R. (2011). *REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS POR CONSORCIOS MICROBIANOS AUTÓCTONOS EN EL SUELO, EN LA PLAYA "PUERTA LA BARRA", MUNICIPIO CARIRUBANA, ESTADO FALCÓN*. UNIVERSIDAD EXPERIMENTAL "FRANCISCO DE MIRANDA", FALCÓN, VENEZUELA.
- Neff, J.M. (1978). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment and cancer risk to aquatic organisms and man. En el simposio: Symposium: "*Carcinogenic Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Marine Environment*", Pensacola, Florida pp. 385-409.
- Nichols, G. (1999). *Sedimentology and stratigraphy*. Oxford: Blackwell Science. 411pp.

- Ortiz S. (2009). *Determinación del contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos en los sedimentos superficiales del saco del golfo de Cariaco, estado sucre, Venezuela*. Tesis de pregrado. Universidad de Oriente
- O'Sullivan, G. (2014). *Environmental Forensics for Persistent Organic Pollutants*. Elsevier. 424pp
- Perera, F., Hemminki, K., Jedrychowski, W., Whyatt, R., Campbell, U., Hsu, Y., Santella, R., Albertini, R., O'Neill, J.P., (2002). In utero DNA damage from environmental pollution is associated with somatic gene mutation in newborns. *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention* 11, 1134–1137.
- Ping, L. y Panuwat, H. (2006). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on lime spray dryer (LSD) ash using different extraction methods. *Chemosphere*, 62. 265-274pp.
- Pino, V. (2002) *Extracción y pre-concentración micelar. Aplicación a la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de interés medioambiental*. Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Universidad de La Laguna. España.81-82pp
- Ritter, L. Solomon, K.R. Forget, J. Stemeroff, M. O'Leary, C. (1995). *A review of selected persistent organic pollutants, United Nations Environment Programme (UNEP)*. 145pp
- Silva, T., Lopes, S., Spörl, G., Knoppers, B. and Azevedo, D. (2013). Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system. *Microchemical Journal*, 109, pp.178-188.
- Singh, K., Mohan, D., Singh, V., & Malik, A. (2005). Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments—a tributary of the Ganges, *India*. *Journal of Hydrology*, 312(1-4), 14-27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.01.021>

- Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. (6th) (2010). *Principios de análisis instrumental*. México, D.F.: Cengage Learning. 288-315pp.
- Sun, P., Weavers, L., Taerakul, P., & Walker, H. (2006). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on lime spray dryer (LSD) ash using different extraction methods. *Chemosphere*, 62(2), 265-274.
- United Nations Environment Programme (UNEP). (2004). *Guidance for a Global Monitoring Programme for Persistent Organic Pollutants*. UNEP Chemicals Ginebra. Suiza: 103.
- United Nations Environment Programme. *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)*. [Documento en línea]. Disponible en: [Consultado el 8 de diciembre de 2015]
- Urbani F. (2002). *Geología del área de la autopista y carretera vieja Caracas - La Guaira, Distrito Capital y estado Vargas*. Guía de excursión. Geos 8, UCV, Caracas, 35.
- Valera, Gustavo. (2007) INFORME FINAL DISEÑO MONITOREO FRENTE DERRAMES DE HIDROCARBUROS. 1ra ed. Quillota: Proyectos y Asesorías Ambientales.
- Vargas, (2013). Información del Estado Vargas. [Documento en línea]. Disponible en: [http://www.venezuelatuya.com /estados/vargas.htm](http://www.venezuelatuya.com/estados/vargas.htm) [Consultado el 8 de mayo de 2016].
- Vargas M., Romero G., Palencia A., Rivero E. y Piñero S. (2013). Equivalentes tóxicos de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en particulado atmosférico en Valencia, Venezuela. Universidad de Carabobo. Estado Carabobo, Venezuela. *Acta Toxicológica Argentina* 21(2): 69-77.
- Vergara, E., Barragán, N., & Corral, M. (2012). *ESTUDIO DE DISPERSIÓN DE HIDROCARBUROS EN MEDIO MARINO*. Retrieved 24 April 2017, from

http://www.aepro.com/files/congresos/2012valencia/CIIP12_0838_0845.3761.pdf

VIII. ANEXOS

1. Fórmulas para evaluar la reproducibilidad de los datos

1.1. Media Aritmética

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Tomado de: Skoog, D, 2010

1.2. Desviación Estándar

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Tomado de: Skoog, D, 2010

1.3. Coeficiente de Variación

$$CV = \frac{S_x}{\bar{X}} \cdot 100$$

Tomado de: Skoog, D, 2010

Donde:

S_x = Desviación Estándar.

\bar{x} = Media Aritmética.

2. Ultrasonido transsonic TP 690

Empleado para la extracción de la fracción orgánica de las muestras de agua



3. Parámetros Estadísticos para las muestras de sedimento

3.1. Porcentaje de Ceniza

| Muestra | Repetición | Masa Crisol vacío + tapa (g) | Masa Crisol + Tapa + Muestra (g) | Masa 1° Pesada (g) | Masa 2° Pesada (g) | % de ceniza | Media % de ceniza | Coefficiente de variación |
|--------------------------------|------------|------------------------------|----------------------------------|--------------------|--------------------|----------------|-------------------|---------------------------|
| CAMURI GRANDE (CG) | A | 21,567 ± 0,001 | 22,631 ± 0,001 | 22,602 ± 0,001 | 22,601 ± 0,001 | 98,135 ± 0,168 | 98,0 ± 0,2 | 0,2 |
| | B | 21,765 ± 0,001 | 22,823 ± 0,001 | 22,793 ± 0,001 | 22,791 ± 0,001 | 97,934 ± 0,169 | | |
| | C | 21,657 ± 0,001 | 22,721 ± 0,001 | 22,689 ± 0,001 | 22,688 ± 0,001 | 97,851 ± 0,168 | | |
| PUERTO AZUL 1 (PA1) | A | 21,513 ± 0,001 | 22,584 ± 0,001 | 22,523 ± 0,001 | 22,522 ± 0,001 | 95,980 ± 0,167 | 95,0 ± 0,9 | 0,9 |
| | B | 21,230 ± 0,001 | 22,239 ± 0,001 | 22,166 ± 0,001 | 22,163 ± 0,001 | 94,313 ± 0,178 | | |
| | C | 21,194 ± 0,001 | 22,206 ± 0,001 | 22,134 ± 0,001 | 22,133 ± 0,001 | 94,632 ± 0,177 | | |
| PUERTO AZUL 2 (PA2) | A | 21,446 ± 0,001 | 22,454 ± 0,001 | 22,408 ± 0,001 | 22,408 ± 0,001 | 96,011 ± 0,178 | 96,4 ± 0,4 | 0,4 |
| | B | 21,483 ± 0,001 | 22,536 ± 0,001 | 22,496 ± 0,001 | 22,494 ± 0,001 | 96,564 ± 0,170 | | |
| | C | 22,326 ± 0,001 | 23,376 ± 0,001 | 23,335 ± 0,001 | 23,335 ± 0,001 | 96,650 ± 0,171 | | |
| PUERTO AZUL 3 (PA3) | A | 21,605 ± 0,001 | 22,609 ± 0,001 | 22,554 ± 0,001 | 22,553 ± 0,001 | 95,781 ± 0,179 | 95,7 ± 0,1 | 0,1 |
| | B | 21,725 ± 0,001 | 22,758 ± 0,001 | 22,701 ± 0,001 | 22,700 ± 0,001 | 95,705 ± 0,173 | | |
| | C | 21,603 ± 0,001 | 22,608 ± 0,001 | 22,552 ± 0,001 | 22,551 ± 0,001 | 95,685 ± 0,178 | | |
| CARABALLEDA PUBLICA (CP) | A | 21,789 ± 0,001 | 22,796 ± 0,001 | 22,723 ± 0,001 | 22,721 ± 0,001 | 93,653 ± 0,178 | 94,2 ± 0,5 | 0,5 |
| | B | 21,675 ± 0,001 | 22,689 ± 0,001 | 22,621 ± 0,001 | 22,620 ± 0,001 | 94,297 ± 0,177 | | |
| | C | 21,547 ± 0,001 | 22,567 ± 0,001 | 22,501 ± 0,001 | 22,500 ± 0,001 | 94,529 ± 0,176 | | |
| CLUB CARABALLEDA PRIVADA (CPr) | A | 21,829 ± 0,001 | 22,864 ± 0,001 | 22,650 ± 0,001 | 22,644 ± 0,001 | 88,923 ± 0,174 | 88,9 ± 0,5 | 0,6 |
| | B | 22,199 ± 0,001 | 23,231 ± 0,001 | 23,020 ± 0,001 | 23,016 ± 0,001 | 89,434 ± 0,175 | | |
| | C | 22,442 ± 0,001 | 23,540 ± 0,001 | 23,310 ± 0,001 | 23,308 ± 0,001 | 88,411 ± 0,164 | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|---|--------|---|-------|--------|---|-------|--------|---|-------|--------|---|-------|--------|---|-------|------|---|-----|-----|
| CAMURI CHICO (CC) | A | 21,114 | ± | 0,001 | 22,156 | ± | 0,001 | 22,046 | ± | 0,001 | 22,042 | ± | 0,001 | 94,438 | ± | 0,172 | | | | |
| | B | 21,710 | ± | 0,001 | 22,746 | ± | 0,001 | 22,640 | ± | 0,001 | 22,635 | ± | 0,001 | 94,711 | ± | 0,173 | 94,8 | ± | 0,4 | 0,4 |
| | C | 21,526 | ± | 0,001 | 22,556 | ± | 0,001 | 22,451 | ± | 0,001 | 22,450 | ± | 0,001 | 95,194 | ± | 0,174 | | | | |
| MACUTO (MC) | A | 21,613 | ± | 0,001 | 22,639 | ± | 0,001 | 22,593 | ± | 0,001 | 22,591 | ± | 0,001 | 96,783 | ± | 0,175 | | | | |
| | B | 21,507 | ± | 0,001 | 22,586 | ± | 0,001 | 22,536 | ± | 0,001 | 22,535 | ± | 0,001 | 96,661 | ± | 0,166 | 96,9 | ± | 0,4 | 0,4 |
| | C | 21,769 | ± | 0,001 | 22,789 | ± | 0,001 | 22,748 | ± | 0,001 | 22,747 | ± | 0,001 | 97,361 | ± | 0,176 | | | | |
| PUERTO DE LA GUARIA 2 (PLG2) | A | 21,416 | ± | 0,001 | 22,460 | ± | 0,001 | 22,328 | ± | 0,001 | 22,326 | ± | 0,001 | 89,686 | ± | 0,172 | | | | |
| | B | 21,913 | ± | 0,001 | 22,944 | ± | 0,001 | 22,819 | ± | 0,001 | 22,818 | ± | 0,001 | 90,351 | ± | 0,174 | 90,2 | ± | 0,5 | 0,6 |
| | C | 21,554 | ± | 0,001 | 22,559 | ± | 0,001 | 22,439 | ± | 0,001 | 22,438 | ± | 0,001 | 90,607 | ± | 0,179 | | | | |
| PUERTO DE LA GUARIA 1 (PLG1) | A | 20,910 | ± | 0,001 | 21,966 | ± | 0,001 | 21,857 | ± | 0,001 | 21,856 | ± | 0,001 | 91,179 | ± | 0,170 | | | | |
| | B | 22,222 | ± | 0,001 | 23,265 | ± | 0,001 | 23,161 | ± | 0,001 | 23,160 | ± | 0,001 | 91,555 | ± | 0,172 | 91,4 | ± | 0,2 | 0,2 |
| | C | 21,346 | ± | 0,001 | 22,376 | ± | 0,001 | 22,273 | ± | 0,001 | 22,272 | ± | 0,001 | 91,545 | ± | 0,174 | | | | |
| PLAYA VERDE (PV) | A | 21,609 | ± | 0,001 | 22,688 | ± | 0,001 | 22,651 | ± | 0,001 | 22,647 | ± | 0,001 | 97,185 | ± | 0,166 | | | | |
| | B | 21,912 | ± | 0,001 | 22,987 | ± | 0,001 | 22,950 | ± | 0,001 | 22,948 | ± | 0,001 | 97,363 | ± | 0,166 | 97,3 | ± | 0,1 | 0,1 |
| | C | 21,219 | ± | 0,001 | 22,221 | ± | 0,001 | 22,185 | ± | 0,001 | 22,183 | ± | 0,001 | 97,269 | ± | 0,179 | | | | |
| PUERTO VIEJO (PVI) | A | 21,689 | ± | 0,001 | 22,709 | ± | 0,001 | 22,601 | ± | 0,001 | 22,599 | ± | 0,001 | 91,611 | ± | 0,176 | | | | |
| | B | 21,741 | ± | 0,001 | 22,770 | ± | 0,001 | 22,665 | ± | 0,001 | 22,662 | ± | 0,001 | 91,886 | ± | 0,174 | 91,8 | ± | 0,2 | 0,2 |
| | C | 21,737 | ± | 0,001 | 22,776 | ± | 0,001 | 22,669 | ± | 0,001 | 22,668 | ± | 0,001 | 91,966 | ± | 0,173 | | | | |

3.2. Porcentaje de Humedad

| Muestra | Repetición | Crisol vacío + tapa | Crisol + Tapa + Muestra | 1 | 2 | 3 | % de Humedad | Media % de Humedad | Coefficiente de variación | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|------------|---------------------|-------------------------|-------|--------|---|--------------|--------------------|---------------------------|-------|--------|---|-------|--------|---|-------|------|---|------|------|---|------|------|
| CAMURI GRANDE (CG) | A | 21,459 | ± | 0,001 | 22,509 | ± | 0,001 | 22,502 | ± | 0,001 | 22,499 | ± | 0,001 | 22,498 | ± | 0,001 | 1,06 | ± | 0,03 | | | | |
| | B | 21,485 | ± | 0,001 | 22,495 | ± | 0,001 | 22,492 | ± | 0,001 | 22,486 | ± | 0,001 | 22,485 | ± | 0,001 | 1,00 | ± | 0,03 | 1,04 | ± | 0,03 | 2,90 |
| | C | 21,937 | ± | 0,001 | 22,998 | ± | 0,001 | 22,990 | ± | 0,001 | 22,988 | ± | 0,001 | 22,987 | ± | 0,001 | 1,05 | ± | 0,03 | | | | |
| PUERTO AZUL 1 (PA1) | A | 21,695 | ± | 0,001 | 22,695 | ± | 0,001 | 22,678 | ± | 0,001 | 22,676 | ± | 0,001 | 22,676 | ± | 0,001 | 1,94 | ± | 0,03 | 1,97 | ± | 0,03 | 1,52 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|-------|--------|-------|--------|------|
| | B | 22,245 | ± 0,001 | 23,270 | ± 0,001 | 23,252 | ± 0,001 | 23,251 | ± 0,001 | 23,250 | ± 0,001 | 1,99 | ± 0,03 | | | |
| | C | 20,892 | ± 0,001 | 21,915 | ± 0,001 | 21,898 | ± 0,001 | 21,895 | ± 0,001 | 21,895 | ± 0,001 | 1,99 | ± 0,03 | | | |
| | A | 21,671 | ± 0,001 | 22,680 | ± 0,001 | 22,674 | ± 0,001 | 22,674 | ± 0,001 | 22,674 | ± 0,001 | 0,60 | ± 0,03 | | | |
| PUERTO AZUL 2 (PA2) | B | 21,463 | ± 0,001 | 22,446 | ± 0,001 | 22,441 | ± 0,001 | 22,440 | ± 0,001 | 22,440 | ± 0,001 | 0,61 | ± 0,03 | 0,60 | ± 0,01 | 1,66 |
| | C | 21,474 | ± 0,001 | 22,487 | ± 0,001 | 22,481 | ± 0,001 | 22,480 | ± 0,001 | 22,481 | ± 0,001 | 0,60 | ± 0,03 | | | |
| | A | 22,044 | ± 0,001 | 23,049 | ± 0,001 | 23,040 | ± 0,001 | 23,036 | ± 0,001 | 23,035 | ± 0,001 | 1,41 | ± 0,03 | | | |
| PUERTO AZUL 3 (PA3) | B | 22,144 | ± 0,001 | 23,186 | ± 0,001 | 23,175 | ± 0,001 | 23,171 | ± 0,001 | 23,171 | ± 0,001 | 1,46 | ± 0,03 | 1,42 | ± 0,03 | 2,11 |
| | C | 21,567 | ± 0,001 | 22,653 | ± 0,001 | 22,640 | ± 0,001 | 22,638 | ± 0,001 | 22,638 | ± 0,001 | 1,40 | ± 0,03 | | | |
| | A | 21,405 | ± 0,001 | 22,456 | ± 0,001 | 22,448 | ± 0,001 | 22,445 | ± 0,001 | 22,444 | ± 0,001 | 1,15 | ± 0,03 | | | |
| CARABALLED A PUBLICA (CP) | B | 21,309 | ± 0,001 | 22,318 | ± 0,001 | 22,309 | ± 0,001 | 22,307 | ± 0,001 | 22,306 | ± 0,001 | 1,20 | ± 0,03 | 1,18 | ± 0,03 | 2,53 |
| | C | 21,523 | ± 0,001 | 22,540 | ± 0,001 | 22,531 | ± 0,001 | 22,529 | ± 0,001 | 22,528 | ± 0,001 | 1,19 | ± 0,03 | | | |
| | A | 21,606 | ± 0,001 | 22,628 | ± 0,001 | 22,530 | ± 0,001 | 22,521 | ± 0,001 | 22,520 | ± 0,001 | 11,82 | ± 0,03 | | | |
| CLUB CARABALLED A PRIVADA (CPr) | B | 21,901 | ± 0,001 | 22,912 | ± 0,001 | 22,814 | ± 0,001 | 22,806 | ± 0,001 | 22,805 | ± 0,001 | 11,84 | ± 0,03 | 11,85 | ± 0,04 | 0,34 |
| | C | 21,850 | ± 0,001 | 22,885 | ± 0,001 | 22,787 | ± 0,001 | 22,776 | ± 0,001 | 22,775 | ± 0,001 | 11,89 | ± 0,03 | | | |
| | A | 21,242 | ± 0,001 | 22,279 | ± 0,001 | 22,224 | ± 0,001 | 22,222 | ± 0,001 | 22,222 | ± 0,001 | 5,82 | ± 0,03 | | | |
| CAMURI CHICO (CC) | B | 21,808 | ± 0,001 | 22,810 | ± 0,001 | 22,758 | ± 0,001 | 22,754 | ± 0,001 | 22,753 | ± 0,001 | 6,03 | ± 0,03 | 5,93 | ± 0,10 | 1,68 |
| | C | 21,664 | ± 0,001 | 22,678 | ± 0,001 | 22,626 | ± 0,001 | 22,622 | ± 0,001 | 22,621 | ± 0,001 | 5,96 | ± 0,03 | | | |
| | A | 21,766 | ± 0,001 | 22,777 | ± 0,001 | 22,764 | ± 0,001 | 22,762 | ± 0,001 | 22,762 | ± 0,001 | 1,51 | ± 0,03 | | | |
| MACUTO (MC) | B | 22,201 | ± 0,001 | 23,226 | ± 0,001 | 23,212 | ± 0,001 | 23,211 | ± 0,001 | 23,210 | ± 0,001 | 1,59 | ± 0,03 | 1,55 | ± 0,04 | 2,58 |
| | C | 22,325 | ± 0,001 | 23,369 | ± 0,001 | 23,357 | ± 0,001 | 23,353 | ± 0,001 | 23,353 | ± 0,001 | 1,56 | ± 0,03 | | | |
| | A | 21,653 | ± 0,001 | 22,673 | ± 0,001 | 22,650 | ± 0,001 | 22,645 | ± 0,001 | 22,644 | ± 0,001 | 2,93 | ± 0,03 | | | |
| PUERTO DE LA GUAIRA 2 (PLG2) | B | 22,128 | ± 0,001 | 23,151 | ± 0,001 | 23,130 | ± 0,001 | 23,123 | ± 0,001 | 23,122 | ± 0,001 | 2,92 | ± 0,03 | 2,94 | ± 0,02 | 0,68 |
| | C | 21,694 | ± 0,001 | 22,702 | ± 0,001 | 22,684 | ± 0,001 | 22,674 | ± 0,001 | 22,673 | ± 0,001 | 2,96 | ± 0,03 | | | |
| | A | 21,776 | ± 0,001 | 22,820 | ± 0,001 | 22,805 | ± 0,001 | 22,802 | ± 0,001 | 22,801 | ± 0,001 | 1,85 | ± 0,03 | | | |
| PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1) | B | 21,479 | ± 0,001 | 22,513 | ± 0,001 | 22,500 | ± 0,001 | 22,495 | ± 0,001 | 22,494 | ± 0,001 | 1,87 | ± 0,03 | 1,85 | ± 0,03 | 1,62 |
| | C | 22,550 | ± 0,001 | 23,575 | ± 0,001 | 23,562 | ± 0,001 | 23,558 | ± 0,001 | 23,557 | ± 0,001 | 1,82 | ± 0,03 | | | |
| | A | 22,269 | ± 0,001 | 23,287 | ± 0,001 | 23,278 | ± 0,001 | 23,277 | ± 0,001 | 23,276 | ± 0,001 | 1,09 | ± 0,03 | | | |
| PLAYA VERDE (PV) | B | 21,252 | ± 0,001 | 22,294 | ± 0,001 | 22,286 | ± 0,001 | 22,284 | ± 0,001 | 22,283 | ± 0,001 | 1,07 | ± 0,03 | 1,09 | ± 0,03 | 2,74 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|---|--------|---|-------|--------|---|-------|--------|---|-------|--------|---|-------|--------|---|-------|------|---|------|------|---|------|------|
| PUERTO VIEJO (PVI) | C | 21,816 | ± | 0,001 | 22,898 | ± | 0,001 | 22,890 | ± | 0,001 | 22,887 | ± | 0,001 | 22,886 | ± | 0,001 | 1,12 | ± | 0,03 | | | | |
| | A | 21,367 | ± | 0,001 | 22,439 | ± | 0,001 | 22,418 | ± | 0,001 | 22,412 | ± | 0,001 | 22,411 | ± | 0,001 | 2,68 | ± | 0,03 | | | | |
| | B | 21,423 | ± | 0,001 | 22,435 | ± | 0,001 | 22,415 | ± | 0,001 | 22,410 | ± | 0,001 | 22,409 | ± | 0,001 | 2,64 | ± | 0,03 | 2,67 | ± | 0,03 | 1,12 |
| | C | 21,896 | ± | 0,001 | 22,930 | ± | 0,001 | 22,909 | ± | 0,001 | 22,904 | ± | 0,001 | 22,903 | ± | 0,001 | 2,68 | ± | 0,03 | | | | |

4. Hidrocarburos extraíbles de Petróleo

4.1. Masa dedales referentes a extracción de Hidrocarburos extraíbles de Petróleo.

| Punto de Muestreo | Repetición | Dedal Vacío (g) | | Muestra (g) | | Muestra Seca (g) | | | | |
|-----------------------------------|------------|-----------------|---|-------------|---------|------------------|--------|-------|---|------|
| CAMURI GRANDE (CG) | A | 4,9132 | ± | 0,0001 | 10,0039 | ± | 0,0001 | 9,99 | ± | 0,03 |
| | B | 5,0043 | ± | 0,0001 | 10,0256 | ± | 0,0001 | 10,02 | ± | 0,03 |
| PUERTO AZUL 1 (PA1) | A | 4,8204 | ± | 0,0001 | 10,0753 | ± | 0,0001 | 10,06 | ± | 0,03 |
| | B | 4,9605 | ± | 0,0001 | 10,0019 | ± | 0,0001 | 9,98 | ± | 0,03 |
| PUERTO AZUL 2 (PA2) | A | 4,9659 | ± | 0,0001 | 10,0044 | ± | 0,0001 | 10,00 | ± | 0,03 |
| | B | 5,1005 | ± | 0,0001 | 10,0208 | ± | 0,0001 | 10,01 | ± | 0,03 |
| PUERTO AZUL 3 (PA3) | A | 4,9726 | ± | 0,0001 | 10,0299 | ± | 0,0001 | 10,02 | ± | 0,03 |
| | B | 5,1272 | ± | 0,0001 | 10,0514 | ± | 0,0001 | 10,04 | ± | 0,03 |
| CARABALLEDA PUBLICA (CP) | A | 4,9036 | ± | 0,0001 | 10,0004 | ± | 0,0001 | 9,99 | ± | 0,03 |
| | B | 5,1319 | ± | 0,0001 | 10,0043 | ± | 0,0001 | 9,99 | ± | 0,03 |
| CLUB CARABALLEDA PRIVADA (CPr) | A | 4,8588 | ± | 0,0001 | 10,0759 | ± | 0,0001 | 9,96 | ± | 0,03 |
| | B | 5,0613 | ± | 0,0001 | 10,1327 | ± | 0,0001 | 10,01 | ± | 0,03 |
| CAMURI CHICO (CC) | A | 5,0172 | ± | 0,0001 | 10,0059 | ± | 0,0001 | 9,95 | ± | 0,03 |
| | B | 5,2139 | ± | 0,0001 | 10,1427 | ± | 0,0001 | 10,08 | ± | 0,03 |

| | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|---|--------|---|--------|---------|-----|--------|-------|-----|------|
| MACUTO (MC) | A | 4,8570 | ± | 0,0001 | 10,0039 | ± | 0,0001 | 9,99 | ± | 0,03 |
| | B | 4,9518 | ± | 0,0001 | 10,0050 | ± | 0,0001 | 9,99 | ± | 0,03 |
| PUERTO DE LA GUARIA 2 (PLG2) | A | 4,9233 | ± | 0,0001 | 10,0829 | ± | 0,0001 | 10,05 | ± | 0,03 |
| | B | 5,0698 | ± | 0,0001 | 10,0058 | ± | 0,0001 | 9,98 | ± | 0,03 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1) | A | 4,8583 | ± | 0,0001 | 10,0604 | ± | 0,0001 | 10,04 | ± | 0,03 |
| | B | 5,0869 | ± | 0,0001 | 10,0087 | ± | 0,0001 | 9,99 | ± | 0,03 |
| PLAYA VERDE (PV) | A | 5,0357 | ± | 0,0001 | 10,0770 | ± | 0,0001 | 10,07 | ± | 0,03 |
| | B | 5,1804 | ± | 0,0001 | 10,0942 | ± | 0,0001 | 10,08 | ± | 0,03 |
| PUERTO VIEJO (PVi) | A | 4,8374 | ± | 0,0001 | 10,1610 | ± | 0,0001 | 10,13 | ± | 0,03 |
| | B | 4,9766 | ± | 0,0001 | 10,0862 | ± | 0,0001 | 10,06 | ± | 0,03 |
| Blanco | A | 4,8174 | ± | 0,0001 | ---- | --- | ----- | --- | --- | --- |

4.2. Viales

| Punto de Muestreo | Vial Vacío (g) | | Vial + Muestra (g) | | Hidrocarburos Extraíbles (g) | | Porcentaje Hidrocarburos Extraíbles (g) | | Media % Hidrocarburos Extraíbles (g) | | Coefficiente de Variación |
|----------------------------|----------------|-----------|--------------------|-----------|------------------------------|-----------|---|--------|--------------------------------------|----------|---------------------------|
| CAMURI GRANDE (CG) | 2,51220 | ± 0,00001 | 2,51975 | ± 0,00001 | 0,00755 | ± 0,00001 | 0,07555 | ± 0,03 | 0,077 | ± 0,002 | 3,050 |
| | 2,51999 | ± 0,00001 | 2,52789 | ± 0,00001 | 0,00790 | ± 0,00001 | 0,07888 | ± 0,03 | | | |
| PUERTO AZUL 1 (PA1) | 2,49872 | ± 0,00001 | 2,50127 | ± 0,00001 | 0,00255 | ± 0,00001 | 0,02536 | ± 0,03 | 0,0260 | ± 0,0009 | 3,5036 |
| | 2,46951 | ± 0,00001 | 2,47217 | ± 0,00001 | 0,00266 | ± 0,00001 | 0,02665 | ± 0,03 | | | |
| PUERTO AZUL 2 (PA2) | 2,50588 | ± 0,00001 | 2,51005 | ± 0,00001 | 0,00417 | ± 0,00001 | 0,04171 | ± 0,03 | 0,041 | ± 0,002 | 4,127 |
| | 2,44231 | ± 0,00001 | 2,44625 | ± 0,00001 | 0,00394 | ± 0,00001 | 0,03934 | ± 0,03 | | | |
| PUERTO AZUL 3 (PA3) | 2,79999 | ± 0,00001 | 2,80710 | ± 0,00001 | 0,00711 | ± 0,00001 | 0,07099 | ± 0,03 | 0,070 | ± 0,002 | 2,271 |
| | 2,49999 | ± 0,00001 | 2,50689 | ± 0,00001 | 0,00690 | ± 0,00001 | 0,06874 | ± 0,03 | | | |
| | 2,54546 | ± 0,00001 | 2,55554 | ± 0,00001 | 0,01008 | ± 0,00001 | 0,10092 | ± 0,03 | | | |

| | | | | | | | | |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|---------------|-------|--|--|
| CARABALLEDA PUBLICA (CP) | 2,51176 ± 0,00001 | 2,52135 ± 0,00001 | 0,00959 ± 0,00001 | 0,09597 ± 0,03 | | | | |
| CLUB CARABALLEDA PRIVADA (CPr) | 2,47610 ± 0,00001 | 2,55260 ± 0,00001 | 0,07650 ± 0,00001 | 0,76827 ± 0,03 | 0,78 ± 0,01 | 1,84 | | |
| CAMURI CHICO (CC) | 2,49224 ± 0,00001 | 2,57120 ± 0,00001 | 0,07896 ± 0,00001 | 0,78848 ± 0,03 | | | | |
| | 2,49767 ± 0,00001 | 2,50732 ± 0,00001 | 0,00965 ± 0,00001 | 0,09703 ± 0,03 | 0,096 ± 0,002 | 2,006 | | |
| | 2,45992 ± 0,00001 | 2,46943 ± 0,00001 | 0,00951 ± 0,00001 | 0,09431 ± 0,03 | | | | |
| MACUTO (MC) | 2,52754 ± 0,00001 | 2,53025 ± 0,00001 | 0,00271 ± 0,00001 | 0,02713 ± 0,03 | 0,026 ± 0,001 | 4,033 | | |
| | 2,47690 ± 0,00001 | 2,47946 ± 0,00001 | 0,00256 ± 0,00001 | 0,02563 ± 0,03 | | | | |
| PUERTO DE LA GUARIA 2 (PLG2) | 2,47732 ± 0,00001 | 2,51083 ± 0,00001 | 0,03351 ± 0,00001 | 0,33332 ± 0,03 | 0,32 ± 0,01 | 3,81 | | |
| | 2,49669 ± 0,00001 | 2,52820 ± 0,00001 | 0,03151 ± 0,00001 | 0,31584 ± 0,03 | | | | |
| PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1) | 2,44500 ± 0,00001 | 2,47175 ± 0,00001 | 0,02675 ± 0,00001 | 0,26638 ± 0,03 | 0,270 ± 0,005 | 1,856 | | |
| | 2,47121 ± 0,00001 | 2,49853 ± 0,00001 | 0,02732 ± 0,00001 | 0,27347 ± 0,03 | | | | |
| PLAYA VERDE (PV) | 2,50767 ± 0,00001 | 2,51082 ± 0,00001 | 0,00315 ± 0,00001 | 0,03129 ± 0,03 | 0,031 ± 0,001 | 3,570 | | |
| | 2,41258 ± 0,00001 | 2,41558 ± 0,00001 | 0,00300 ± 0,00001 | 0,02975 ± 0,03 | | | | |
| PUERTO VIEJO (PVi) | 2,55600 ± 0,00001 | 2,57742 ± 0,00001 | 0,02142 ± 0,00001 | 0,21136 ± 0,03 | 0,210 ± 0,002 | 0,944 | | |
| | 2,50600 ± 0,00001 | 2,52698 ± 0,00001 | 0,02098 ± 0,00001 | 0,20856 ± 0,03 | | | | |
| Blanco | 2,50400 ± 0,00001 | 2,50526 ± 0,00001 | 0,00126 ± 0,00001 | | ---- | | | |

4.3. Fracción Aromática muestras de sedimentos

| Muestra | Repetición | Vial Vacío (g) | | Vial + muestra (g) | | Fracción Aromática (g) | | % Hidrocarburos Aromaticos (ppm) | | media % Hidrocarburos Aromaticos (ppm) | | coeficiente de variación |
|---------------------|------------|----------------|-----------|--------------------|-----------|------------------------|-----------|----------------------------------|---------|--|---------|--------------------------|
| CAMURI GRANDE (CG) | A | 4,77349 | ± 0,00001 | 4,77452 | ± 0,00001 | 0,00103 | ± 0,00001 | 136.423,841 | ± 0,014 | 137.832 | ± 1.992 | 1 |
| | B | 4,85478 | ± 0,00001 | 4,85588 | ± 0,00001 | 0,00110 | ± 0,00001 | 139.240,506 | ± 0,013 | | | |
| PUERTO AZUL 1 (PA1) | A | 2,28497 | ± 0,00001 | 2,28522 | ± 0,00001 | 0,00025 | ± 0,00001 | 98.039,216 | ± 0,057 | 95.636 | ± 3.398 | 4 |
| | B | 2,31075 | ± 0,00001 | 2,31100 | ± 0,00001 | 0,00025 | ± 0,00001 | 93.233,083 | ± 0,057 | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|---|---------|---|---------|---------|---|---------|---------|---|---------|-------------|---|-------|---------|---|--------|---|
| PUERTO AZUL 2 (PA2) | A | 4,89757 | ± | 0,00001 | 4,89809 | ± | 0,00001 | 0,00052 | ± | 0,00001 | 124.700,240 | ± | 0,027 | 125.802 | ± | 1.558 | 1 |
| | B | 5,03036 | ± | 0,00001 | 5,03086 | ± | 0,00001 | 0,00050 | ± | 0,00001 | 126.903,553 | ± | 0,028 | | | | |
| PUERTO AZUL 3 (PA3) | A | 4,82216 | ± | 0,00001 | 4,82336 | ± | 0,00001 | 0,00120 | ± | 0,00001 | 168.776,371 | ± | 0,012 | 166.997 | ± | 2.517 | 2 |
| | B | 4,82235 | ± | 0,00001 | 4,82349 | ± | 0,00001 | 0,00114 | ± | 0,00001 | 165.217,391 | ± | 0,013 | | | | |
| CARABALLEDA PUBLICA (CP) | A | 4,78589 | ± | 0,00001 | 4,78821 | ± | 0,00001 | 0,00232 | ± | 0,00001 | 230.158,730 | ± | 0,007 | 231.868 | ± | 2.417 | 1 |
| | B | 5,37042 | ± | 0,00001 | 5,37266 | ± | 0,00001 | 0,00224 | ± | 0,00001 | 233.576,642 | ± | 0,007 | | | | |
| CLUB CARABALLEDA PRIVADA (CPr) | A | 2,31113 | ± | 0,00001 | 2,34298 | ± | 0,00001 | 0,03185 | ± | 0,00001 | 416.339,869 | ± | 0,003 | 429.231 | ± | 18.231 | 4 |
| | B | 2,28910 | ± | 0,00001 | 2,32401 | ± | 0,00001 | 0,03491 | ± | 0,00001 | 442.122,594 | ± | 0,003 | | | | |
| CAMURI CHICO (CC) | A | 4,82268 | ± | 0,00001 | 4,82461 | ± | 0,00001 | 0,00193 | ± | 0,00001 | 199.979,277 | ± | 0,008 | 205.142 | ± | 7.301 | 4 |
| | B | 5,92331 | ± | 0,00001 | 5,92531 | ± | 0,00001 | 0,00200 | ± | 0,00001 | 210.304,942 | ± | 0,008 | | | | |
| MACUTO (MC) | A | 4,80800 | ± | 0,00001 | 4,80835 | ± | 0,00001 | 0,00035 | ± | 0,00001 | 129.151,292 | ± | 0,041 | 132.935 | ± | 5.351 | 4 |
| | B | 4,79775 | ± | 0,00001 | 4,79810 | ± | 0,00001 | 0,00035 | ± | 0,00001 | 136.718,750 | ± | 0,041 | | | | |
| PUERTO DE LA GUARIA 2 (PLG2) | A | 2,29204 | ± | 0,00001 | 2,30257 | ± | 0,00001 | 0,01053 | ± | 0,00001 | 314.234,557 | ± | 0,003 | 318.971 | ± | 6.698 | 2 |
| | B | 2,29434 | ± | 0,00001 | 2,30454 | ± | 0,00001 | 0,01020 | ± | 0,00001 | 323.706,760 | ± | 0,003 | | | | |
| PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1) | A | 2,30132 | ± | 0,00001 | 2,30402 | ± | 0,00001 | 0,00270 | ± | 0,00001 | 100.934,579 | ± | 0,006 | 99.882 | ± | 1.489 | 1 |
| | B | 2,30228 | ± | 0,00001 | 2,30498 | ± | 0,00001 | 0,00270 | ± | 0,00001 | 98.828,697 | ± | 0,006 | | | | |
| PLAYA VERDE (PV) | A | 4,83228 | ± | 0,00001 | 4,83278 | ± | 0,00001 | 0,00050 | ± | 0,00001 | 158.730,159 | ± | 0,028 | 154.365 | ± | 6.173 | 4 |
| | B | 4,87683 | ± | 0,00001 | 4,87728 | ± | 0,00001 | 0,00045 | ± | 0,00001 | 150.000,000 | ± | 0,032 | | | | |
| PUERTO VIEJO (PVi) | A | 5,92000 | ± | 0,00001 | 5,92458 | ± | 0,00001 | 0,00458 | ± | 0,00001 | 213.818,861 | ± | 0,004 | 211.295 | ± | 3.570 | 2 |
| | B | 5,85460 | ± | 0,00001 | 5,85898 | ± | 0,00001 | 0,00438 | ± | 0,00001 | 208.770,257 | ± | 0,004 | | | | |
| BLANCO | A | 4,82381 | ± | 0,00001 | 4,82383 | ± | 0,00001 | 0,00002 | ± | 0,00001 | | | | | | | |

4.4. Fracción Saturada muestras de sedimento

| Muestra | Repetición | Peso Vial Vacío (g) | | Peso Vial + muestra (g) | | Fracción Saturada (g) | | HS (mg/kg) | | media HS(mg/kg) | | coeficiente de variación | Fracción Resinas y Asfaltenos (ppm) | | media Fracción Resinas y Asfaltenos (ppm) | | | |
|---------------------------------|------------|---------------------|---------|-------------------------|---------|-----------------------|---------|--------------|---------|-----------------|---------|--------------------------|-------------------------------------|---|---|---------|-------|----------|
| CAMURI GRANDE (CG) | A | 5,637 99 | ± 01 | 0,000 98 | ± 01 | 0,001 99 | ± 01 | 0,000 159 | ± 08 | 263.576, 159 | ± 08 | 2646 | ± 158 | 1 | 600.000,00 000 | ± 02 | 597.4 | ± 3.5 |
| | B | 4,596 01 | ± 01 | 0,000 11 | ± 01 | 0,000 10 | ± 01 | 0,002 785 | ± 07 | 265.822, 785 | ± 07 | 99 | ± 9 | 1 | 594.936,70 886 | ± 02 | 68 | ± 80 |
| PUERTO AZUL 1 (PA1) | A | 2,300 73 | ± 01 | 0,000 23 | ± 01 | 0,000 50 | ± 01 | 0,000 431 | ± 28 | 196.078, 431 | ± 28 | 1995 | ± 490 | 2 | 705.882,35 294 | ± 02 | 704.8 | ± 1.5 |
| | B | 2,305 31 | ± 01 | 0,000 85 | ± 01 | 0,000 54 | ± 01 | 0,000 519 | ± 26 | 203.007, 519 | ± 26 | 43 | ± 0 | 2 | 703.759,39 850 | ± 02 | 21 | ± 01 |
| PUERTO AZUL 2 (PA2) | A | 5,790 20 | ± 01 | 0,000 14 | ± 01 | 0,000 94 | ± 01 | 0,000 664 | ± 15 | 225.419, 664 | ± 15 | 2294 | ± 571 | 2 | 649.880,09 592 | ± 02 | 644.7 | ± 7.2 |
| | B | 5,549 67 | ± 01 | 0,000 59 | ± 01 | 0,000 92 | ± 01 | 0,000 538 | ± 16 | 233.502, 538 | ± 16 | 61 | ± 5 | 2 | 639.593,90 863 | ± 02 | 37 | ± 73 |
| PUERTO AZUL 3 (PA3) | A | 6,487 29 | ± 01 | 0,000 21 | ± 01 | 0,001 92 | ± 01 | 0,000 194 | ± 08 | 270.042, 194 | ± 08 | 2683 | ± 238 | 1 | 561.181,43 460 | ± 02 | 564.6 | ± 4.9 |
| | B | 5,906 00 | ± 01 | 0,000 84 | ± 01 | 0,000 84 | ± 01 | 0,000 667 | ± 08 | 266.666, 667 | ± 08 | 54 | ± 7 | 1 | 568.115,94 203 | ± 02 | 49 | ± 03 |
| CARABALL EDA PUBLICA (CP) | A | 5,845 14 | ± 01 | 0,000 32 | ± 01 | 0,003 18 | ± 01 | 0,000 190 | ± 05 | 315.476, 190 | ± 05 | 3115 | ± 556 | 2 | 454.365,07 937 | ± 02 | 456.5 | ± 3.1 |
| | B | 5,854 14 | ± 01 | 0,000 09 | ± 01 | 0,002 95 | ± 01 | 0,000 096 | ± 06 | 307.612, 096 | ± 06 | 44 | ± 1 | 2 | 458.811,26 173 | ± 02 | 88 | ± 44 |
| CLUB CARABALL EDA PRIVADA (CPr) | A | 2,301 90 | ± 01 | 0,000 89 | ± 01 | 0,034 99 | ± 01 | 0,000 621 | ± 03 | 457.385, 621 | ± 03 | 4451 | ± 172 | 4 | 126.274,50 980 | ± 02 | 125.5 | ± 991 |
| | B | 2,292 06 | ± 01 | 0,000 25 | ± 01 | 0,034 19 | ± 01 | 0,000 053 | ± 03 | 433.004, 053 | ± 03 | 95 | ± 40 | 4 | 124.873,35 360 | ± 02 | 74 | ± 991 |
| CAMURI CHICO (CC) | A | 6,495 07 | ± 01 | 0,000 98 | ± 01 | 0,002 91 | ± 01 | 0,000 158 | ± 06 | 301.523, 158 | ± 06 | 2953 | ± 873 | 3 | 498.497,56 502 | ± 02 | 499.5 | ± 1.4 |
| | B | 4,838 99 | ± 01 | 0,000 74 | ± 01 | 0,002 75 | ± 01 | 0,000 295 | ± 06 | 289.169, 295 | ± 06 | 46 | ± 6 | 3 | 500.525,76 236 | ± 02 | 12 | ± 34 |
| MACUTO (MC) | A | 4,826 45 | ± 01 | 0,000 02 | ± 01 | 0,000 57 | ± 01 | 0,000 103 | ± 25 | 210.332, 103 | ± 25 | 2086 | ± 233 | 1 | 660.516,60 517 | ± 02 | 658.3 | ± 3.0 |
| | B | 5,773 92 | ± 01 | 0,000 45 | ± 01 | 0,000 53 | ± 01 | 0,000 250 | ± 27 | 207.031, 250 | ± 27 | 82 | ± 4 | 1 | 656.250,00 000 | ± 02 | 83 | ± 17 |
| PUERTO DE LA GUARIA 2 (PLG2) | A | 2,280 19 | ± 01 | 0,000 69 | ± 01 | 0,013 50 | ± 01 | 0,000 816 | ± 03 | 402.864, 816 | ± 03 | 3989 | ± 548 | 1 | 282.900,62 668 | ± 02 | 282.0 | ± 1.2 |
| | B | 2,314 59 | ± 01 | 0,000 04 | ± 01 | 0,012 45 | ± 01 | 0,000 663 | ± 03 | 395.112, 663 | ± 03 | 89 | ± 2 | 1 | 281.180,57 759 | ± 02 | 41 | ± 16 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1) | A | 2,317 92 | ± 01 | 0,000 78 | ± 01 | 0,008 86 | ± 01 | 0,000 953 | ± 03 | 331.214, 953 | ± 03 | 3295 | ± 229 | 1 | 567.850,46 729 | ± 02 | 570.5 | ± 3.7 |
| | B | 2,299 99 | ± 01 | 0,000 95 | ± 01 | 0,008 96 | ± 01 | 0,000 861 | ± 03 | 327.964, 861 | ± 03 | 90 | ± 8 | 1 | 573.206,44 217 | ± 02 | 28 | ± 87 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---|-------------|---|-------------|-------------|---|-------------|-------------|---|-------------|-----------------|---|-----------|------------|---|----------|---|-------------------|---|-------------|-------------|---|-----------|
| PLAYA VERDE (PV) | A | 4,704 87 | ± | 0,000 01 | 4,705 51 | ± | 0,000 01 | 0,000 64 | ± | 0,000 01 | 203.174, 603 | ± | 0,0 22 | 2049 21 | ± | 246 9 | 1 | 638.095,23 810 | ± | 0,000 02 | 640.7 14 | ± | 3.7 04 |
| | B | 4,826 99 | ± | 0,000 01 | 4,827 61 | ± | 0,000 01 | 0,000 62 | ± | 0,000 01 | 206.666, 667 | ± | 0,0 23 | | | | | 643.333,33 333 | ± | 0,000 02 | | | |
| PUERTO VIEJO (PVi) | A | 5,475 00 | ± | 0,000 01 | 5,482 45 | ± | 0,000 01 | 0,007 45 | ± | 0,000 01 | 347.805, 789 | ± | 0,0 04 | 3516 91 | ± | 549 5 | 2 | 438.375,35 014 | ± | 0,000 02 | 437.0 14 | ± | 1.9 25 |
| | B | 5,855 40 | ± | 0,000 01 | 5,862 86 | ± | 0,000 01 | 0,007 46 | ± | 0,000 01 | 355.576, 740 | ± | 0,0 04 | | | | | 435.653,00 286 | ± | 0,000 02 | | | |
| BLANCO | A | 5,899 99 | ± | 0,000 01 | 5,900 00 | ± | 0,000 01 | 0,000 01 | ± | 0,000 01 | | | | | | | | | | | | | |

4.5. Fracciones de tamaño de grano muestras de sedimento

| Punto de Muestreo | Masa inicial (g ±0,1) | Fracción < 3Φ (g ±0,1) | fracción > 3Φ (g ±0,1) | % fracción < 3Φ | % fracción > 3Φ |
|--------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|
| CAMURI GRANDE (CG) | 824,9 | 127,9 | 697,0 | 15,5 | 84,5 |
| PUERTO AZUL 1 (PA1) | 672,0 | 540,1 | 132,0 | 80,4 | 19,6 |
| PUERTO AZUL 2 (PA2) | 458,4 | 248,4 | 210,0 | 54,2 | 45,8 |
| PUERTO AZUL 3 (PA3) | 385,9 | 167,9 | 215,0 | 43,5 | 55,7 |
| CARABALLEDA PUBLICA (CP) | 1445,5 | 461,1 | 984,4 | 31,9 | 68,1 |
| CLUB CARABALLEDA PRIVADA (CPr) | 293,5 | 133,2 | 160,3 | 45,4 | 54,6 |
| CAMURI CHICO (CC) | 813,6 | 93,3 | 720,3 | 11,5 | 88,5 |
| MACUTO (MC) | 663,9 | 187,8 | 476,1 | 28,3 | 71,7 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 2 (PLG2) | 644,0 | 158,4 | 485,6 | 24,6 | 75,4 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 1 (PLG1) | 384,6 | 172,6 | 212,0 | 44,9 | 55,1 |
| PLAYA VERDE (PV) | 465,9 | 185,9 | 280,0 | 39,9 | 60,1 |
| PUERTO VIEJO (PVi) | 664,9 | 407,2 | 257,7 | 61,2 | 38,8 |

5. Muestras de Agua

5.1. Fracciones Aromática muestras de agua

| Muestra | Vial Vacío (g) | | Vial + muestra (g) | | Masa | | Porcentaje (HA/g aceite) | | |
|--------------------------|----------------|-----------|--------------------|-----------|---------|-----------|--------------------------|---|--------|
| CAMURI GRANDE | 3,21174 | ± 0,00001 | 3,21676 | ± 0,00001 | 0,00502 | ± 0,00001 | 0,185 | ± | 0,003 |
| PUERTO AZIL | 3,39041 | ± 0,00001 | 3,39484 | ± 0,00001 | 0,00443 | ± 0,00001 | 0,159 | ± | 0,003 |
| CARABALLEDA PUBLICA | 3,27406 | ± 0,00001 | 3,29618 | ± 0,00001 | 0,02212 | ± 0,00001 | 0,8226 | ± | 0,0007 |
| CARABALLEDA PRIVADA | 3,24985 | ± 0,00001 | 3,26621 | ± 0,00001 | 0,01636 | ± 0,00001 | 0,5969 | ± | 0,0009 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 2 | 3,24985 | ± 0,00001 | 3,26548 | ± 0,00001 | 0,01563 | ± 0,00001 | 0,5480 | ± | 0,0010 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 3 | 3,17248 | ± 0,00001 | 3,17983 | ± 0,00001 | 0,00735 | ± 0,00001 | 0,2678 | ± | 0,0020 |
| PUERTO DE LA GUAIRA 1 | 3,59355 | ± 0,00001 | 3,60113 | ± 0,00001 | 0,00758 | ± 0,00001 | 0,2711 | ± | 0,0019 |
| PUERTO VIEJO | 3,09514 | ± 0,00001 | 3,09906 | ± 0,00001 | 0,00392 | ± 0,00001 | 0,145 | ± | 0,004 |
| Blanco | 3,67359 | ± 0,00001 | 3,67519 | ± 0,00001 | 0,00160 | ± 0,00001 | 0,058 | ± | 0,009 |

HA = Hidrocarburo Aromático