

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**“HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN AGUAS SUPERFICIALES
QUE DRENAN EL FLANCO SUR, SECTOR CARACAS-MIRANDA, DEL PARQUE
NACIONAL WARAIRAREPANO”.**

Trabajo Especial de Grado
Presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por el Br. Robert
Eduardo Pereira Peraza para
optar al título de Licenciado
en Geoquímica

Caracas, octubre 2019

AGRADECIMIENTOS

Viejoo, me sorprendiste, muchas gracias por mostrarme los mensajes, acontecimientos y valiosas personas que me ayudaron a entender que tu no permites o niegas nada, y que todo lo que acontece en nuestro camino es porque así decidimos que sea, sin embargo, de igual manera siempre estas acompañándome **Dios**, lo cual te agradezco aun mas.

A mi papa, **Luis**, por enseñarme que un titulo no define que tan valiosa es una persona y todo lo que se puede conseguir con trabajo honesto y sencillo; así como también a tener respeto hacia el conocimiento de cualquier tipo. Gracias por tanto apoyo

A mi mama, **Martica**, por tanto cariño, apoyo y por enseñarme lo disciplinado y estricto que hay que ser en todo... no voy a negarlo, aun trabajo en eso.

A mis tíos **Manuel y Sandra**, grandes amigos con los cuales siempre conté durante toda la carrera.

A la profesora **Katya Reátegui**, definitivamente por la infinita paciencia pero también por la comprensión, guía, buena actitud y por supuesto por su amistad. Gracias por todo el conocimiento de gran calidad que me ha enseñado durante todos estos años y por orientarme durante todo este proyecto.

A la profesora **Rosa Amaro**, por su actitud tan buena onda, amistad y paciencia; muy agradecido por ser asesorado por una gran profesional durante este proyecto.

A **María Virginia**, ya que sin ti todo hubiese sido 20 veces más difícil, gracias por darme ese ejemplo de lo que es ser un buen estudiante y profesional, pero por sobre todo por tu invaluable amistad, cariño, confianza, apoyo, camaradería, y otra vez, por la paciencia; no lo olvidare jamás.

A **Génesis**, por tu amistad y todo lo que me enseñaste.

A **Ronald Cuenca**, por su amistad y por ayudarme con el transporte en la etapa de muestreo, te debo una.

A **Johan Escobar** por su valiosa amistad y compañerismo durante todo el proyecto.

A **Erika y Jennifer**, por toda la colaboración durante la etapa de laboratorio, donde quieran que estén, las amo.

A **Piñango Andres**, por de la manera mas atenta, tranquila y desinteresada enseñame tantas cosas académicas, como hace un buen amigo.

A la ingeniera **Reina Pérez y María José Sierra**, grandes maestras.

A los profesores **William Meléndez, Carlos Barrios, Santiago Marrero, José Vicente, Franco Palmiotto, Ángel Vivas, Patricia Lugo y Laura Torres**, por la excelente actitud, amistad y todo el conocimiento enseñado, pero aun mas valioso por lo valores infundidos en mi sobre lo que debe ser un buen profesional.

A **Rosa Quevedo, Luanda, Astolfo, Karelys, Kevin Vega, Sr Fernando, Sr Arturo, Jesús Camejo, Karen Duque, Miguelangel y Jorge** por hacer valiosos distintos momentos durante las etapas de la carrera.

A **Karen Leal**, no lo sabes, pero tú fuiste el motor.

Y finalmente a la **Universidad Central de Venezuela**, por darme la oportunidad y fortuna de ser parte de esta honorable casa de estudios.


ACTA

Los abajo firmantes por Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado “**HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN AGUAS SUPERFICIALES QUE DRENAN EL FLANCO SUR, SECTOR CARACAS-MIRANDA, DEL PARQUE NACIONAL WARAIRAREPANO**”. Presentado por el Br. Robert Pereira, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Geoquímica.



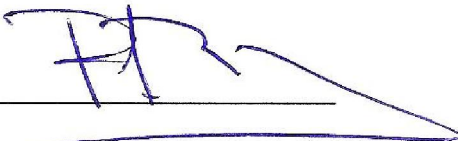
Prof. Katya Reategui

(Tutor)



Prof. Rosa Amaro

(Tutor)



Prof. Ramón Montero

(Jurado)



Prof. Gustavo Pérez

(Jurado)

RESUMEN

Se realizó un estudio de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) a las aguas superficiales provenientes de las quebradas Chacaíto, Quintero y Sebucán pertenecientes al Parque Nacional Warairarepano (el Ávila). Los HAP por su carácter hidrofóbico, requieren de una etapa de pre-concentración o extracción que permita alcanzar los niveles de detección y cuantificación más altos posibles, por lo que se aplicó la extracción líquido-líquido a las muestras de agua superficial, utilizando 200ml de muestra y 60ml de Cloroformo como solvente orgánico obteniendo así el extracto orgánico que contendría los analitos para ser cuantificados por medio del cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM), identificando y cuantificando los HAP detectados por medio de un patrón certificado NIST 1647e utilizando las curvas de calibración correspondiente a cada compuesto.

En las quebradas estudiadas se detectaron siete (7) de los dieciséis (16) hidrocarburos aromáticos policíclicos considerados como contaminantes prioritarios según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, siendo estos el acenafteno, floureno, antraceno, fenantreno, pireno, benzo(a)pireno e indeno, donde a excepción del acenafteno y floureno, sus concentraciones superan los límites establecidos por las organizaciones de protección ambiental; en quebrada Quintero fue detectado el benzo(a)pireno, con un rango de concentración [1,552-1,808] ppb estando por encima de los límites permitidos (0,2 ppb (U.S EPA)). En base al experimento del porcentaje de extracción se obtuvo que, utilizando la modalidad de extracción sin añadir algún solvente orgánico al recipiente de la muestra, se extrae en general el 50% de los HAP presentes, por lo tanto, las muestras reportan aproximadamente la mitad de lo que en realidad se encuentra presente en las aguas de las quebradas estudiadas. Con respecto a la fuente principal de estos compuestos en base a las relaciones entre el antraceno y fenantreno y la abundancia de los HAP según el número de anillos, se obtuvo que el origen es pirogenético.

Palabras claves: Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), extracción líquido-líquido, aguas superficiales, Parque Nacional Warairarepano

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 OBJETIVO GENERAL	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1 HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS	4
4.1.1 CLASIFICACION DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS.....	5
2.1.2 FORMACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS	8
2.1.3 FUENTES DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS	11
2.1.4 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS	17
2.1.5 COMPORTAMIENTO DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN EL AMBIENTE	23
2.1.5.1 HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN AMBIENTES ACUÁTICOS	25
2.1.6 VALORES ESTABLECIDOS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN AGUAS.....	27
2.2 DETERMINACION DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS.....	28

2.2.1 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	29
2.2.1.1 PRINCIPIO DE LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	30
2.2.2 CROMATOGRAFÍA DE GASES	33
2.2.2 CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICACIA	34
2.3 ANTECEDENTES	36
2.4. ZONA DE ESTUDIO.....	40
2.4.1 GEOLOGÍA DEL PARQUE NACIONAL WARAIRAREPANO.....	41
2.4.1.1 VERTIENTE NORTE.....	42
2.4.1.2 VERTIENTE SUR	45
2.4.2 CLIMA Y PRECIPITACIÓN	46
2.4.5 RECURSOS HÍDRICOS.....	48
2.4.6 AMENAZAS	50
3. MARCO METODOLOGICO	52
3.1 ETAPA DE PRE-CAMPO	52
3.2 ETAPA DE CAMPO.....	52
3.3 ETAPA DE LABORATORIO	55

3.4 INSTRUMENTACIÓN.....	61
3.4.1 CROMATÓGRAFO DE GASES.....	61
3.4.2 REACTIVOS.....	61
3.4.3.4 LIMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN.....	68
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	70
4.1 QUEBRADA QUINTERO	83
4.2 QUEBRADA SEBUCAN	85
4.3 QUEBRADA CHACAITO	86
4.4 EXPERIMENTO REFERENTE AL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE LOS HAP EN LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	90
5. CONCLUSIONES.....	101
6. RECOMENDACIONES	103
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUCTURAS DE FENANTRENO Y NAFTALENO	5
FIGURA 2. ESTRUCTURA DEL 1-NITROPIRENO	6
FIGURA 3. ESTRUCTURA DEL 1,2-DIOL- NAFTALENO	6
FIGURA 4. ESTRUCTURA DE LOS 16 HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS CATALOGADOS COMO CONTAMINANTES PRIORITARIOS	7
FIGURA 5. ETAPAS DE FORMACIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS	10
FIGURA 6. GRÁFICO DE INTERPRETACIÓN DE FUENTES DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN BASE A LAS RELACIONES DE BENZO(A)ANTRACENO/ (BENZO(A)ANTRACENO Y CRISENO) Y FLUORANTENO / (FLUORANTENO + PIRENO)	16
FIGURA 7. GRÁFICO DE INTERPRETACIÓN DE FUENTES DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN BASE A LAS RELACIONES DE INDENO[1,2,3- CD]PIRENO / (INDENO[1,2,3-CD]PIRENO + BENZO[GHI]PERILENO) Y FLUORANTENO / (FLUORANTENO Y PIRENO)	16
FIGURA 8. GRÁFICO DE INTERPRETACIÓN DE FUENTES DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN BASE A LAS RELACIONES DE FENANTRENO/ ANTRACENO Y FLUORANTENO / PIRENO	17
FIGURA 9. DISPOSICIÓN GEOMÉTRICA DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS	18

FIGURA 10. DISTRIBUCIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS A PARTIR DE FUENTES NATURALES Y ANTROPOGÉNICAS	27
FIGURA 11. ILUSTRACIÓN DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO	32
FIGURA 12. PARQUE NACIONAL WARAIRAREPANO	41
FIGURA 13. GEOLOGÍA DEL PARQUE NACIONAL WARAIRAREPANO	46
FIGURA 14. PORCIÓN A DE LA ZONA SUR DEL PARQUE NACIONAL WARAIRAREPANO	48
FIGURA 15. PORCIÓN B DE LA ZONA SUR DEL PARQUE NACIONAL WARAIRAREPANO, TOMADO DE HTTP://WWW.EL-AVILA.COM/RUTAS.HTML	49
FIGURA 16. PORCIÓN C DE LA ZONA SUR DEL PARQUE NACIONAL WARAIRAREPANO	49
FIGURA 17. PORCIÓN D DE LA ZONA SUR DEL PARQUE NACIONAL WARAIRAREPANO	50
FIGURA 18. MAPA DE LA ZONA EN ESTUDIO Y PUNTOS DE MUESTREO.....	54
FIGURA 19. ESQUEMA DE LA METODOLOGÍA APLICADA A CADA QUEBRADA MUESTREADA.....	56
FIGURA 20. SISTEMA DE FILTRADO MEDIANTE BOMBA DE SUCCIÓN UTILIZADO EN LAS MUESTRAS DE AGUA SUPERFICIAL.....	57
FIGURA 21. EMBUDO DE SEPARACIÓN EN DONDE PUEDE OBSERVARSE LA SEPARACIÓN ENTRE LA FASE ORGÁNICA E INORGÁNICA.....	58
FIGURA 22. FILTRACIÓN DE SULFATO DE SODIO ACTIVADO.....	59

FIGURA 23. SISTEMA DE ROTA-EVAPORACIÓN.....	60
FIGURA 24. ESQUEMA DE LA METODOLOGÍA APLICANDO 20% DE ACETONITRILO A LAS ALÍCUOTAS PROVENIENTES DE LA MUESTRA SINTÉTICA.....	67
FIGURA 25. ESQUEMA DE LA METODOLOGÍA AÑADIENDO 20% DE ACETONITRILO Y 25G/L DE CLORURO DE SODIO A LAS ALÍCUOTAS PROVENIENTES DE LA MUESTRA SINTÉTICA.....	68
FIGURA 26. CROMATOGRAMA OBTENIDO DEL PATRÓN NIST 1647E.....	71
FIGURA 27. CURVA DE CALIBRACIÓN OBTENIDA PARA EL ACENAFTENO.....	73
FIGURA 28. CURVA DE CALIBRACIÓN OBTENIDA PARA EL FENANTRENO.....	73
FIGURA 29. CURVA DE CALIBRACIÓN OBTENIDA PARA EL PIRENO.....	73
FIGURA 30. CURVA DE CALIBRACIÓN OBTENIDA PARA EL FLOURENO.....	74
FIGURA 31. CURVA DE CALIBRACIÓN OBTENIDA PARA EL INDENO.....	74
FIGURA 32. CURVA DE CALIBRACIÓN OBTENIDA PARA EL BENZO(A)PIRENO.....	75
FIGURA 33. CURVA DE CALIBRACIÓN DEL FENANTRENO ANTES DE DESCARTAR UN PUNTO PARA AJUSTAR LA LINEALIDAD.....	76
FIGURA 34. CURVA DE CALIBRACIÓN DEL BENZO(A)PIRENO ANTES DE DESCARTAR UN PUNTO PARA AJUSTAR LA LINEALIDAD.....	76
FIGURA 35. CURVA DE CALIBRACIÓN DEL INDENO ANTES DE DESCARTAR UN PUNTO PARA AJUSTAR LA LINEALIDAD.....	77
FIGURA 36. CURVA DE UTILIZADA PARA EL CÁLCULO DE LD Y LC DEL FENANTRENO.....	77

FIGURA 37. CURVA DE UTILIZADA PARA EL CÁLCULO DE LD Y LC DEL ACENAFTENO.....	78
FIGURA 38. CURVA DE UTILIZADA PARA EL CÁLCULO DE LD Y LC DEL FLOURENO.....	78
FIGURA 39. CURVA DE UTILIZADA PARA EL CÁLCULO DE LD Y LC DEL PIRENO...79	
FIGURA 40. CURVA DE UTILIZADA PARA EL CÁLCULO DE LD Y LC DEL BENZO(A)PIRENO.....	79
FIGURA 41. CURVA DE UTILIZADA PARA EL CÁLCULO DE LD Y LC DEL INDENO..80	
FIGURA 42. DISTRIBUCIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS CUANTIFICADOS EN LAS QUEBRADAS ESTUDIADAS.....	87
FIGURA 43. DIAGRAMA TERNARIO DE DISTRIBUCIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS DE DOS, TRES, CUATRO, CINCO Y SEIS ANILLOS EN LAS QUEBRADAS ESTUDIADAS.....	89
FIGURA 44. GRÁFICO DE PORCENTAJE DE EXTRACCIÓN OBTENIDO MEDIANTE EL MÉTODO 550 DE LA EPA, 1990, PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS.....	91
FIGURA 45. DIAGRAMA RADIAL DE PORCENTAJE DE EXTRACCIÓN OBTENIDO AL APLICAR LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE LOS HAP SEMBRADOS AL AGUA DESTILADA CON 20% DE ACETONITRILO.....	92
FIGURA 46. DIAGRAMA RADIAL DE PORCENTAJE DE EXTRACCIÓN OBTENIDO AL APLICAR LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO CON LOS HAP SEMBRADOS EN AGUA DESTILADA AL 20% DE ACETONITRILO Y 25G/L DE CLORURO DE SODIO.....	94

FIGURA 47. DIAGRAMA RADIAL DE PORCENTAJE DE EXTRACCIÓN OBTENIDO AL APLICAR LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO ÚNICAMENTE CON LOS HAP SEMBRADOS EN AGUA DESTILADA.....96

FIGURA 48. RESUMEN DE GRÁFICOS RADIALES CON RESPECTO A LOS PORCENTAJES OBTENIDOS EN LAS MODALIDADES DE EXTRACCIÓN APLICADA..96

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.COMPILACIÓN DE LAS RELACIONES ENTRE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS Y SUS VALORES PARA DIAGNOSTICAR SU FUENTE	13
TABLA 2. COMPILACIÓN DE PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS CLASIFICADOS COMO CONTAMINANTES PRIORITARIOS	22
TABLA 3. COORDENADAS DE LOS PUNTOS DE MUESTREO DE AGUAS SUPERFICIAL EN LAS QUEBRADAS PERTENECIENTES AL PARQUE NACIONAL WARAIRAREPANO	53
TABLA 4. CARACTERÍSTICAS INSTRUMENTALES DEL EQUIPO DE CG-EM	62
TABLA 5. CONDICIONES DE SEPARACIÓN Y DETECCIÓN DEL CROMATÓGRAFO DE GASES – CON DETECCIÓN DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS	62
TABLA 6. CONCENTRACIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS PRESENTES EN MULTIPATRÓN DISUELTO EN 100 ML DE ACETONITRILO	64
TABLA 7. CONCENTRACIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS DISUELTOS 500 ML DE AGUA DESTILADA	64
TABLA 8. CONDICIONES UTILIZADAS EN EL HPLC ACOPLADO A UN DETECTOR DE FLUORESCENCIA PARA LAS TRES EXPERIENCIAS EN LA MUESTRA SINTÉTICA	66
TABLA 9. CONCENTRACIONES DE LOS 16 HAP EN EL PATRÓN ESTÁNDAR NIST “1647E”	71

TABLA 10. CONCENTRACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS A PARTIR DE LAS DILUCIONES SUCESIVAS REALIZADAS A PATRÓN ESTÁNDAR NIST “1647E”	72
TABLA 11. CUADRO RESUMEN DE LOS LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN A PARTIR DE LAS CURVAS DE LOS HAP DETECTADOS.....	80
TABLA 12. RANGO DE CONCENTRACIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS DETECTADOS EN LAS QUEBRADAS ESTUDIADAS.....	82
TABLA 13. NIVELES LÍMITES DE LOS HAP EN LAS AGUAS ESTABLECIDOS POR LOS AGENTES AMBIENTALES.....	83
TABLA 14. CONCENTRACIONES OBTENIDAS DE LOS HAP DETECTADOS EN LA MUESTRA EN LA ETAPA DE RECONOCIMIENTO EN QUEBRADA QUINTERO EL 2 DE OCTUBRE DE 2017.....	84
TABLA 15. PORCENTAJE DE EXTRACCIÓN Y DESVIACIONES ESTÁNDAR OBTENIDOS EN CADA TIPO DE EXTRACCIÓN APLICADA A LOS 5 HAP.....	97
TABLA 16. COMPARACIÓN DE PRUEBA ESTADÍSTICA F APLICADA A LOS TIPOS DE EXTRACCIÓN DE HAP.....	99

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente una dificultad que la sociedad afronta es el alto nivel de contaminación de la naturaleza; los ecosistemas se ven afectados por la alta concentración de sustancias tóxicas originadas por distintas actividades industriales, domésticas, urbanas e incluso de fuentes naturales como los incendios forestales en épocas de sequías. Entre estas sustancias se encuentran los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) y sus derivados, los cuales son producto de procesos de combustión incompleta, siendo de gran peligro, ya que aunque se encuentren en concentraciones traza se catalogan como compuestos orgánicos persistentes, puesto que permanecen en el medio ambiente durante largos periodos de tiempo sin alterar sus propiedades tóxicas, esta característica los clasifica como potenciales agentes cancerígenos y mutagénicos tanto para el hombre como para la fauna, además, de producir efectos teratógenos y otros efectos agudos (alteraciones digestivas, cefáleas, malestar general, agitación, confusión, irritación de piel etc.). (ATSDR, 1995; Mastandrea et al., 2005; Armendáriz et al., 2006;).

En los últimos años, a nivel mundial, se ha evaluado el daño causado a los ecosistemas por compuestos orgánicos, determinando la concentración, origen y distribución en reservas y parques nacionales, haciendo un gran esfuerzo por mantenerlos a salvo y controlar la calidad del agua, principalmente en zonas que han sido expuestas a incendios forestales, los cuales se han incrementado en los últimos años, afectando mucho la producción y la acumulación de estos compuestos tóxicos en el sistema natural. Por otro lado, los HAP generalmente se encuentran distribuidos en los suelos, aguas y atmósfera, pero al poseer un carácter hidrofóbico, su presencia en las aguas suele estar en concentraciones traza, por lo que han sido diseñadas técnicas de pre-concentración para su análisis en aguas como el uso de la extracción líquido-líquido la cual permite extraer los analitos de interés a través de la afinidad de estos con la fase orgánica añadida al sistema.

Entre los estudios internacionales más recientes sobre el análisis de los HAP en reservas naturales y zonas protegidas están: en aguas, sedimentos, y nieve perteneciente a los lagos del Parque

Nacional Gran Teton, Wyoming, USA (Rhea et al., 2015) , el sedimento marino contaminado del Parque Nacional de Tuanku Abdul Rahman, Sabah, Malasia (Md Suhaimie et al., 2011), delLagoSwamp en el Parque Nacional Yosemite, California, USA (Denis et al., 2012), en organismos invertebrados pertenecientes al Parque Nacional Isle Royal, Michigan , USA (Cox y Clements, 2013), la Reserva Natural Segara Anakan, Indonesia (Syakti et al., 2013), y en sedimentos pertenecientes a 15 áreas marinas protegidas de Italia (Perra et al, 2011); a nivel nacional se realizó un estudio de los HAP presentes en la fracción limo-arcilla, de los sedimentos superficiales del Parque Nacional Laguna de Tacarigua, Estado Miranda, Venezuela (Luque, 2015). Cada uno de estos estudios proporcionó información relevante para llevar un control del nivel de contaminación, ya que son ambientes donde las personas están expuestas, ya sea por vía atmosférica o por consumo del agua, a estos compuestos, sin embargo, en Venezuela a nivel de análisis de aguas, son muy escasos estos estudios o no han sido publicados los que se ha realizado.

En la ciudad de Caracas (Distrito Capital), al norte del estado Miranda y al sur del estado Vargas, se extiende de este a oeste el Parque Nacional Warairarepano (El Ávila), el cual es un área que protege ecosistemas relevantes y únicos que no han sido alterados totalmente por el hombre y al igual que todo ecosistema, cumple una labor significativa como fuente de recursos vitales, como actividades educativas, investigación científica, esparcimiento turístico y como fuente de agua; ya que a pesar de que drena muy poca, los visitantes al parque la consumen.

Además, la zona al estar bordeada por una gran ciudad, lo que significa distintas actividades antrópicas, promueve el aporte de HAP, puesto que son emitidos al ambiente producto de las fuentes de exposición como lo son los gases de los tubos de escape de los vehículos, las carreteras de asfalto que bordean la parte baja del parque y atraviesan este en varios tramos y la quema de madera, donde generalmente se concentran primero en la atmósfera para luego de un proceso de transporte llegar al suelo, agua y sedimentos (Santana et al., 2012). Durante los últimos tres años el parque ha sido víctima de incendios que han devastado decenas de hectáreas

de vegetación y han afectado al pulmón de Caracas, liberando importantes contenidos de HAP al sistema natural, que podrían afectar la salud de las personas que frecuentan el parque.

La cuantificación de estos compuestos es de vital importancia debido a que las personas que van al parque utilizan el agua como recurso asumiendo que es potable y/o no contaminada. El proporcionar los niveles de concentración detectados a organizaciones gubernamentales como el Ministerio del poder popular para La Atención a las Aguas (MinAguas) permitiría que dicha información contribuya a sus labores de diseño e implementación de las políticas educativas ambientales, el ejercicio de la autoridad nacional de las aguas, la elaboración de estudios y proyectos ambientales, y demás competencias que le atribuyan las leyes.

Por lo cual el fin de esta investigación, se centra principalmente en que hay un desconocimiento sobre las concentraciones de los HAP en las aguas superficiales de nuestros parques nacionales y si estas se encuentran por encima de los límites permisibles de exposición ambiental, es por ello que se plantean los siguientes objetivos

1.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de agua superficial en los diferentes afluentes que drenan el flanco sur, sector Caracas, del Parque Nacional Warairarepano (El Ávila)

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, por medio de la extracción líquido-líquido y CG-EM.
- Establecer la fuente de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos que se encuentren presentes en las muestras de agua estudiadas.

2. MARCO TEÓRICO

A continuación se incluyen las consideraciones teóricas necesarias para entrar en el contexto de la investigación, relacionadas con las principales características, procesos de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el ambiente, las técnicas para su determinación en aguas y la zona a estudiar.

2.1 HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

Entre los contaminantes de mayor impacto biológico, debido a los peligrosos efectos que provocan en los seres vivos, se encuentra un grupo de compuestos químicos catalogados como hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), denominados a veces hidrocarburos aromáticos polinucleares, los cuales constituyen una familia de compuestos orgánicos persistentes ampliamente distribuida en el sistema natural, que se caracteriza por contener dos o más anillos de bencenos condensados a través de dos o más átomos de carbono. Son formados durante la combustión incompleta (por la acción del calor generado en el proceso de combustión, pero bajo condiciones de deficiencia de oxígeno) del carbón, petróleo, gas, madera, basura u otras sustancias orgánicas como el tabaco y la carne a la parrilla. Existen más de 100 diferentes tipos de HAP, los cuales generalmente se presentan como mezclas complejas (por ejemplo, como parte de productos de combustión tales como hollín), no como compuestos individuales (ATSDR, 1995; Boehm, 1964; Vives et al., 2001; Killops y Killops, 2005; Liu et al., 2012).

La estructura condensada más sencilla, formada por sólo dos anillos aromáticos es el naftaleno pero también pueden haber estructuras como la del benzo(a)pireno (de 5 anillos) el cual es uno de los HAP que posee la capacidad de desarrollar efectos carcinogénicos, genotóxicos y/o mutagénicos, hallándose presente en la mayoría de las fuentes de producción de estos compuestos, sumado a su tiempo de permanencia en el medio ambiente (vida media en el suelo

de 162 días), hacen que este compuesto sea empleado como elemento de referencia en diferentes estudios ambientales (Mastandrea et al., 2005).

4.1.1 CLASIFICACION DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

La mayoría de los hidrocarburos aromáticos policíclicos contienen sólo carbono e hidrógeno, siendo estructuras polinucleares de tipo aromático generalmente formados por anillos bencénicos, pero también existen hidrocarburos aromáticos policíclicos que contienen anillos de cinco eslabones en su estructura u otros grupos funcionales (Ministerio de Suministros y Servicios de Canadá, 1994; Mastandrea et al., 2005; Pena, 2010). Estas características permiten plantear diversas clasificaciones de acuerdo a su estructura, por ejemplo:

Hidrocarburos aromáticos no sustituidos: Moléculas que contienen dos o más anillos aromáticos de 6 carbonos condensados y que poseen sólo átomos de carbono e hidrógeno (figura 1).

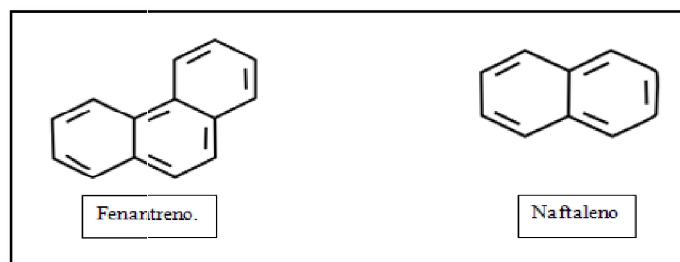


Figura 1. Estructuras de Fenantreno y naftaleno (Ministerio de Suministros y Servicios de Canadá, 1994).

Hidrocarburos aromáticos policíclicos derivados: Contienen en sus estructuras grupos alquilo sustituyentes u otros grupos funcionales (nitro, halo, carboxil, etc.), (figura 2, figura 3).

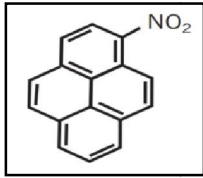


Figura 2. Estructura del 1-nitropireno
(Mastandrea, 2005)

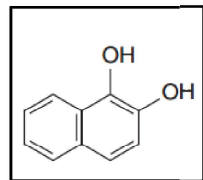


Figura 3. Estructura del 1,2-diol- naftaleno
(Killops y Killops, 2005)

Sin embargo, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA-US, 1999) ha clasificado sólo 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos como contaminantes prioritarios (figura 4) por inducir al cáncer y mutagenicidad, donde el benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-c,d)pireno, tienen mayor poder carcinogénico que el naftaleno, acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(g,h,i)perileno, fluoranteno, fluoreno, fenantreno y pireno.

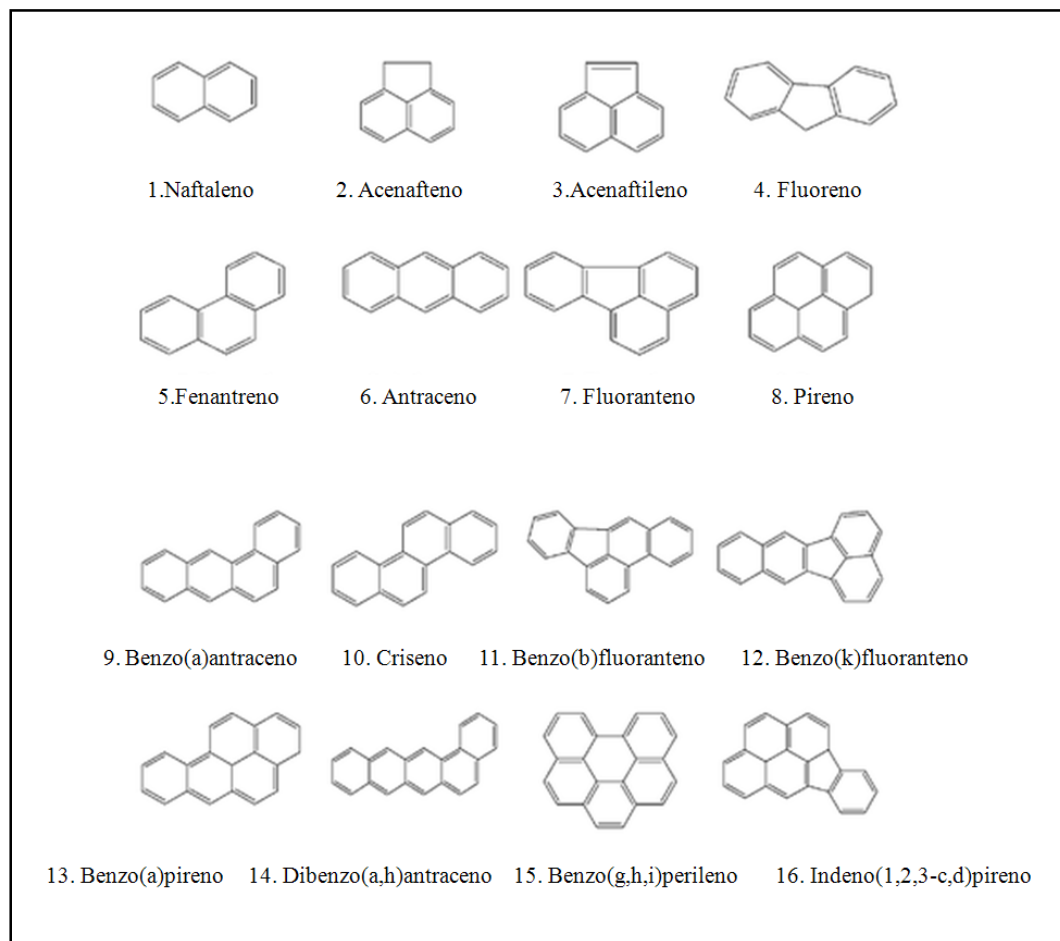


Figura 4. Estructura de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos catalogados como contaminantes prioritariossegún la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) (Modificado de Bruzzoniti et al., 2010).

A continuación se describen cada uno de los procesos involucrados en cada una de las etapas de formación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, de menor a mayor número de anillos, a medida que aumenta la temperatura en un sustrato orgánico.

2.1.2 FORMACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos se producen por procesos naturales y por procesos antropogénicos durante la combustión incompleta de la materia orgánica en general. En el proceso de combustión de la materia orgánica, esta reacciona con el oxígeno, siendo el dióxido de carbono y agua los principales productos. Sin embargo, la combustión rara vez es totalmente eficaz si no hay suficiente oxígeno, siendo catalogada como incompleta; parte del combustible no reacciona completamente y se forman otros subproductos tales como monóxido de carbono y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (Killops y Killops, 2005; Agudo, 2009). Dicho proceso de combustión incompleta (figura 5) incluye reacciones de *pirólisis incipiente*, *ciclización*, *pirólisis* y *polimerización* (Boehm, 1964; Abdel-Shafy y Mansour, 2014).

Inicialmente, la combustión actúa en un sustrato orgánico, como hidratos de carbono, ligninas, péptidos, etc., no obstante, los compuestos insaturados y las estructuras cíclicas suelen favorecer la formación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Al comenzar la combustión incompleta esta se comporta extremadamente exotérmica y sin embargo, para su iniciación se requiere de una temperatura muy elevada como la de una llama, comenzando así las reacciones de oxidación en la red macromolecular, produciendo agua, dióxido de carbono (CO₂) y calor, de esta forma llega un momento en que se autocataliza el sistema, es decir, se acelera la reacción de combustión agotándose parcialmente el oxígeno en el interior de la estructura, lo que origina la *pirólisis incipiente*, alrededor de los 200 °C, durante la cual los enlaces alquílicos u otros grupos funcionales enlazados en la superficie de las estructuras carbonosas empiezan a craquearse en forma de gases quedando sólo los anillos aromáticos unidos en el material carbonoso. Al proceso anterior lo sigue una reacción en cadena de radicales libres, donde a medida que avanza el proceso de combustión aumenta la temperatura, induciendo a que el benceno reaccione con algún grupo funcional que pueda sustraerle un protón, originando el radical de benceno, el cual será mucho más reactivo por su naturaleza de radical (Boehm, 1964; Frenklach, 2001; Mastandrea et al., 2005; Pena, 2010).

Posteriormente, al llegar a los 300 °C comienzan las *reacciones de ciclización* (la unión de esos compuestos), en las cuales el radical de benceno comienza a reaccionar con los gases (grupos alquílicos) que se formaron en el craqueo durante la pirólisis incipiente ocurriendo reacciones catalíticas muy rápidas, en las que se adhieren al benceno especies radicales como fenilos, metilos, acetilenos y metano que se producen fácilmente en la combustión. Luego por procesos de adición y deshidrogenación la molécula se va cerrando, condensándose, hasta llegar a convertirse en un anillo aromático, formándose ahora hidrocarburos aromáticos policíclicos de dos a tres anillos, como el naftaleno o el antraceno (Neff, 1979; Shukla y Upreti, 2011).

Con el aumento de la temperatura (400 C°) empieza a formarse el hollín, un carbón que se forma por la unión de todos estos condensados aromáticos, y ahora sin presencia de oxígeno porque lo ha consumido toda la reacción; en este momento las reacciones consecutivas y repetitivas de los radicales que van cerrando el anillo aromático suceden mucho más rápido, y los hidrocarburos aromáticos policíclicos formados se empiezan a adherir al hollín (Morrison y Boyd 1999; Frenklach, 2001; Mastandrea et al., 2005).

Cuando la temperatura alcanza los 600 °C ocurren las *reacciones de pirólisis*, la cual es la descomposición térmica de una sustancia orgánica por la acción del calor en ausencia de oxígeno, en donde esas moléculas grandes formadas anteriormente se vuelven a craquear desprendiéndose ahora compuestos de dos o tres anillos, como el Fenantreno o el Antraceno, en forma de radicales, es decir, debido a sus bajas presiones de vapor parte de ellos se condensan en el acto emitiéndose a la atmósfera adheridos a las partículas de hollín y parte se convierten en radicales, reaccionando otra vez en los ciclos de pirosíntesis, formando compuestos más grandes de hasta 4 o 5 anillos como el Fluoranteno y el Pireno; pueden producirse en el sistema varios tipos de radicales, desde Bencilo, Pentanilo, Xenilo, etc., mientras más se parezca el radical a la forma del hidrocarburo aromático policíclicos más rápida será la formación porque deben ocurrir menos reacciones de condensación (Mastandrea et al, 2005; Shuqin et al., 2011; González et al., 2013; Abdel-Shafy y Mansour, 2014; Xu et al., 2016).

Finalmente al ser la reacción cada vez más exotérmica el calor sigue aumentando, hasta llegar a temperaturas mayores a 800 °C, donde la cantidad de radicales que se forman es muchísimo mayor, ocurriendo *reacciones de polimerización* (la combinación de muchas moléculas o compuestos para generar otras más de mayor tamaño) debido a que los compuestos reaccionan con más de un grupo funcional, y a esas temperaturas la velocidad de reacción es mucho mayor siendo proporcional a la cantidad de los nuevos compuestos, formándose compuestos de 5 o hasta 7 anillos de manera muy rápida, así como el Benzo(a)Pireno y Coroneno (Morrison y Boyd, 1999; Shuqin et al., 2011).

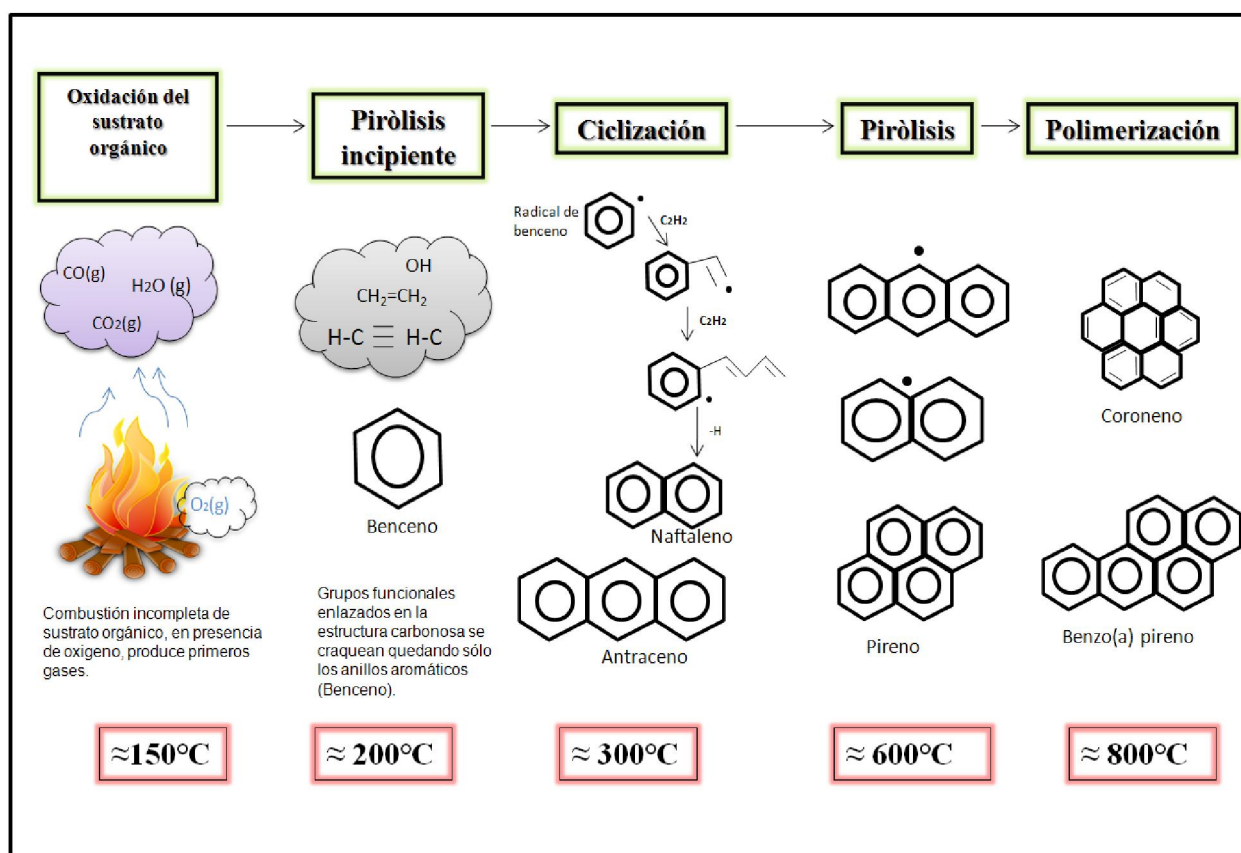


Figura 5. Etapas de formación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos pueden generarse de diversas fuentes, algunas relacionadas a procesos geológicos naturales, y otras por fuente antrópicas, ambas serán descritas a continuación:

2.1.3 FUENTES DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos provienen de diversas fuentes según su origen a través de cuatro vías generalizadas:

- 1) **Pirogenético:** Por combustión rápida de la biomasa orgánica (pirólisis), de alta temperatura ($> 500^{\circ}\text{C}$), e incompleta o ineficiente (es decir, que carece de oxígeno), como la que se produce naturalmente en los incendios de bosques, céspedes y de manera antropogénica (utilización de combustibles fósiles, incineración de residuos, emisiones de vehículos, procesos industriales de gasificación y licuefacción del carbón, craqueo del petróleo, etc.), originando hidrocarburos aromáticos policíclicos en su mayoría de 5 y 6 anillos que pueden liberarse al medio en forma de partículas en el aire o en subproductos sólidos resultantes del proceso pirolítico (Boehm, 1964; Bucheli et al., 2004; Abdel-Shafy y Mansour, 2014;).

- 2) **Petrogenético:** Colocados en el ambiente durante derrames de petróleo y sus derivados en sedimentos y aguas mientras son transportado a través de tuberías, camiones, cisternas o barcos; también si las pilas de carbón no están protegidas del aire, el viento se lleva parte de esos fragmentos particulados los cuales tendrán un contenido de HAP, pero producto de la madurez de la materia orgánica original en la roca. En los comburentes fósiles, los hidrocarburos aromáticos policíclicos se forman a través de diferentes procesos donde se lleva a cabo una ruptura de la materia orgánica provocada por presiones a temperaturas moderadas (máximo de 100 a 200°C) bajo estas condiciones, el mecanismo de formación de los HAP es similar al descrito en el punto 4.1.2, pero las transformaciones ocurren en

proporciones mucho menores como consecuencia de las bajas temperaturas y no se forman compuestos de más 5 anillos (Boehm, 1964; Bucheli et al., 2004; González et al., 2013).

- 3) Diagenético:** Por procesos a bajas temperatura (<70°C) durante la transformación o diagénesis de la materia orgánica como parte de los cambios experimentados por las biomoléculas después de la depositación inicial en los sedimentos. Se trata de procesos a baja temperatura después de que el oxígeno disminuya considerablemente, en lo cual están implicados microorganismos. Estos procesos se denominan generalmente reacciones de "aromatización" y producen una gama de biomarcadores aromáticos que pueden encontrarse en algunos sedimentos recientes, pero que aumentan tanto en cantidad como en complejidad.

Estos procesos diagenéticos tempranos producen relativamente pocos HAP individuales. Uno de los HAP más notables producidos de esta manera es el de 5 anillos, el perileno. El perileno se encuentra comúnmente en los sedimentos de ríos, lagos y océanos en el sedimento donde hay reducción del oxígeno. Se cree que la diagénesis de la materia orgánica derivada de las diatomeas y otros materiales vegetales es una fuente importante de perileno en los sedimentos marinos anóxicos (Boehm, 1964).

- 4) Biogenético:** A través de la biosíntesis de plantas y animales se crean compuestos individuales de hidrocarburos aromáticos policíclicos o mezclas relativamente simples, es decir, son producto de procesos metabólicos de organismos microscópicos y macroscópicos entre estos las plantas y las termitas donde se ha comprobado que aportan al suelo, naftaleno y perileno. Existen también otros compuestos precursores de HAP (por ejemplo, ácido abiético) en abundancia en ciertas resinas de árboles (por ejemplo, resinas de coníferas), formándose HAP específicos a partir de la diagénesis o la combustión de estas resinas. Por ejemplo, el reteno, un isómero específico del fenantreno (7-Isopropil-1-metilfenantreno), es omnipresente en los residuos de estas plantas y puede encontrarse en

alta abundancia relativa en sedimentos de ambientes septentrionales prístinos. El reteno también se ha demostrado que tiene un origen algal y/o bacteriano (Boehm, 1964; Wilcke et al., 2005).

Para determinar el origen de los hidrocarburos aromáticos policíclicos uno de los criterios desarrollados corresponde a la relación entre los isómeros de estos compuestos con una masa molecular específica, diferenciando productos petrogénicos vs productos pirogénicos, por ejemplo, fluoranteno/pireno y fenantreno/antraceno, ayudando a reconocer el origen de la contaminación; los hidrocarburos aromáticos policíclicos de origen petrogenético generalmente se caracterizan por una alta relación fenantreno/antraceno. La predominancia de aromáticos de alta masa molecular indica que los hidrocarburos aromáticos policíclicos son de origen pirogénicos, siendo estas solo algunas de las tantas relaciones posibles (Yang, 2000; González et al., 2013).

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos están presentes como una mezcla compleja de homólogos alquilados y no alquilados, moléculas de menor masa molecular son generadas por la combustión a baja temperatura, mientras que las de pesos moleculares altos se derivan de la combustión a alta temperatura. Usualmente, la relación de homólogos aromáticos alquilo/no alquilados se utiliza para identificar fuentes de contaminación por Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (Soclo et al., 2000).

Al evaluar la estabilidad relativa de los isómeros de los HAP en base a su entalpía se tomaron como indicadores de fuentes termodinámicas vs cinéticas (por ejemplo, petróleo vs combustión) aquellos que cubrieran un mayor rango de estabilidad. La combustión y / o el aporte pirogenético se deduce a menudo de un aumento en la proporción de los isómeros de HAP "cinéticos" menos estables a temperatura ambiente, y que solo predominan a condiciones de alta temperatura, en relación con los isómeros más estables, "termodinámicos", que son producidos a bajas temperaturas (Yunker et al., 2002).

Cuando la fuente es petrogenética predominan isómeros estables a condiciones ambiente, los cuales poseen una estabilidad termodinámica que es alcanzada durante una maduración térmica gradual, es decir, procesos de soterramiento que no superan los 200°C (diagénesis). En el caso de la relación antraceno/antraceno+fenantreno, si esta posee una proporción menor a 0,10 usualmente es tomado como indicador de petróleo, puesto que el antraceno es más inestable (más reactivo por su carácter olefinico) a temperatura bajas mientras que el fenantreno es más estable a bajas temperaturas por solo poseer un sitio de reacción en su molécula; por otro lado, una proporción mayor a 0,10 indica un predominio de combustión o pirólisis, puesto que el antraceno es mucho más estable a altas temperaturas, y predominará con respecto al fenantreno; para los isómeros de masa molar 202, a altas temperaturas el fluoranteno es el isómero más estable mientras que el pireno es el menos estable. Así, aumento en las relación fluoranteno /pirenoy fluoranteno / (fluoranteno + pireno) indican una contribución pirogenética. De igual manera, una abundancia relativa de hidrocarburos aromáticos de baja masa molecular indica origen petrogénico, a partir de derrames de petróleo y desechos de aceites (Duke, 2008; Yunker et al., 2002). En la tabla 1, pueden observarse las relaciones que generalmente se utilizan para establecer la fuente de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, donde suele utilizarse más de una de estas relación es para identificar dichas fuentes de manera efectiva siendo también muy útil emplear gráficos (figura 6; figura 7; figura 8) en base a estas relaciones con el fin de proporcionar un mejor diagnóstico (Yunker et al., 2002; Liu et al., 2012; Huang et al., 2014); el uso de estos gráficos dependerán de los compuestos específicos de hidrocarburos aromaticos policilicos presentes en el sistema en estudio, es decir, es conveniente utilizar y evaluar distintos tipos de gráficos para corroborar la fuente de los HAP.

Tabla 1. Compilación de las relaciones entre Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y sus valores para diagnosticar su fuente. (Modificado de Bucheli et al., 2004; García, 2005)

Relación entre compuestos	Rango de valores	Indicativo de
Fenantreno/Antraceno	<10	Fuente pirolítica
	>10	Fuente petrogenética
Fluoranteno /Pireno	<1	Fuente petrogenética
	>1	Fuente pirolítica
Antraceno/ (Antraceno y Fenantreno)	<0.1	Fuente petrogenética
	>0.1	Combustión
Fluoranteno /(Fluoranteno y Pireno)	<0.4	Fuente petrogenética
	0.4–0.5	Combustión de gasolina
	>0.5	Combustión de hierba, carbón y madera
Benzo(a)antraceno/ (Benzo(a)antraceno y Criseno)	<0.2	fuentes petrogenéticas
	0.2–0.5	fuentes petrogenéticas o combustión
	>0.35	Combustión
Benzo(a)pireno/ Benzo(ghi)perileno	>0.5	Combustión de hierba, carbón y madera
	<0.6	Fuentes no relacionadas con el tráfico
	>0.6	Fuentes de tráfico
Coroneno	-	Combustión a altas temperaturas (> 700°C)
Reteno	-	Combustión de la madera

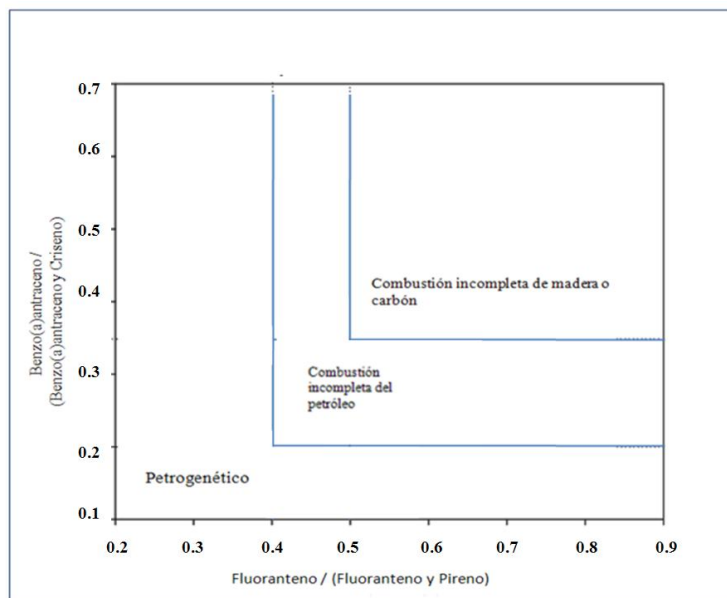


Figura 6. Gráfico de interpretación de fuentes de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en base a las relaciones debenzo(a)antraceno/ (benzo(a)antraceno y criseno) y fluoranteno / (fluoranteno +pireno) (modificado de Liu et al., 2012)

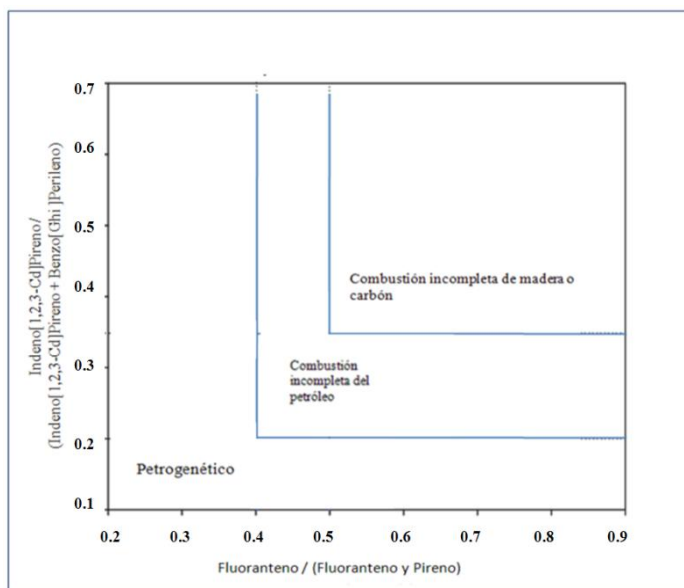


Figura 7. Gráfico de interpretación de fuentes de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en base a las relaciones de indeno[1,2,3-cd]pireno / (indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[ghi]perileno) y fluoranteno / (fluoranteno y pireno) (modificado de Liu et al., 2012).

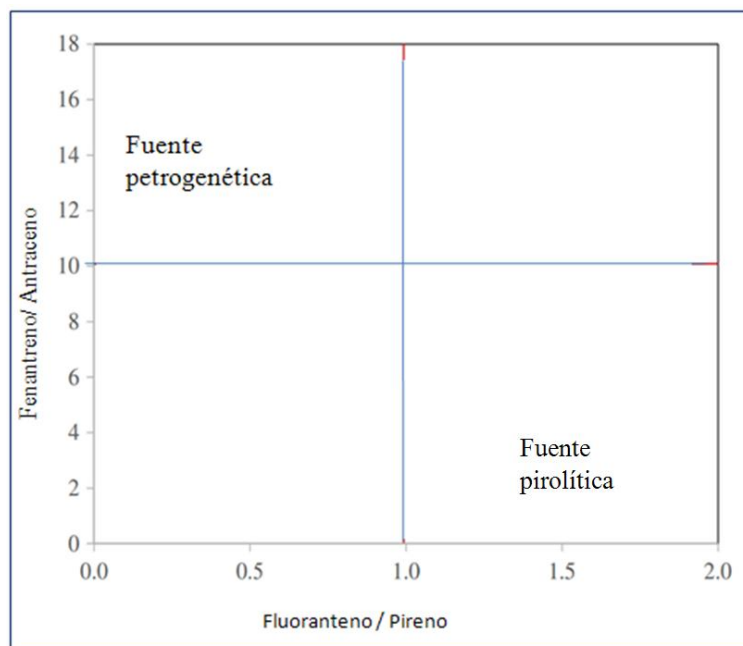


Figura 8. Gráfico de interpretación de fuentes de hidrocarburos aromáticos policíclicos en base a las relaciones de fenantreno/ antraceno y fluoranteno / pireno (modificado de Huang et al., 2014).

2.1.4 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos se encuentran en estado sólido en condiciones ambientales, confiriéndoles a su estructura de anillos aromáticos conjugados una particular resistencia a agentes químicos y otro tipo de ataques, siendo los sistemas conjugados de orbitales π de estos compuestos los responsables de su estabilidad química. Poseen elevados puntos de fusión, ebullición y presión de vapor baja; pueden ser incoloros, de color blanco o amarillo pálido y dependiendo de su carácter aromático los HAP absorben la luz ultravioleta y producen un espectro fluorescente característico (Hatzinger y Alexander, 1995; García, 2005; Pena 2010).

Los HAP se pueden dividir en dos grupos basados en su estado físico: en fase gaseosa o sólida (partículas). La fase o estado de un HAP se determina por su presión de vapor y la temperatura ambiente (García, 2005). Los compuestos con presión de vapor superior a $1 \cdot 10^{-5}$ kPa suelen encontrarse en fase gaseosa, mientras que aquellos con presiones de vapor por debajo de $1 \cdot 10^{-9}$ kPa se hallan exclusivamente en partículas. Se ha demostrado experimentalmente que a 25 °C, los HAP de tres anillos se encuentran principalmente en fase vapor (antraceno, fenantreno), los HAP de cuatro y cinco anillos se distribuyen entre la fase sólida y vapor (pireno y criseno), mientras que los HAP con seis y más anillos se encuentran casi exclusivamente en fase sólida (García, 2005).

En la serie de hidrocarburos aromáticos policíclicos enlazados linealmente o de forma recta (Figura 9), la estabilidad disminuye a medida que se incrementa el número de anillos, ya que cada miembro de la serie se vuelve más olefínico, y con menor carácter aromático que su predecesor. El heptaceno es el miembro más largo de esta serie, pero su gran reactividad ha impedido la obtención del compuesto puro. En la serie de los HAP fusionados angularmente la estabilidad no disminuye al aumentar el número de anillos, y no se ha demostrado que exista un límite máximo de anillos aromáticos fusionados (Pena 2010).

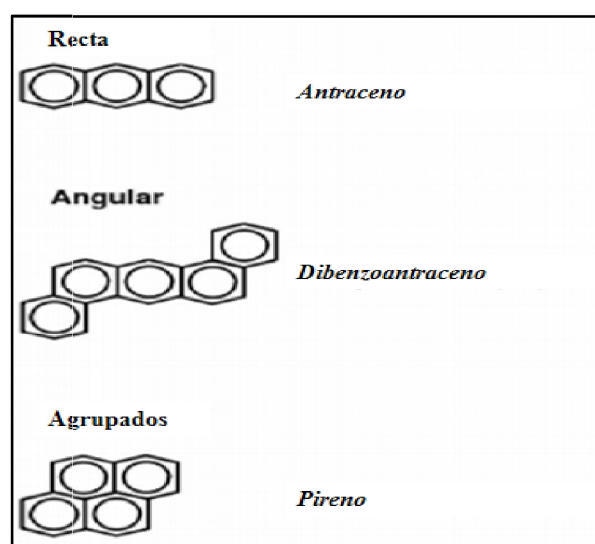


Figura 9. Disposición geométrica de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (Abdel-Shafy y Mansour, 2014)

Aunque en condiciones naturales son difíciles de degradar, su persistencia (estimada entre 2 meses a 28 años por Haritash y Kaushik, en el 2009) aumenta con el incremento de su masa molecular. La principal vía de degradación de estos compuestos incluye procesos químicos, fotolíticos o metabólicos asociados a microorganismos. En algunos casos se dan conjuntamente más de una, dependiendo de condiciones como la temperatura, el oxígeno y microorganismos disponibles (García, 2005).

Entre los procesos químicos de degradación se incluyen los tratamientos de cloración y ozonización del agua, donde tienden a sufrir reacciones de sustitución electrofílica con iones cloruro que dan lugar a la formación de compuestos clorados aromáticos; en los procesos fotolíticos por la acción conjunta de oxígeno y luz solar, hay una fuerte correlación positiva entre la masa molecular del HAP y su sensibilidad a la fotólisis, cuanto más pesada sea la molécula, más sensible es a la fotólisis. Con respecto a la actividad de los microorganismos que se desarrolla normalmente a través de un co-metabolismo de los HAP con la materia orgánica, las bacterias oxidan los hidrocarburos aromáticos policíclicos a dihidrodioles, que pueden ser oxidados a catecoles y, por último a dióxido de carbono y agua. En el metabolismo las bacterias producen cis-dihidrodiol a través de un dioxetano, mientras que en el sistema microsomal de los mamíferos se produce trans-dihidrodiol a través de un epóxido intermedio, que parece ser el responsable de las características carcinogénicas y mutagénicas de algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos. La biodegradación por las bacterias en sistemas acuáticos se produce en distintas proporciones para los distintos compuestos. Así, en este medio el benzo(a)pireno presenta una vida media superior a 300 semanas, frente a las 5 semanas del naftaleno (García, 2005).

En la tabla 2 se presentan las propiedades fisicoquímicas definidas en este capítulo, correspondiente a los 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos clasificados como contaminantes prioritarios. Con respecto a la solubilidad, son compuestos no polares o muy débilmente polares que tienen afinidad por las fases orgánicas hidrofóbicas, presentando una baja solubilidad en agua, su solubilidad en esta, puede describirse usando el coeficiente de reparto octanol-agua

(Kow). Dado que los HAP poseen propiedades lipofílicas, tienden a asociarse con materia orgánica que contiene ácidos grasos y ceras tales como las membranas de las plantas y las cutículas. La solubilidad en agua decrece al ir aumentando la masa molecular y el tamaño de la molécula, con el consiguiente aumento del carácter lipofílico (Pino, 2002; García, 2005)

La temperatura puede triplicar la solubilidad de algunos HAP, al variar la temperatura entre 6 y 26 °C. Por otra parte, son capaces de asociarse con los coloides presentes en el medio y, de esta forma, pueden ser transportados a través del mismo, justificándose la presencia de HAP en organismos que habitan 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). Por lo general, un incremento en la masa molecular y en el número de anillos en su estructura, disminuyen su solubilidad en agua y su volatilidad. Los HAP volátiles de baja masa molecular con menos de cuatro anillos poseen una moderada solubilidad en agua con una baja afinidad para ser adsorbidos en partículas ($\log K_{ow} < 5$). Los HAP con altos pesos moleculares son generalmente insolubles en agua y tienen una afinidad muy fuerte para adsorberse en las superficies de las partículas suspendidas en el aire y en el agua ($\log K_{ow} > 5$) (García, 2005).

Aunque la solubilidad de los HAP en agua es muy baja, por ejemplo $2.6 \cdot 10^{-4}$ mg/L para el dibenzo(a,h)antraceno y $5 \cdot 10^{-4}$ mg/L para el benzo(a)pireno, estos compuestos pueden aumentar su solubilidad en presencia de detergentes, sales alcalinas, ácidos grasos o disolventes orgánicos. Como consecuencia de sus elevados coeficientes de partición octanol-agua y baja solubilidad en agua, es de esperar que los HAP se bioacumulen y se concentren en la fase orgánica de partículas sólidas de suelos y sedimentos, convirtiéndose en contaminantes orgánicos persistentes en el medio ambiente (Pino, 2002; García, 2005).

Estos compuestos están ligados principalmente a partículas de menos de 3 μm de diámetro. En ausencia de deposición húmeda estas pequeñas partículas pueden permanecer en la atmósfera durante varios días y pueden ser transportados desde una fuente puntual a distancias considerables antes de volver a la tierra directamente o con el agua de lluvia. Al aumentar el

tamaño de la molécula se incrementa la persistencia relativa de este compuesto en el medio que se encuentre, al igual que con el benzo(a)pireno el cual debido a su baja solubilidad y presión de vapor y elevado Kow es incorporado principalmente al suelo y a los sedimentos, quedando menos del 1% en el resto de los compartimentos ambientales (agua, biota, sólidos en suspensión) en cambio compuestos de baja masa molecular de 2 y 3 anillos como el acenafteno, antraceno, fluoreno, acenaftileno y fenantreno, suelen encontrarse predominantemente en el aire (Heitkamp y Cerniglia, 1988; Kanaly y Harayama, 2000).

Tabla 2. Compilación de Propiedades fisicoquímicas de los 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos clasificados como contaminantes prioritarios (Bucheli et al., 2004)

Hidrocarburo Aromático Policíclicos	Masa molecular (g/mol)	Solubilidad en agua (mg/L)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Presión de vapor (atm)	Log Kow
Naftaleno	128	30	80	218	-	3,37
Acenaftileno	152	16,1	92	265	9×10^{-1}	4,07
Acenafteno	154	3,47	96	279	3×10^{-1}	4,33
Fluoreno	166	1,8	116	198	9×10^{-2}	4,18
Fenantreno	178	1,29	101	340	2×10^{-2}	4,5
Antraceno	178	0,073	218	342	1×10^{-3}	4,45
Fluoranteno	202	0,26	210	375	$1,2 \times 10^{-3}$	5,53
Pireno	202	0,135	150	404	6×10^{-4}	5
Benzo(a) antraceno	228	0,014	159	435	$2,8 \times 10^{-5}$	5,61
Criseno	228	0,0006	256	448	$5,7 \times 10^{-5}$	5,86
Benzo(b)fluoranteno	252	0,0012	168	481	$6,7 \times 10^{-5}$	6,57
Benzo(k)fluoranteno	252	0,0005	217	480	$5,2 \times 10^{-8}$	6,84
Benzo(a)pireno	252	0,0038	179	495	7×10^{-7}	6
Dibenzo (a,h)antraceno	278	0,0005	267	524	$3,7 \times 10^{-8}$	6,75
Benzo (g,h,i)perileno	276	0,00026	278	550	-	7,23
Indeno (1,2,3-cd)pireno	276	0,062	162	536	$1,3 \times 10^{-8}$	7,66

2.1.5 COMPORTAMIENTO DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN EL AMBIENTE

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos al ser liberados de la zona de combustión en forma de vapores se condensan en el acto sobre partículas de hollín o forman ellos mismos partículas muy pequeñas produciéndose una diseminación de aerosoles que contiene hidrocarburos aromáticos policíclicos, y al ser volátiles y relativamente persistentes los hace susceptibles al transporte atmosférico a larga distancia por los vientos, pudiendo ser depositados en lugares remotos a gran distancia de la fuente emisora, ampliando así la dimensión de un problema local o regional a una escala planetaria, lo cual implica una distribución en todos los compartimentos ambientales: aire, suelos, sedimentos, tejidos biológicos y aguas (Vives et al, 2001; Mastandrea et al., 2005; Agudo, 2009).

Por otra parte, el recorrido de los HAP en el medio ambiente depende mucho de la forma y modo en que se incorporan. Pueden ingresar al ecosistema marino a través de la atmósfera, descargas o vertidos directos, mediante lixiviado de suelos circundantes, deposición atmosférica seca o húmeda (agua de lluvia) y por biosíntesis también; se detectan en las aguas subterráneas, como resultado de la migración directa de las aguas superficiales contaminadas o como consecuencia de los suelos contaminados. Los compuestos de mayor persistencia se acumulan en plantas, peces e invertebrados terrestres y acuáticos (Pino, 2002; Villar, 2004).

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos altamente condensados son más reactivos que los que exhiben menores grados de fusión angular, por lo tanto sus altas concentraciones entre los productos de combustión se atribuyen a un enfriamiento rápido por adsorción (a través de enlaces de hidrógeno) a partículas de hollín. Esto sugiere que las distribuciones de los hidrocarburos aromáticos policíclicos preservadas finalmente en el sedimento están en gran medida protegidas contra las acciones de agentes ambientales durante el transporte y la sedimentación por su asociación con las partículas de hollín, pero, algunos HAP (por ejemplo, antraceno) son más

susceptibles a la fotooxidación y se podría esperar que se degraden preferentemente durante el transporte eólico y la exposición subaérea en los sedimentos, aunque estas pérdidas parecen ser mínimas. (KillopsyKillops, 2005).

Durante el tiempo de residencia en la atmósfera, los hidrocarburos aromáticos policíclicos 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, generando algunos productos de carácter mutagénico (Butler, 1981).

El suelo es un depósito importante de hidrocarburos aromáticos policíclicos a largo plazo y se considera un indicador fiable del estado de contaminación ambiental. Los HAP son adsorbidos fuertemente a la fracción orgánica de los suelos en el cual la acumulación de estos podría originar la contaminación de vegetales y por lo tanto entrar en la cadena alimenticia, originando la exposición directa o indirecta a humanos. Algunos HAP pueden ser degradados biológicamente en la capa aeróbica del suelo, pero este proceso es lento, debido a la adsorción a la fracción de carbono orgánico del suelo que reduce su biodisponibilidad (Pena, 2010).

Aquellos que no son degradados son transferidos a aguas superficiales, suelos o sedimentos por depositación, y allí serán más susceptibles a la degradación los HAP más ligeros.

2.1.5.1 HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN AMBIENTES ACUÁTICOS

La mayor parte de los hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en las aguas se absorben en partículas en suspensión, depositándose y acumulándose en los sedimentos del fondo; una vez allí, los HAP son mucho menos sensibles a la degradación que en la columna de agua, por lo que se suelen usar las concentraciones de HAP en los sedimentos como índices de la tasa de aporte de estos compuestos al medio acuático (García, 2005).

Dentro de los ambientes acuáticos los hidrocarburos aromáticos policíclicos sufren una serie de procesos de intemperización (físicos, químicos y biológicos), tales como evaporación, oxidación fotoquímica, degradación microbiana, dispersión y disolución en el agua, de esta forma se asocian fácilmente con el material particulado para finalmente depositarse en el sedimento (Peña et al., 2003).

La materia orgánica en aguas naturales cubre un rango de tamaño continuo que varía de monómeros libre, coloides, agregados, macromoléculas y partículas grandes. Los términos más utilizados son materia orgánica disuelta (MOD) o el carbono orgánico total (COT). La materia orgánica disuelta (MOD) es una mezcla heterogénea compuesta de carbohidratos, proteínas, ligninas, ácidos orgánicos y otros compuestos caracterizados como las sustancias húmicas (SH). En el medio acuático, la MOD puede vincularse fuertemente a los contaminantes orgánicos hidrófobos, afectando su movilidad, biodisponibilidad, toxicidad y su último destino, ejemplos representativos de ello son los hidrocarburos aromáticos policíclicos. La unión física es reversible y las fuerzas de Van der Waals están implicadas en estas interacciones en lugar de la unión covalente de agregados estables. La fuerza de la interacción está estrechamente relacionada con el tamaño molecular y la composición de los coloides y la solubilidad intrínseca en agua del compuesto aromático. La sorción de los HAP en coloides y MOD podría incrementar la concentración total disuelta aparente de estos compuestos y también puede reducir

significativamente la velocidad de fotodegradación de los HAP, principalmente a través de la absorción lumínica competitiva (Barceló, 1994; Shi et al., 2007; Hur et al., 2011).

Moeckel et al, en el 2014, estableció que la concentración de HAP de cinco o más anillos aromáticos estaba fuertemente correlacionada con la concentración de la MOD, es directamente proporcional al aumento de su concentración.

Las cantidades de HAP que entran anualmente en el medio acuático son significativamente menores que las que entran a la atmósfera o suelo. Si fueran distribuidos homogéneamente por ríos, mares y océanos, sus concentraciones serían indetectables. Sin embargo, estos compuestos permanecen relativamente cerca del punto de entrada en el medio acuático, decreciendo su concentración de forma logarítmica con la distancia al punto de entrada. Consecuentemente, las mayores concentraciones de HAP se encuentran en ríos, estuarios y costas marinas del planeta (Villar, 2004).

La contaminación de aguas superficiales con hidrocarburos aromáticos policíclicos tiene lugar principalmente a través de la deposición atmosférica, la escorrentía de tierras contaminadas, y la contaminación directa de ríos y lagos mediante efluentes municipales e industriales (Figura 10); si bien es cierto que la solubilidad de los HAP en agua es baja, el carácter hidrofóbico de estos contaminantes no ha impedido que estén presentes en todo tipo de aguas (Pena, 2010).

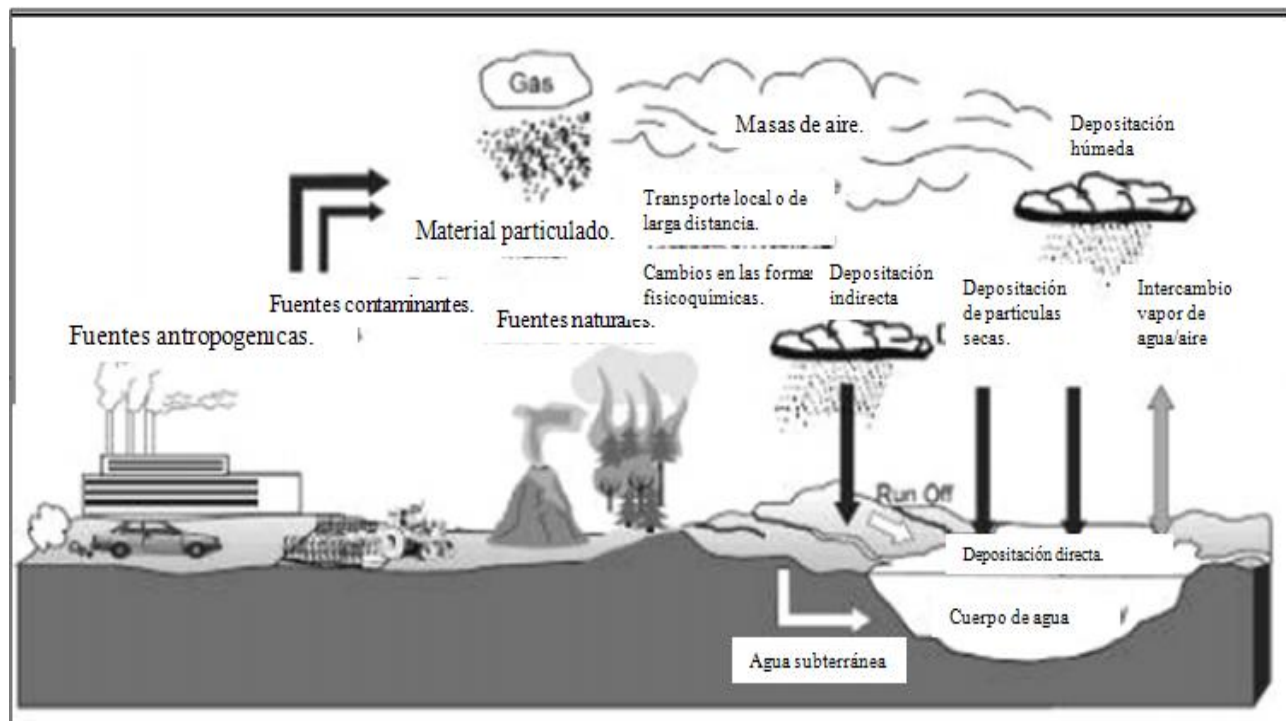


Figura 10. Distribución de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos a partir de fuentes naturales y antropogénicas (modificado de Abdel-Shafy y Mansour, 2014).

2.1.6 VALORES ESTABLECIDOS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN AGUAS

La naturaleza tóxica de algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos y la amplia distribución de estos contaminantes en el medio ambiente, han garantizado su inclusión en la legislación de control medioambiental. Aunque se conocen más de 2000 HAP entre simples y sustituidos, la comunidad científica hace enfoque fundamentalmente en el análisis de 16 HAP considerados prioritarios por la EPA donde de acuerdo su concentración máxima no debería exceder de $0,2\mu\text{g/L}$, mientras que la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido la concentración máxima permisible de benzo(a)pireno de $0,7\mu\text{g/L}$.

La Unión Europea (European Union, EU), en su Directiva del 98/83/EC ha regulado además del benzo[a]pireno, el benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-c,d]pireno, donde los valores máximos de estos contaminantes han sido situados en 0,01 µg/L y 0,1 µg/L para la suma de los HAP restantes.

En Venezuela, la Norma COVENIN 2253 establece que solo la presencia de benzo(a)antraceno y benzo(a)pireno en el cuerpo podría ser un agente cancerígeno, mientras que el Criseno es cancerígeno en animales.

Generalmente, al determinarse la concentración de los HAP, prioritarios por la EPA, se calcula la concentración para cada compuesto y la mezcla total de ellos, siendo estos el naftaleno, acenaftileno, fluoreno, acenafteno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo (a)antraceno, criseno, benzo (b)fluoranteno, benzo (k)fluoranteno, benzo (a)pireno, dibenzo (a,h)antraceno, benzo (g,h,i)perileno y indeno (1,2,3-c.d) pireno)

2.2 DETERMINACION DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

A pesar de los considerables avances tecnológicos en el campo analítico, la mayoría de los instrumentos no pueden procesar muestras de matrices complejas directamente. En la mayoría de los casos se requiere una etapa previa de preparación de muestra, mediante la cual se concentran los analitos de interés, y se obtiene un extracto limpio, compatible con el sistema analítico. En ocasiones, si la muestra es muy compleja, los extractos resultantes de la etapa de preparación requieren un protocolo de limpieza adicional antes de su análisis. Así, generalmente las metodologías se componen de tres partes claramente diferenciadas, preparación de muestra, purificación de extractos y determinación (Pena, 2010).

Un análisis de contaminantes orgánicos en agua a niveles de traza, como lo es el caso de los hidrocarburos aromáticos policíclicos por su carácter hidrofóbico, requiere forzosamente de una etapa de preconcentración o extracción que permita alcanzar los niveles de detección y cuantificación más altos posibles, para lo cual la extracción líquido-líquido se empleará en esta investigación y por lo tanto sus fundamentos teóricos serán discutidos a continuación.

2.2.1 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

La extracción líquido-líquido, a menudo llamada extracción con disolventes, consiste en la separación de los constituyentes de una mezcla líquida por contacto con otro líquido inmisible, por lo tanto, no supone cambio de estado físico. Si los componentes de la mezcla original se distribuyen de forma diferenciada entre las dos fases líquidas, se produce un cierto grado de separación, que puede acentuarse por la combinación de etapas múltiples, tal como ocurre en operaciones como la destilación o la absorción (Marcilla, 1999; Diaz 2006).

La solución que se va a extraer se llama alimentación y disolvente el líquido con el cual se pone en contacto la alimentación. El producto de la operación rico en disolvente se llama extracto; el líquido residual de donde se separó el soluto es el refinado (Marcilla, 1999).

Otro tipo de operaciones de extracción más complejas implican la utilización de sales inorgánicas aprovechando el efecto salino, que consiste en la modificación de la solubilidad por la presencia de ese compuesto. Así, por ejemplo, en la recuperación del etanol de procesos de fermentación se puede utilizar la extracción por disolventes, aprovechando el notable incremento de la solubilidad en la fase orgánica, provocado por la presencia de sales (Diaz 2006;).

En separaciones que no son fáciles o posibles por otras técnicas, por ejemplo la separación de hidrocarburos aromáticos y parafínicos de pesos moleculares próximos (y por tanto parecidos puntos de ebullición) es muy sencilla por extracción con distintos disolventes, como

eldietilenglicol y Cloroformo, pero es prácticamente imposible por destilación ya que las presiones de vapor son muy parecidas (Marcilla, 1999).

2.2.1.1 PRINCIPIO DE LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

El éxito de este método depende de la diferencia de solubilidad del compuesto a extraer en dos disolventes diferentes. Cuando se agita un compuesto con dos disolventes inmiscibles, el compuesto se distribuye entre los dos disolventes. A una temperatura determinada, la relación de concentraciones del compuesto en cada disolvente es siempre constante, y esta constante es lo que se denomina *coeficiente de distribución o de reparto* ($K = \text{concentración en disolvente 2} / \text{concentración en disolvente 1}$) (Diaz 2006; Acosta, 2016).

Es frecuente obtener mezclas de reacción en disolución o suspensión acuosa (bien porque la reacción se haya llevado a cabo en medio acuoso o bien porque durante el final de reacción se haya añadido una disolución acuosa sobre la mezcla de reacción inicial). En estas situaciones, la extracción del producto de reacción deseado a partir de esta mezcla acuosa se puede conseguir añadiendo un disolvente orgánico adecuado, más o menos denso que el agua, que sea inmiscible con esta y capaz de solubilizar la máxima cantidad de producto a extraer pero no las impurezas que lo acompañan en la mezcla de reacción. Después de agitar la mezcla de las dos fases para aumentar la superficie de contacto entre ellas y permitir un equilibrio más rápido del producto a extraer entre las dos fases, se producirá una transferencia del producto deseado desde la fase acuosa inicial hacia la fase orgánica, en una cantidad tanto mayor cuanto mayor sea su coeficiente de reparto entre el disolvente orgánico de extracción elegido y el agua (Marcilla, 1999; Diaz 2006; Acosta, 2016).

Unos minutos después de la agitación, las dos fases se separan de nuevo, espontáneamente por decantación, debido a la diferencia de densidades entre ellas, con lo que la fase orgánica que contiene el producto deseado se podrá separar mediante una simple decantación de la fase acuosa conteniendo impurezas; a su vez la posición relativa de ambas fases depende de la relación de

densidades; lo más usual es que para la extracción se use una pieza de vidrio llamada embudo de separación (figura 11), (Coulson, 1988).

Después de una primera extracción se produce un reparto del compuesto a extraer entre el disolvente de extracción y la fase inicial dado que después de esta extracción, la fase acuosa frecuentemente aún contiene cierta cantidad del producto deseado, se suele repetir el proceso de extracción un par de veces más con disolvente orgánico puro. Es más eficiente una extracción con n porciones de un volumen V/n de disolvente de extracción que una sola extracción con un volumen V de disolvente. Por lo tanto, cuanto mayor sea el número de extracciones con volúmenes pequeños de disolvente de extracción, mayor será la cantidad de producto extraído (Coulson, 1988; Prado 2004).

Es importante que el disolvente de extracción sea suficientemente volátil, de manera que se pueda eliminar fácilmente del producto extraído mediante destilación o evaporación. Además cuanto más polar es el disolvente orgánico, más miscible es con el agua, por ejemplo, disolventes como el metanol, el etanol o la acetona, debido a su polaridad son miscibles con el agua, y por lo tanto, no son adecuados para extracciones líquido-líquido; en cambio los disolventes orgánicos con baja polaridad como el diclorometano, el éter dietílico, el acetato de etilo o el cloroformo son los que se suelen utilizar como disolventes orgánicos de extracción (Marcilla, 1999).

Una vez finalizada la operación de extracción, se tiene que recuperar el producto extraído a partir de las fases orgánicas reunidas. Para ello, se tiene que secar la fase orgánica resultante con un agente desecante, filtrar la suspensión resultante y finalmente eliminar el disolvente orgánico de la disolución seca conteniendo el producto extraído por destilación o evaporación (Diaz 2006, Prado 2004).

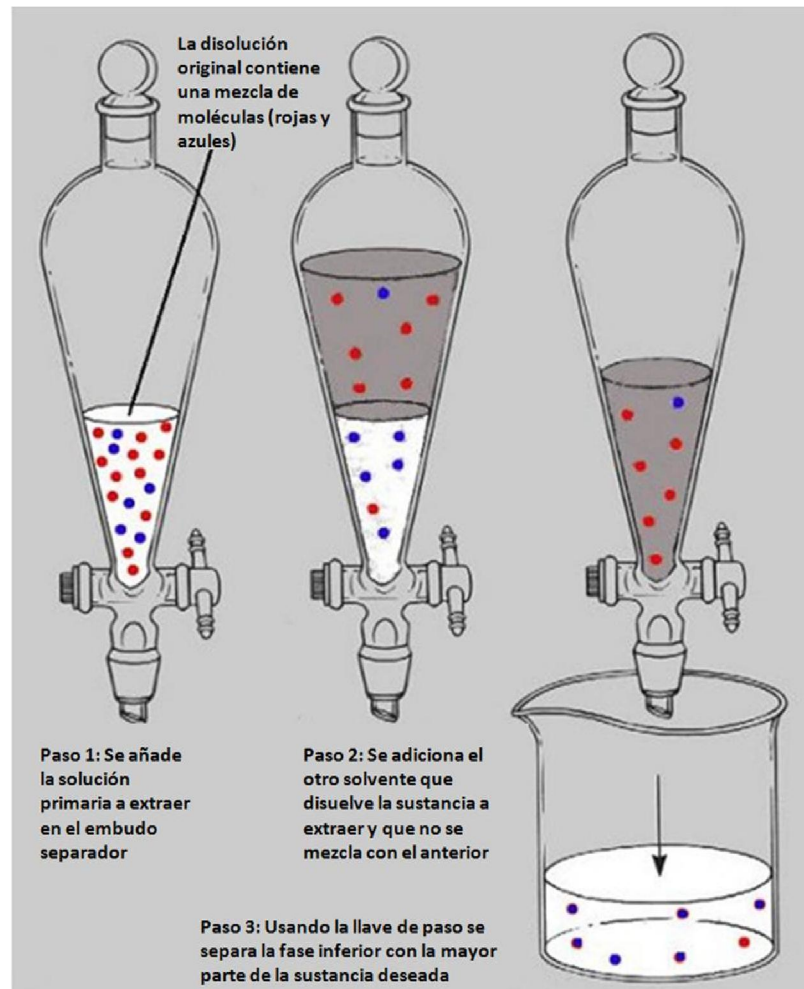


Figura 11. Ilustración del proceso de extracción líquido-líquido (Coulson, 1988)

Esta operación presenta ventajas sobre otras operaciones de transferencia de masa. El principio básico de dicha operación es separar sustancias en solución de acuerdo a sus afinidades químicas por dos fases inmiscibles en contacto que difieren químicamente entre sí, esto hace que el rango de aplicabilidad de la extracción sea muy amplio y que incluso pueda ser la única opción viable de separación en determinadas mezclas que de otra forma no podrían separarse.

La principal desventaja de la extracción con solvente es que se crea una nueva fase “extracto” que es necesario separar por otros métodos, como la destilación, por ejemplo. Esto implica, considerar los costos de recuperación de solvente. Aún con esto, es posible, que el costo total de la extracción sea menor al de otras operaciones en competencia, y por lo tanto, la extracción sea una opción para reducir costos en un proceso industrial (Acosta, 2016).

2.2.2 CROMATOGRAFÍA DE GASES

Entre las técnicas analíticas frecuentemente empleadas para la determinación de HAP, destaca la Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), utilizando detectores visible-UV o de fluorescencia, a su vez en el monitoreo de la calidad ambiental, la cromatografía de gases es una técnica de las más empleadas y cuando se acopla a un detector de masas, representa una herramienta fundamental en la determinación de sustancias orgánicas en agua, debido a su alta resolución, elevadas sensibilidades y tiempos de análisis cortos (Pena, 2010, Peña et al., 2013). A este fin, la EPA incluye el análisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el método 8100 y 610, que indica el procedimiento para la determinación de compuestos orgánicos en agua potable mediante Cromatografía de Gases y por medio de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (EPA, 1986).

La cromatografía de gases es una técnica utilizada frecuentemente para la determinación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, debido principalmente al elevado poder de resolución que ofrece esta técnica, el cual se basa en la separación de una mezcla de analitos entre una fase móvil (gas de arrastre), y una fase estacionaria líquida, fija sobre la superficie interna de una columna capilar o una fase sólida. La detección se lleva a cabo habitualmente mediante un detector de ionización de llama o mediante espectrometría de masas, siendo este último el más utilizado, debido a la gran sensibilidad asociada a la técnica. La fragmentación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos con las fuentes de ionización comunes suele ser baja. En

consecuencia, el pico correspondiente al ión molecular presenta generalmente gran intensidad (Skoog, 2008; Pena, 2010).

En el espectrómetro de masas las moléculas son ionizadas al vacío (por impacto de electrones, o bien por ionización química) generando fragmentos de relaciones masa/carga particulares. Su alta sensibilidad resulta de la acción del analizador que actúa como filtro de masas, reduciendo así la interferencia de fondo, además, la alta sensibilidad de los multiplicadores de electrones permiten amplificar la señal hasta en una potencia de 10^6 . La excelente especificidad en la identificación es el resultado de los patrones de fragmentación característicos que proporcionan información acerca de la masa y la estructura molecular. Otra ventaja importante del detector basado en la espectrometría de masas consiste en la posibilidad de identificar y cuantificar dos sustancias, aun cuando eluyan juntas (Diaz et al., 2001; Skoog, 2008).

2.2.2 CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICACIA

La cromatografía líquida de alta eficacia ó high performance liquid chromatography (HPLC) es la técnica de separación más ampliamente utilizada en la determinación de HAP. Su éxito se debe a la posibilidad de actuar de forma muy precisa sobre la selectividad entre los compuestos a través de la elección de la columna y de la composición del eluyente, es decir, el sacar partido de las interacciones disolución/fase móvil/fase estacionaria. Además, la técnica de HPLC puede utilizarse para la determinación de un gran número de HAP, incluso de elevado peso molecular, puesto que la volatilidad de los analitos no resulta un problema (Garcia et al, 2016).

Al igual que para la cromatografía de gases, para líquidos en donde ocurre la separación de los componentes en columna, ésta en general tiene una longitud entre 10 y 30 cm en analítica, a diferencia de la columnas cromatográficas para gases estas en su mayoría son rectas y se pueden alargar de ser necesario acoplando otra columna. Con respecto a su resolución posee dos fases donde pueden existir interacciones selectivas, la del soluto tanto con la fase estacionaria como

con la fase móvil, ambas proporcionan parámetros adicionales que mejoran la separación (Quattrocchi, 1992; Skoog, 2008).

Luego de la separación de los compuestos tenemos a los detectores en cromatografía de líquidos son de dos tipos básicamente. Aquellos que responden a una propiedad de la disolución, como índice de refracción/ conductimetría, y los detectores basados en una propiedad del soluto y generan una señal como la absorbancia en UV, fluorescencia o electroquímica. Para captar los HAP por HPLC, se utilizan, detectores de absorción UV más simples son los fotómetros de filtros con una lámpara de mercurio como fuente y los detectores de fluorescencia, la cual se detecta por un detector fotoeléctrico colocado perpendicularmente al haz de excitación, los más sencillos utilizan una fuente de excitación de mercurio y varios filtros para aislar la radiación emitida (Skoog, 2008; García et al, 2016).

La detección UV y de fluorescencia son las más utilizadas para la determinación de los HAP tras su separación mediante HPLC. La detección de fluorescencia presenta dos ventajas obvias sobre la detección UV, la gran selectividad y mayor sensibilidad. Ambos aspectos son cruciales puesto que las muestras medioambientales pueden contener bajos niveles de HAP y gran cantidad de compuestos que pueden interferir en el análisis (Peltonen et al, 1995; Skoog, 2008).

En relación a su sensibilidad puede utilizar detectores de fotodiodos en serie, donde se obtienen espectros UV-visible para cada pico, permitiendo identificar los compuestos separados y la presencia de co-eluciones. A su vez, logra detectar cantidades en el orden de los nanogramos (10^{-9} g) en una amplia variedad de materiales. Los detectores de fluorescencia pueden detectar cantidades en el orden de los picogramos (10^{-12} g). Cuando ambos detectores se combinan en serie, se logran importantes ventajas en el análisis de HAP (Peltonen et al, 1995; García et al, 2016)

A continuación antecedente que fueron de utilidad para la construcción de esta investigación, cuyos aportes son muy significantes.

2.3 ANTECEDENTES

La revisión bibliográfica de este trabajo, está referida a los estudios relacionados con la evaluación de los niveles de concentración de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP).

Rhea et al., (2005), realizaron el estudio de las cargas químicas orgánicas y los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos procedentes de actividades antropogénicas en el Parque Nacional de Grand Teton (GRTE), Wyoming, que podían amenazar la calidad del agua y los sedimentos. Por lo cual se identificaron las concentraciones de HAP en agua, sedimentos y nieve de los lagos en GRTE. Se recolectaron muestras de agua en 11 sitios, sedimentos en ocho sitios y nieve en cuatro sitios en GRTE durante el los años 2001, 2002 y 2003. A las muestras se les aplicó una extracción por medio de un embudo utilizando tres porciones de 100 ml de diclorometano, y los extractos se combinaron. Todos los extractos de agua se purificaron adicionalmente mediante una columna preparativa de silicato de potasio y con cromatografía de exclusión de tamaño de alto rendimiento (HPSEC); para luego analizar los 27 HAP y homólogos de alquilo/metilo mediante el uso de la cromatografía de gases de alta resolución/ espectrometría de masas (GC / MS). Todas las muestras contenían concentraciones muy bajas de HAP y las mayores concentraciones de HAP totales en agua, sedimentos y nieve fueron de 320 ng/L, 480 ng/g y 600 ng/L, respectivamente. La mayoría de las muestras de agua y nieve contenían principalmente Naftaleno y fenantreno, lo que indica algunos insumos antropogénicos; sin embargo, el reteno y el perileno fueron predominantes en las muestras de sedimento, lo que indica una fuente principalmente biogénica.

Gómez, (2010), determinó la concentración de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP), empleando el líquen *Parmotrema sancti-angelii* y un muestreo de tipo activo, en la ciudad de Caracas. Para ello fueron transplantados líquenes de una zona suburbana a seis localidades de la ciudad de Caracas, en las cuales estuvieron expuestos a la atmósfera

urbana por un periodo de cuatro meses. El método de extracción empleado fue un baño de ultrasonido, usando como solvente una mezcla hexano:diclorometano (3:2, v/v). Los análisis fueron realizados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG/EM) y cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC/UV/FL). Fueron identificados 16 HAP: Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Criseno, Benzo[a]antraceno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno, Benzo[g,h,i]perileno e Indeno[1,2,3-cd]pireno. La concentración de HAP totales obtenida en esta investigación estuvo en el rango de $6,47 \pm 3,80 \mu\text{g/g}$ a $2,30 \pm 0,49 \mu\text{g/g}$.

La relación Benzo[g,h,i]Perileno/Benzo[a]Pireno un fuerte aporte de las emisiones provenientes específicamente de la quema de gasolina en El Cafetal, lo cual indica una fuerte incidencia del tráfico vehicular y la relación Indeno/(Indeno+Benzo[g,h,i]Pireno) señala la presencia de HAP provenientes de la quema de vegetación en todas las localidades, hecho puede asociarse a los incendios que ocurrieron en el Parque Nacional Waraira Repano durante el periodo de sequía ese año, tiempo en el cual los líquenes estuvieron expuestos a la atmósfera de la ciudad de Caracas.

Md Suhaimi et al., (2011), realizaron la determinación de las concentraciones de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) en el sedimento del Parque Nacional Tuanku Abdul Rahman, Sabah, e identificaron la posible fuente de estos compuestos debido a la carcinogenicidad y la toxicidad para la salud humana y también para reforzar la base de datos y / o información. La extracción Soxhlet, fue la técnica utilizada para el aislamiento de estos compuestos y concentraciones en los extractos de sedimentos marinos, se determinaron usando un cromatógrafo de gases con un espectrómetro de masas (GC/MS). Utilizando la relación de antraceno a Antraceno más Fenantreno, Fluoranteno a Fluoranteno más Pireno, Benzo [a] antraceno a Benzo [a] antraceno más Criseno e Indeno [1,2,3-cd] pireno a indeno [1,2,3-cd] Pireno más benzo [g, h, i] perileno, para identificar las fuentes de contaminación de los HAP. La concentración total de los HAP oscila entre 121,7 y 191,5 ng/g de peso seco, siendo clasificadas como una contaminación moderada. Los valores de la relación entre cada los isómeros indican

que la fuente de la contaminación de los HAP en la muestra de sedimentos marinos del Parque Nacional fueron dominadas por la combustión de petróleo (pirolítica), la cual se originó probablemente de la combustión de diesel y gasolina del motor del vehículo.

Cox y Clements (2012), evaluaron las concentraciones de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en sedimentos, la toxicidad de los sedimentos y la estructura de la comunidad bentónica en los sitios deportivos y zonas referenciadas marina del Parque Nacional Isle Royale, EE.UU. Las muestras de sedimento se secaron en horno a 40°C, se mezclaron con sulfato sódico anhidro y se extrajeron con cloruro de metileno en un extractor de disolventes automatizado y la purificación del extracto fue a través de cromatografía en columna de alúmina/gel de sílice. La determinación cuantitativa de los HAP se realizó utilizando un cromatógrafo de gases con un espectrómetro de masas (GC / MS). Las concentraciones de HAP más altas se midieron en los puertos deportivos y superaron las concentraciones de efecto umbral (161 µg de PAH / g de TOC) en un sitio. Las ubicaciones de los puertos deportivos estaban dominadas por HAP pirogénicos, que indicaban fuentes antropogénicas de estos compuestos aunque la abundancia de macroinvertebrados y la riqueza de especies fueron similares los puertos deportivos y en sitios de referencia, los resultados de los análisis multivariados mostraron que la composición de las comunidades bentónicas variaba entre los sitios. En particular, la abundancia del anfípodo sensible a las HAP, *Diporeiaspp*; fue significativamente menor en los sitios de marina en comparación con los sitios de referencia, así como también un deterioro moderado de las comunidades bentónicas en los puertos deportivos del parque. Los niveles de PAH medidos demostraron que algunos constituyentes, especialmente compuestos de bajo peso molecular, estaban biodisponibles para los macroinvertebrados.

Syakti et al., (2013), Determinaron la distribución espacial y orígenes potenciales de n-alcanos e Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) en los sedimentos superficiales de la reserva natural de Segara Anakan, realizando un muestreo de sedimento en 6 estaciones. Los hidrocarburos se extrajeron de muestras liofilizadas (aproximadamente 10 g, pesadas con precisión) en un dedal de extracción de celulosa limpio con un aparato Soxtherm, para

posteriormente ser analizadas mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas. Las concentraciones totales de alcanos oscilaban entre 3755 y 129.027 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y las concentraciones de 16 HAP oscilaban entre 375 y 29,517 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Las relaciones de n-alcanos específicos (C17/Pristano andn-C18/Fitano) discriminante terrestre-marino, así como las proporciones de HAP seleccionadas (por ejemplo Antraceno / Fluoranteno, Benzo [a] antraceno/ Indeno [1,2,3-cd] pireno), demostraron que las fuentes de hidrocarburos en los sedimentos eran generalmente biogénicas, tanto terrígenas como marinas, con una contribución pirolítica antropogénica (combustión petrogénica y biogénica). Resaltando que las estaciones tenían entre bajo y medio-bajo riesgo ambiental, excepto una (R6), que tenía un mayor riesgo ecológico para los organismos marinos, planeando utilizar los datos obtenidos de referencia como parte de un programa integrado de manejo de cuencas que involucra biodiversidad, ecología de agua dulce y actividad económica en el área de estudio.

Omaña, (2016) optimizó tres variables involucradas en el proceso de extracción de seis hidrocarburos aromáticos policíclicos en soluciones acuosas, operando con la técnica de micro-extracción en fase sólida, seguido por el análisis con cromatografía de gases. Para ello, fue diseñado y ejecutado un experimento factorial, que pretendió evaluar condiciones contrastantes de las tres variables: tipo de fibra, temperatura del agua durante la extracción, y tiempo de extracción; en sus distintas combinaciones, utilizando soluciones preparadas en agua destilada. Una vez que fue estudiado el efecto que cada variable ejerce sobre el proceso de extracción, fue propuesta una metodología de trabajo que permitiera cuantificar a los seis compuestos de manera simultánea. Posteriormente, fue evaluada la efectividad del método para el análisis cuantitativo, generando medidas de reproducibilidad, linealidad, límites de detección y cuantificación, y respuesta ante una muestra de agua de río. Fue confirmado que el cambio de tipo de fibra, y de la temperatura del agua, ejercen efectos estadísticamente significativos en la extracción. Trabajando con este método, fueron alcanzado valores de límite de detección que van de 0,01 $\mu\text{g}/\text{L}$ para el Fenantreno, a 0,07 $\mu\text{g}/\text{L}$ paa el Pireno. Finalmente, el método propuesto fue aplicado a una muestra de agua de río perteneciente a quebrada Anauco del Parque Nacional Warairarepano,

donde fue detectado naftaleno, floureno, fenantreno, antraceno, pireno y criseno

2.4. ZONA DE ESTUDIO

En este capítulo se proporcionará la información sobre la ubicación, límites, relieve, clima, geología y vegetación del Parque Nacional Warairarepano, específicamente el flanco sur, sector Caracas, ya que será el área de estudio.

Designar el Warairarepano como Parque Nacional fue una medida necesaria ya que estaba siendo sometido a intensas presiones y deterioros producto de la expansión física y demográfica de la ciudad de Caracas. Además, esta área protegida goza de gran importancia debido a que es una zona de esparcimiento, educación, recreación e investigación, además de ser reconocida ampliamente como “pulmón vegetal de Caracas”. El Parque Nacional fue declarado con el nombre de El Ávila mediante el decreto N° 473 del 18 de diciembre de 1958, el cual afectó el área de 66.192 hectáreas. Posteriormente, fue ampliado mediante el decreto N° 114 el 27 de mayo de 1974 a 81.900 hectáreas. El 22 de abril de 2010, mediante el decreto presidencial N° 7.388 el 7 de mayo del 2010, cambia su nombre a Parque Nacional Warairarepano, horrando el nombre otorgado por sus primeros habitantes aborígenes (Frontado, 2011).

El Parque Nacional Warairarepano, ubicado en territorio venezolano, está en la zona central de la Cordillera de la Costa, comprendiendo el área montañosa entre el mar Caribe y los valles de Caracas, Guatire, Guarenas y Barlovento. A escala político territorial abarca los Estados Vargas (Vertiente norte), Distrito Capital (Vertiente Sur) y Miranda (ambas vertientes al extremo este). Está conformado por las cuencas de drenaje de las quebradas Curucutí, Piedra Azul, Osorio, Cariaco, El Cojo, Camurí Chiquito, San Julián y Seca y de los ríos San José de Galipán, Cerro Grande, Uria, Naiguatá y Camurí Grande (Frontado, 2011).

Geográficamente está definido por las coordenadas: 10°32'25"–10°37'35" de latitud norte y 66°40'08"–66°59'12" de longitud oeste (Figura 13). El macizo “El Ávila” se extiende

aproximadamente 100 km, desde el valle tectónico de la quebrada Tacagua en el oeste hasta cabo Codera en el este. Empinado y abrupto, este macizo se eleva entre el mar Caribe y los valles intramontanos de origen tectónico de Caracas y de Guarenas-Guatire, siendo su mayor elevación el Pico Naiguatá con 2.765 m s. n. m., cuyas unidades en conjunto constituyen un buen ejemplo de relieve controlado por bloques morfotectónicos (Guevara, 1983).



Figura 12. Parque Nacional Warairarepano (Realizado con Sistemas de Información Geográfica, 2017).

2.4.1 GEOLOGÍA DEL PARQUE NACIONAL WARAIRAREPANO

La geología (Figura 13), está constituida por afloramientos de unidades litodémicas de las fajas Asociación Metamórfica Ávila (Augengneis de Peña de Mora, Complejo San Julián, Metatonalita

de Caruao y Metagranito de Naiguatá), Asociación Metamórfica La Costa (Serpentinita, Anfibolita de Nirgua, Esquisto de Tacagua y Mármol de Antímamo) y la Asociación Metasedimentaria Caracas (Urbani, 2000; Urbani et al., 2006).

2.4.1.1 VERTIENTE NORTE

De acuerdo a su exposición entre Maiquetía al oeste y Camurí Grande al este, se han distinguido las siguientes unidades litológicas (Urbani et al., 2006):

- (a) **Rocas sedimentarias:** Constituidas por material aluvial preexistente con aportes de naturaleza fluvio-torrencial consecuencia del evento hidrometeorológico extremo de diciembre de 1999, que formó a lo largo de 50 km de longitud del estado Vargas, unos 53 conos de deyección, de los cuales resultaron con características críticas 12 de ellos, ubicados en las cuencas de río Mamo, río Piedra Azul, quebrada Osorio, quebrada Cariaco, quebrada San José de Galipán, quebrada El Cojo, quebrada Camurí Chico o Chiquito, quebrada San Julián, quebrada Cerro Grande, quebrada Uria, río Naiguatá y río Camurí Grande confluencia de los ríos Miguelena y Masare (Rodríguez et al, 1999).
- (b) **Rocas de la Asociación Metamórfica La Costa (A.M. La Costa):** Esta compuesta por unidades con una compleja mezcla de litologías metaígneas y metasedimentarias, con la conspicua presencia de elementos ofiolíticos (anfibolita, metagabro, metabasalto, eclogita, glaucofanita, serpentinita, etc.), donde los minerales metamórficos ferromagnesianos indican haber sido sometidos a un régimen de alta presión - baja temperatura (AP/BT). Esta unidad corresponde a un terreno adosado debido a la interacción por la colisión oblicua entre las placas Caribe y Sudamérica. Las edades disponibles indican que corresponde al Cretácico. Las rocas de esta asociación afloran en la zona definida como “Faja Margarita - Costera”, expuestas en las colinas bajas cercanas a la costa. La unidad, posee gruesos niveles de meteorización a veces de tipo

laterítico, donde la arcilla predominante es la illita; las unidades constitutivas son (Urbani, 2002):

Mármol de Antímano, con predominio de rocas carbonáticas entremezcladas con rocas máficas y esquisto con mineralogía variada.

Anfibolita de Nirgua, donde resalta la presencia de rocas anfibólicas de diversos tipos, incluyendo eclogita y glaucofanita, pero igualmente esquisto y gneis de mineralogía variable.

Esquisto de Tacagua, esta es una unidad mayormente metasedimentaria, con esquisto grafitoso formado en una cuenca anóxica, donde los sedimentos terrígenos están interestratificados por capas de material piroclástico (ahora esquisto actinolítico epidótico \pm albita \pm cuarzo \pm calcita), con escasos lugares donde pueden interpretarse algunos flujos de lava.

Serpentinita, estos cuerpos usualmente se encuentran ubicados cerca de fallas. Además de diversos tipos de serpentinita propiamente dicha, se encuentran anfibolita granatífera, anfibolitita, metagabro, rodingita, etc.

(c) Rocas de la Asociación Metamórfica Ávila (A.M. Ávila), en las partes medias a altas de las cuencas:

Las rocas comprenden edades desde el Precámbrico al Paleozoico, correspondiendo a unidades típicas de un margen pasivo de corteza continental, representando un basamento exhumado, donde a gran escala la foliación muestra una estructura antiformal; esta asociación está integrada principalmente por los denominados Complejo de San Julián y el Augengneis de Peña de Mora, esta asociación posee una mineralogía predominantemente cuarzo-feldespática y sus litodemas han sido mencionados y caracterizados detalladamente por Urbani et al, en el 2000. Desde La Guaira hasta Uria la composición química-mineralógica es fundamentalmente granítica, pero en los torrentes ubicados más al este, se observa una cantidad cada vez mayor de tipos litológicos

máficos, por lo tanto de colores más oscuros; las descripciones litológicas de cada unidad integrante de la asociación, son las siguientes (Urbani et al., 2006):

Complejo de San Julián: Urbani y Ostos, en 1989, son señalados en Urbani, en el 2000, como la referencia original para esta unidad, siendo su localidad tipo la Quebrada San Julián o río San Julián, cuyos nacientes se encuentran en la Silla de Caracas desembocando en el mar Caribe en la zona de Caraballeda.

Las rocas predominantes son: el esquistos de color gris a gris oscuro con tonalidades verdes que meteorizan a tonos pardos y los cuales se presentan usualmente bien foliados. Además de ellos se presenta el gneis cuarzo plagioclásico micáceo, con una rápida gradación desde textura esquistosa hasta rocas de carácter gnésico. Los gneises muestran colores más claros que los esquistos, por cuanto su textura se debe fundamentalmente a la mayor proporción de feldespatos y menor de filosilicatos. Litologías minoritarias (< 5%) la constituyen mármol, cuarcita y diversos tipos de rocas metaígneas mayoritariamente máficas (anfíbolita, gabro, diorita, tonalita y granodiorita).

Augengneis de Peña Mora: Basado en la descripción de González De Juana et al. (1980), la unidad está constituida por gneis de granofino medio, augengneises gruesos y bandeados, algunas cuarcitas delgadas, esquistos cuarzomuscovíticos y ocasionalmente anfíbolitas. En algunos sectores sin mencionar donde sugieren desarrollo de cuerpos de mármoles delgados y para la secuencia ya mencionada, encuentran rocas ultramáficas en forma de cuerpos dispersos.

La litología característica son gneises subdivididos en tres tipos: gneises de grano fino a medio, plagioclásico cuarzo muscovítico; augengneises y gneises muy gruesos, bandeados, cuarzo plagioclásico microclínicos y gneises de grano fino a medio, cuarzo plagioclásico epidótico biotíticos, asociadas rocas anfíbólicas.

2.4.1.2 VERTIENTE SUR

La vertiente sur del Macizo del Ávila la integran rocas de la Asociación Metamórfica Ávila, ya previamente descritas cuyo contacto es de naturaleza tectónica (falla de Tacagua–El Ávila), con las unidades de la Asociación Metasedimentaria Caracas y las unidades aluvionales cuaternarias del valle de Caracas.

La Asociación Metasedimentaria Caracas (A.M. Caracas): Como su nombre lo indica está constituida por rocas de origen sedimentario, con dos unidades principales, a saber:

- 1- Esquisto de Las Brisas con rocas de colores claros, con predominio de esquisto con una variable combinación de muscovita, clorita, cuarzo y albita, así como metareniscas y metaconglomerados.
- 2- Esquisto de Las Mercedes con rocas de colores gris oscuro a negro, mayormente filita y esquisto grafitoso, pero con cantidades esenciales de cuarzo, muscovita, albita y calcita, minoritariamente hay niveles de metarenisca. Ambas unidades contienen cuerpos carbonáticos (mármol), mayormente dolomíticos en Las Brisas (Mármol de Zenda) y calcíticos en Las Mercedes (Mármol de Los Colorados) (Urbaniz Contreras, 1997).

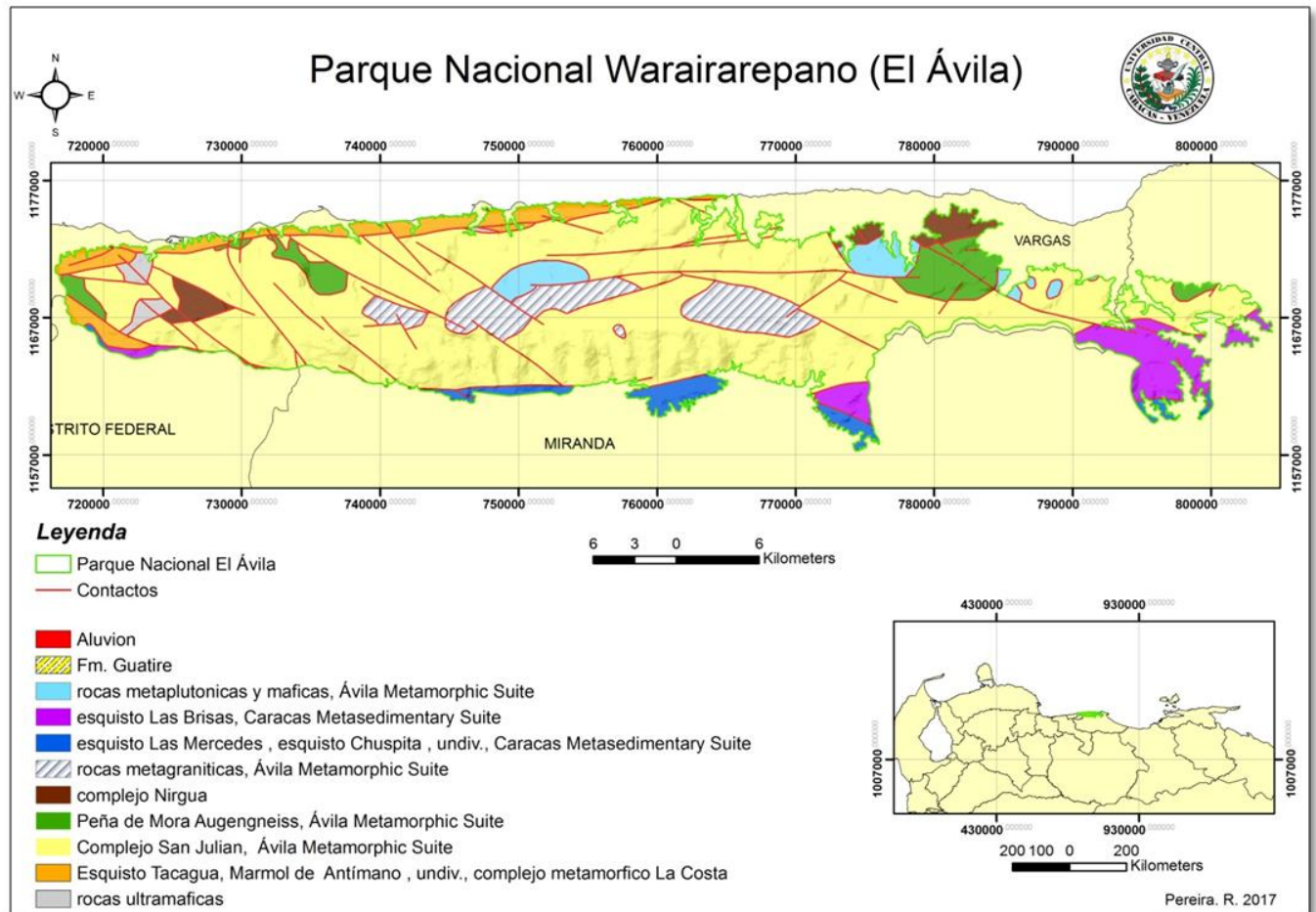


Figura 13. Geología del Parque Nacional Warairarepano (Realizado con Sistemas de Información Geográfica, 2017).

2.4.2 CLIMA Y PRECIPITACIÓN

El Parque Nacional goza de un clima variado que oscila entre temperaturas medias anuales que van desde los 29°C a nivel del mar, por la vertiente norte, hasta temperaturas por debajo de los 0°C en sus picos más altos con tendencia a descender aún más por el choque de los vientos alisios contra la cordillera. En el Valle de Caracas (900 m.s.n.m.), por la vertiente sur se registran

temperaturas medias anuales que oscilan entre 21 y 22°C. La precipitación anual varía entre 600 y 1.400 mm, siendo de mayor intensidad en la vertiente norte que en la sur (ParksWatch, 2002).

2.4.3 BIODIVERSIDAD

El Parque Nacional a lo largo de toda su superficie comprende variados ecosistemas distribuidos en un gradiente altitudinal que va desde los 120 m s. n. m.(punto más bajo de la ladera norte), hasta los 2.765 m.s.n.m. (punto más alto, Pico Naiguatá). Los principales tipos de vegetación que se encuentran a lo largo de este gradiente para son: (1) Las sabanas, que cubren entre 30 y 50% de la superficie de las laderas meridionales; (2) Selvas de galería, ubicadas en las cercanías de las quebradas; (3) Selva veranera o tropófila, caracterizada por presentar un alto porcentaje de especies arbóreas deciduas o que pierden su follaje durante la época de sequía; (4) Selva de transición, conformada por bosque que ocupan una estrecha franja de transición entre las selva tropófilas por un lado y las selvas nubladas por el otro; (5) Selva nublada, favorecida por la presencia más o menos frecuente de una densa capa de niebla la cual permite que estos bosques sean los mejor conservados; y (6) Subpáramo, que se desarrolla por encima de los 2.200 a 2.300 m s. n. m. (ParksWatch, 2002).

2.4.4 FLORA Y FAUNA

El Parque cuenta con una gran cantidad especies de fauna y flora, registrándose más de 1.800 especies vegetales de diversos grupos taxonómicos, varias de ellas endémicas, así como más de 120 especies de mamíferos, aproximadamente 20 de anfibios y otras 30 de reptiles, siendo uno de sus mayores atractivos las casi 500 especies de aves, lo cual representa el 36% de la avifauna venezolana. Alberga 180 especies de orquídeas y en las zonas boscosas, se encuentran líquenes y hongos de gran rareza. Además, se han documentado más de 100 especies de mariposas (ParksWatch, 2002).

2.4.5 RECURSOS HÍDRICOS

El Parque está conformado por un gran número de quebradas y ríos que drenan en el caso de la vertiente norte al Mar Caribe y aportan sus aguas a poblaciones del Litoral Central; y en el caso de la vertiente sural río Tuy suministran agua a las ciudades de Caracas, Guatire, Guarenas y otras poblaciones intermedias (Frontado, 2011); las quebradas ubicadas en la zona sur del parque pueden observarse en las figuras 14, 15, 16 y 17.

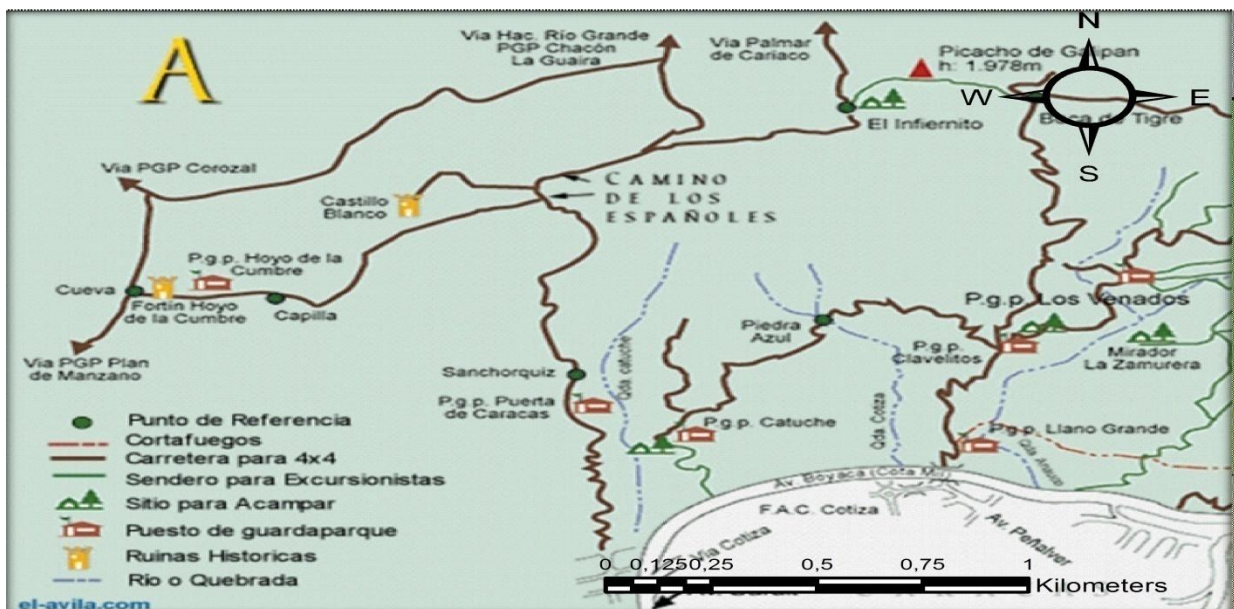


Figura 14. Porción A de la zona sur del parque nacional Warairarepano, tomado de <http://www.el-avila.com/rutas.html>.

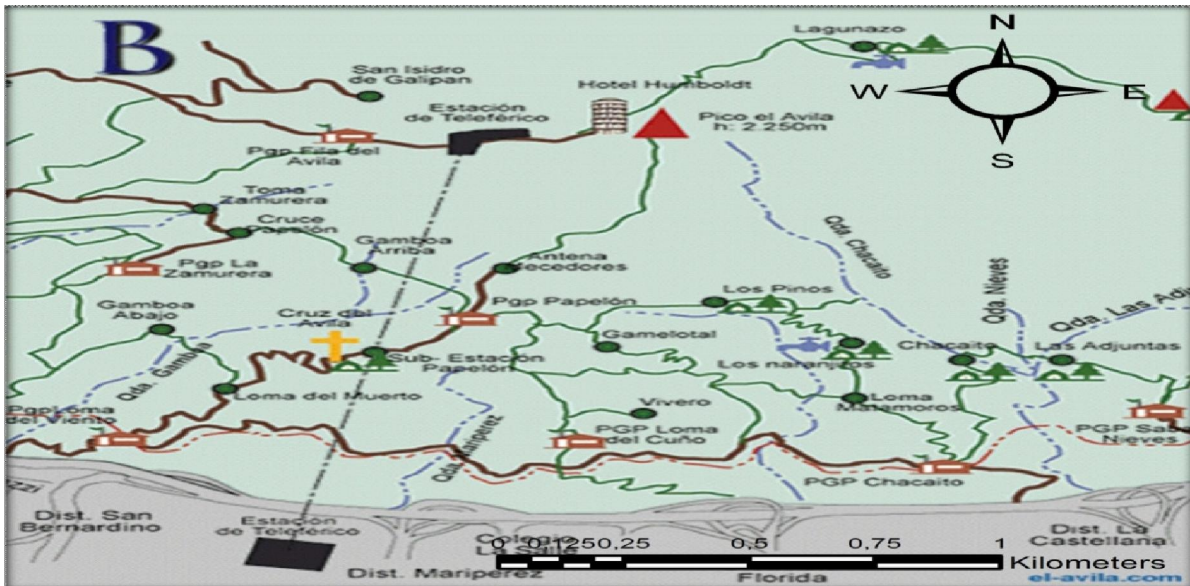


Figura 15. Porción B de la zona sur del parque nacional Warairarepano, tomado de <http://www.el-avila.com/rutas.html>.

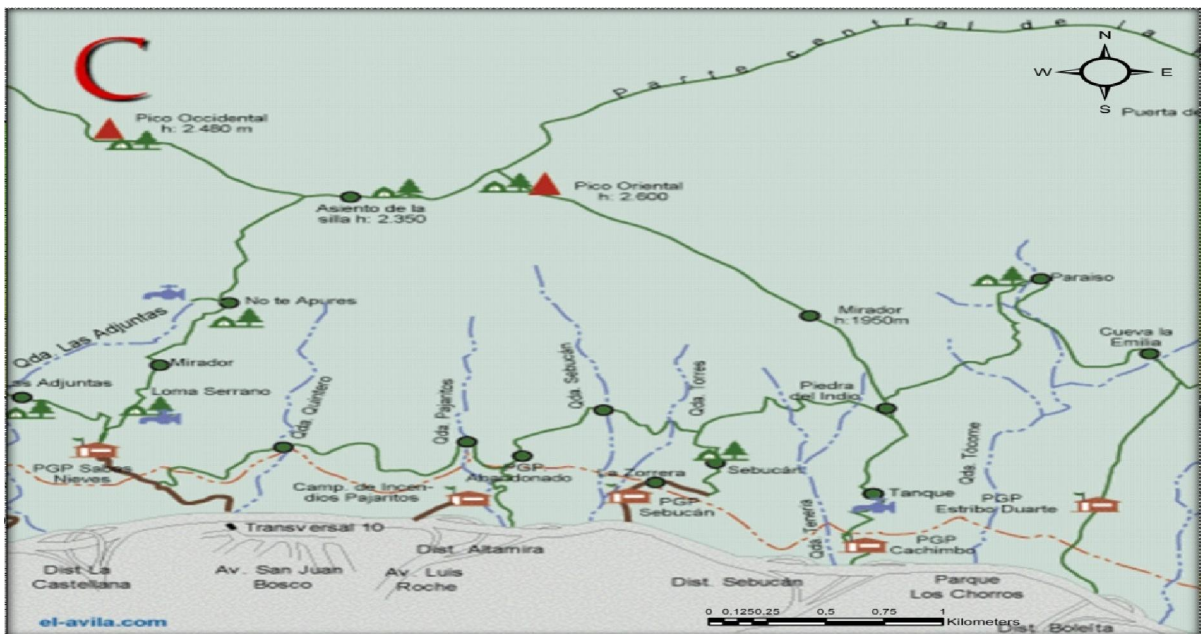


Figura 16. Porción C de la zona sur del parque nacional Warairarepano, tomado de <http://www.el-avila.com/rutas.html>.

Otras de las amenazas identificadas por Díaz et al, en el 2007, y ParksWatch, en el 2002, son las invasiones de especies exóticas, la centralización de recursos, las propuestas de proyectos para modificar sus linderos, la cacería ilegal y el mal manejo de los residuos y desechos sólidos. Sin embargo, la amenaza más severa son los incendios forestales que arrasan con miles de hectáreas del parque al año, bien sea por condiciones antrópicas o naturales.

A continuación se presentan y describen los procesos que serán involucrados en la obtención y análisis de las muestras pertenecientes a algunas de las aguas superficiales que drena el flancosur, zona Caracas del Parque Nacional Warairarepano, con el fin de lograr los objetivos propuestos.

3. MARCO METODOLOGICO

A continuación se presenta las tres etapas principales llevadas a cabo con el fin de cumplir con los objetivos planteados, comenzando por una etapa de reconocimiento donde se establecieron los puntos más pertinentes para la toma de muestras así como la preparación de material para el muestreo, luego una etapa de campo, la cual se basaría principalmente en la recolección de las muestras de agua superficial en las quebradas seleccionadas, seguidamente ir a una etapa de laboratorio, sometiendo a las muestras de agua superficial a las extracciones líquido-líquido y a su análisis por medio de un cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masa.

3.1 ETAPA DE PRE-CAMPO

Esta parte consistió en la preparación de los materiales a utilizar para la obtención de las muestras de agua superficial, limpiando el material de vidrio, tales como los recipientes de vidrio ámbar, las perlas de ebullición, balones de destilación, matraces, embudos de separación, viales y balones aforados, los cuales fueron lavados con jabón, agua destilada, y curados con acetona y diclorometano, en base a las recomendaciones de la Norma COVENIN 2079, 2002.

3.2 ETAPA DE CAMPO

Se realizó una inspección de reconocimiento en las quebradas propicias para recolectar las muestras, considerando condiciones ambientales, orográficas, de accesibilidad de la zona, que drene de forma superficial y condiciones de flujo (continuo o intermitente), asegurando que las muestras a tomar sean representativas del sistema en estudio, siendo propiciotomarlas en las zonas donde desemboca la quebrada a la altura de la autopista de la cota mil (autopista Boyacá), donde las personas suelen llenar los botellones con el agua, todo ello con el fin de determinar la

concentración de los hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes; el 2 de octubre de 2017 en Quebrada Quintero se obtuvo una muestra de agua superficial que se utilizaría para realizar la evaluación previa.

También esta fase consistió en la obtención de muestras de agua superficial recolectadas en el Parque Nacional Warairarepano, sector Caracas-Miranda, en tres quebradas específicamente el 7 de octubre de 2017, Quebrada Chacaíto, Quebrada Quintero y Quebrada Sebucán (figura 20), a la altura de la cota mil, siendo la selección de dichas quebradas condicionada por la accesibilidad y específicamente en puntos donde habitantes de la ciudad obtienen agua natural para su uso doméstico; con un número de tres muestras por quebrada, cuyas descripciones y coordenadas se expresan en la tabla 3.

Tabla 3. Coordenadas de los puntos de muestreo de aguas superficial en las quebradas pertenecientes al parque nacional Warairarepano, sector Caracas-Miranda.

muestra	coordenadas U.T.M (m)		Altitud (msnm)
	N	E	
Chacaíto 1	1163267	733565	1004
Chacaíto 2	1163267	733565	1004
Chacaíto 3	1163267	733565	1004
Quintero 1	1163409	735234	1010
Quintero 2	1163409	735234	1010
Quintero 3	1163409	735234	1010
Sebucán 1	1163142	736396	1013
Sebucán 2	1163142	736396	1013
Sebucán 3	1163142	736396	1013

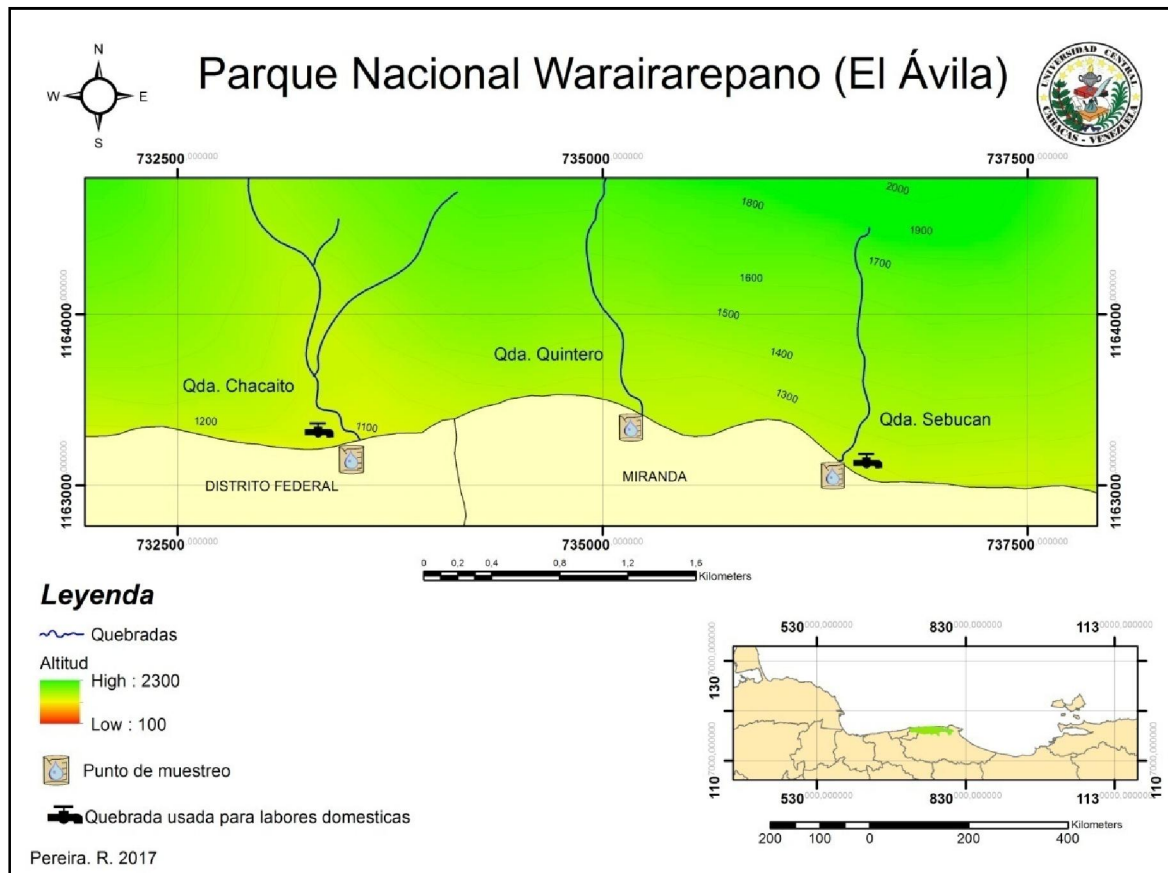


Figura 18. Mapa de la zona en estudio y puntos de muestreo. Parque Nacional Warairarepano, sector Caracas-Miranda.

Las muestras de aguas superficial se recolectaron en la zona más bajas de las quebradas puesto que en dicha área son muchos más representativas, ya que es el resultado de todo lo que arrastra la corriente aguas abajo; asegurándose también que en cada punto a muestrear el cauce estuviera activo y no estancado, tomando así en cada una de las quebradas tres frascos con un volumen de 500ml en cada uno.

Siguiendo los parámetros de la Norma COVENIN 2079, 2002, en la determinación de los HAP, luego de ser recolectada las muestras en envases de vidrio ámbar y envueltas en papel aluminio, cada muestra fue sellada evitando algún espacio dentro de recipiente que pudiese permitir aire

dentro de este; seguido de ello fueron resguardadas y refrigeradas a temperaturas no menores a 4 °C hasta el momento de filtración y extracción.

La obtención de las muestras de agua superficial, fue realizada el día 7 de octubre de 2017, destacando que se presentaban lluvias esporádicas en la ciudad de Caracas, cuyos meses de mayor precipitación comprenden entre junio y octubre.

3.3 ETAPA DE LABORATORIO

En esta etapa se plantean los pasos a ejecutar con respecto a la preparación de las muestras, metodología para la extracción e identificación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (figura 19).

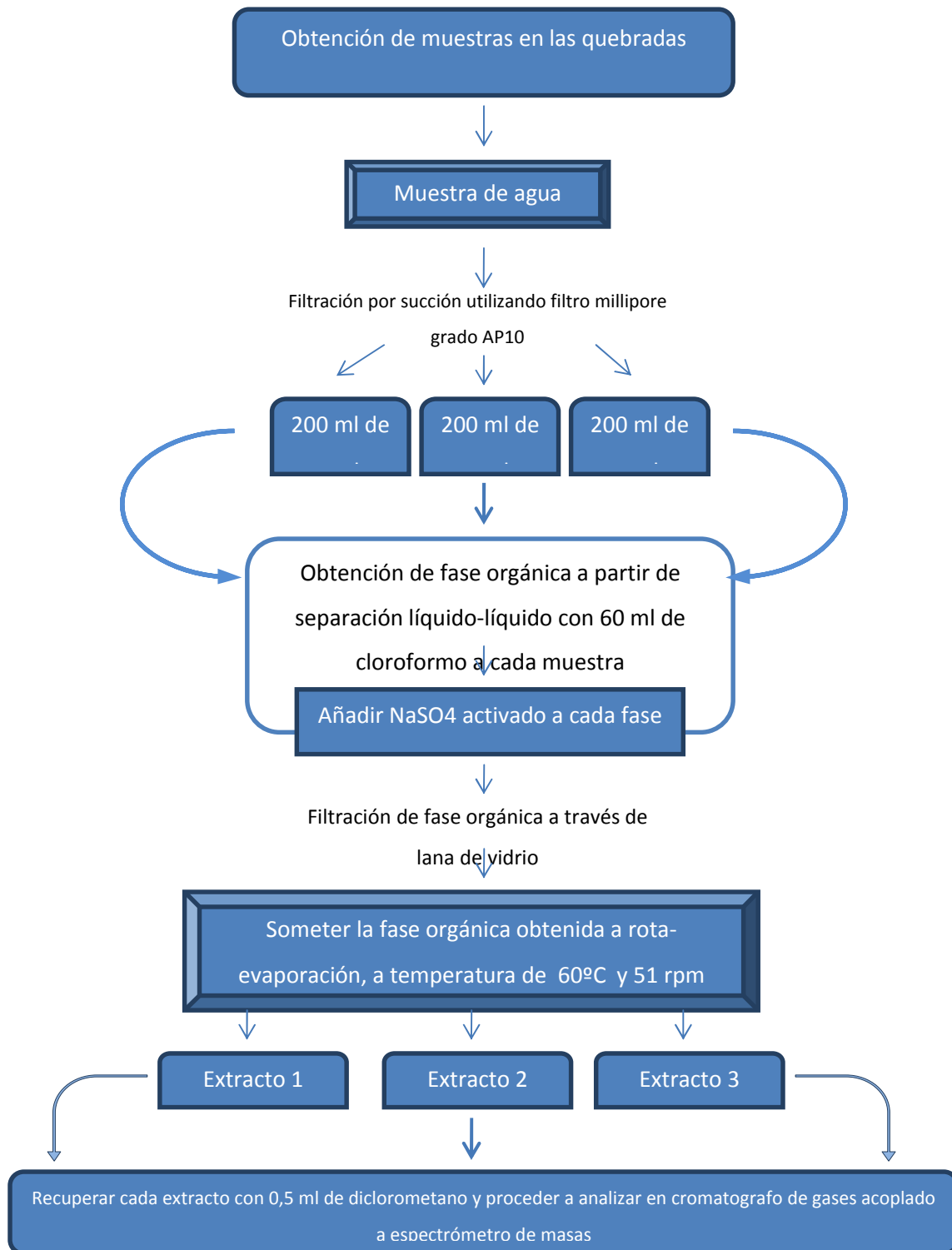


Figura 19. Esquema de la metodología aplicada a cada quebrada muestreada.

Inmediatamente de ser colectadas las muestras, estas fueron transportadas al laboratorio, donde fueron filtradas mediante un equipo de filtración de millipore (figura 20) y utilizando un papel de filtro millipore de grado AP10.



Figura 20. Sistema de filtrado mediante bomba de succión utilizado en las muestras de agua superficial.

3.3.1 EXTRACCIÓN ORGÁNICA LÍQUIDO-LÍQUIDO A MUESTRAS DE AGUA SUPERFICIAL

Consecutivamente de ser filtradas, cada muestra fue sometida a una extracción orgánica líquido-líquido en un embudo de separación de 500ml, siguiendo los lineamientos del método 550 de la EPA,1990, para la determinación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en muestras de agua, utilizando como solvente orgánico 60 ml de Cloroformo (CHCl_3) y 200 ml de muestra de agua superficial.

Primero se añadieron 200 ml de agua superficial en el embudo de separación, para luego agregar 20 ml de cloroformo, sellando y balanceando el embudo durante 2 minutos, con ventilación periódica a través de la llave de teflón para liberar el exceso de presión; luego se permite que la capa orgánica se separe de la fase acuosa por un mínimo de 10 minutos y al observar claramente las dos fases separadas (inorgánica y orgánica) a través de la llave se obtiene el extracto de cloroformo en un matraz erlenmeyer de 250 ml (figura 21), inmediatamente se añadió un segundo volumen de 20 ml de cloroformo al embudo de separación con la muestra y se repitió el procedimiento de extracción una segunda vez, combinando los extractos en el matraz erlenmeyer. Finalmente se realizó una tercera extracción de la misma manera.



Figura 21. Embudo de separación en donde puede observarse la separación entre la fase orgánica e inorgánica de la muestra con cloroformo.

Para asegurarse la eliminación de restos de agua en la fase orgánica obtenida de la muestra en el matraz, a esta se le añadió sulfato de sodio activado para, luego de agitarlo, ser filtrada a través de lana de vidrio en un embudo de tallo largo (figura 22), asegurándose así de adquirir la fase orgánica totalmente libre de agua.



Figura 22. Filtración de sulfato de sodio activado, a través de lana de vidrio, para obtener la fase orgánica libre de agua

Posteriormente cada fase orgánica separada y depositada en balones de destilación, con tres perlas de ebullición, fue sometida al proceso de rota-evaporación, donde el balón fue sumergido parcialmente en un baño de agua con una temperatura de 60 °C y a 51 rpm (figura 23).



Figura 23. Sistema de rota-evaporación al cual fueron sometidas las muestras.

Luego de obtener el extracto este fue trasvasado a un vial empleando diclorometano (CH_2Cl_2), el cual luego sería sellado con papel aluminio al que se le hacen agujeros, y situado bajo condiciones normales de laboratorio (temperatura 25°C y 1 atm de presión) de tal manera que se evapore el solvente de forma espontánea.

Una vez obtenido el extracto en su totalidad, este antes de ser colocado en el cromatógrafo de gases, fue reconstituido con $200 \mu\text{l}$ de diclorometano, para proceder a la determinación de los HAP presentes en cada extracto mediante el CG-EM.

En esta etapa también fueron realizadas las curvas de calibración respectivas para cada compuesto a analizar, a partir de soluciones multipatrón que fueron preparadas desde una ampolla certificada que contenía los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos prioritarios (NIST “1647 e”).

3.4 INSTRUMENTACIÓN

En este apartado se enumerara los distintos instrumentos y reactivos necesarios para los distintos procedimientos a realizar en la presente investigación, inicialmente con los instrumentos que corresponden al sistema de extracción, luego los equipo para la determinación y por último la información correspondiente de los reactivos a emplear.

3.4.1 CROMATÓGRAFO DE GASES

En la determinación de la fracción extraída de hidrocarburos aromáticos policíclicos en las muestras de agua empleando la extracción líquido-líquido, será utilizado un equipo de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas; sus características son descritas en la tabla 4.

3.4.2 REACTIVOS

- Agua destilada y desionizada.
- Acetonitrilo (C_2H_3N), de 99.8% de pureza.
- Cloroformo ($CHCl_3$), de 99.8% de pureza
- Metanol (CH_3OH), grado HPLC, de 99% de pureza.
- Diclorometano (CH_2Cl_2) de 98% de pureza.
- Patrón certificado “16 Hidrocarburos AromaticosPoliciclicos Prioritarios 1647e” NIST

Tabla 4. Características instrumentales del equipo de CG-EM

Marca	AGILENT TECNILIGIES	
Modelo	CG 6890	
Columna capilar	DB-5: Modelo JW SCIE 122-5032 (30.0 M X 0.25 NM X 0.25 μ m)	
Gas de arrastre	Helio	
Inyector	Splitless (sin división de flujo)	
Detector	Espectrómetro de masas. Modo S.I.M	
Parámetros de espectros de masas		
compuesto	Ion de cuantificación	Ion de confirmación
Naftaleno	128	127
Fluoreno	166	165
Fenantreno	178	176
Antraceno	178	176
Pireno	202	101
Criseno	228	114

Tabla 5. Condiciones de separación y detección del Cromatógrafo de Gases – con detección de espectrometría de masas.

Condiciones del inyector			
Temperatura (°C) 290		Presión del gas de arrastre (He) (psi) 11,06	
Condiciones del horno			
Temperatura inicial (°C)	Tiempo inicial (min)	Temperatura máxima (°C)	Tiempo de equilibrio (min)
110	0	320	0,5
Rampa de calentamiento			
Numero	Rampa (°C/min)	Temperatura Final (°C)	tiempo final (min)
1	15	135	0
2	10	275	0
3	10	310	5

3.4.3 EVALUACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD Y PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN

Para la determinación de la reproducibilidad y el porcentaje de recuperación, se aplicó la metodología de extracción a la que fueron sometidas las muestras naturales de agua superficial pertenecientes al Warairarepano, a muestras sintéticas de concentración conocida elaboradas en el laboratorio, las cuales contenían los hidrocarburos aromáticos policíclicos detectados en las muestras de agua natural, tales como acenafteno, naftaleno, antraceno, pireno y criseno; partiendo desde el proceso de recolección hasta el de rota-evaporación, luego los extractos obtenidos fueron analizados a través del HPLC (cromatografía líquida de alta eficacia) acoplado a un detector de fluorescencia (método 550 de la EPA,1990).

Primero fue realizado un multipatrón de concentración conocida con los compuestos mencionados, disueltos en 100 ml de Acetonitrilo (ACN) (tabla 6), a partir de la cual fue preparada una dilución, en 500 ml de agua destilada que contendría 0,6 ppb del multipatrón (tabla 7); siendo esta la muestra de donde se tomarían las alícuotas para aplicarles el mismo proceso que se realizó en las muestras de campo, pero añadiendo variables distintas, para contemplar el comportamiento de los niveles de extracción al agregar variables que eviten que los HAP se adhiera a los recipientes y que favorezcan su acoplamiento a la fase orgánica, dando como resultados un total de tres tipos de extracción: extracción con la presencia de Acetonitrilo, Acetonitrilo con Cloruro de Sodio (NaCl) y finalmente una extracción sin ninguno de estos dos compuesto para realizar las comparaciones.

El multipatrón de concentración conocida (tabla 7), fue analizado en el HPLC acoplado a un detector de fluorescencia, cuyas condiciones se presentan en la tabla 8, para obtener las áreas que se usarían como referencias y calcular porcentaje de recuperación (apéndice B).

Tabla 6. Concentración de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos presentes en multipatrón disuelto en 100 ml de Acetonitrilo.

Concentración de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en multipatrón de referencia (diluidos en acetonitrilo)		
HAP	concentración ($\mu\text{g/L}$)	error asociado
Antraceno	29,05	0,04
Fenantreno	26,88	0,04
Pireno	31,42	0,05
Criseno	30,01	0,05
Naftaleno	32,68	0,05
Acenafteno	38,19	0,06

Tabla 7. Concentración de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos disueltos 500 ml de agua destilada.

Concentración de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en 500ml de agua destilada		
HAP	concentración ($\mu\text{g/L}$)	error asociado
Antraceno	0,581	0,002
Fenantreno	0,538	0,002
Pireno	0,628	0,002
Criseno	0,600	0,002
Naftaleno	0,654	0,002
Acenafteno	0,764	0,003

3.4.3.1 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO A MUESTRAS DE AGUA SINTÉTICA AL 20 % DE ACETONITRILO

A partir de una muestra sintética (cinco HAP disueltos en 500 ml de agua destilada) se tomaron cuatro alícuotas de 100 ml, en balones que previamente estarían impregnados en 20 ml de Acetonitrilo, luego cada alícuota fue filtrada por succión a través de filtros millipore grado AP10, para luego aplicarles la separación líquido-líquido en un embudo de extracción de 250ml con 30 ml de Cloroformo

Primero se añadieron 100 ml de la muestra sintética en el embudo de separación, para luego aplicarle el procedimiento descrito en el punto **5.3.1 extracción orgánica líquido-líquido**, utilizando 30 ml de cloroformo, obteniéndose el extracto en un matraz erlenmeyer de 250 ml.

Finalmente al obtener cada extracto (4 en total), este antes de ser colocado en el HPLC (cromatografía líquida de alta eficacia) acoplado a un detector de fluorescencia, fue reconstituido con 2 ml de Acetonitrilo, para proceder a la determinación de los HAP presentes; dicho análisis a cada extracto fue realizado por triplicado, bajo las condiciones expresadas en la tabla 8.

3.4.3.2 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO A MUESTRAS DE AGUA SINTÉTICA CON 25 G/L DE CLORURO DE SODIO

En esta etapa a cada una de las cuatro alícuotas de 100 ml tomadas a partir de la muestra sintética con los HAP, les fue añadida 25 g/L de Cloruro de Sodio de grado analítico, en balones de 100 ml que previamente estarían impregnados en 20 ml de Acetonitrilo, posteriormente se le aplicaría la metodología del punto **3.3.1 Extracción orgánica líquido-líquido**, utilizando 30 ml de cloroformo, donde finalmente los cuatros extractos fueron reconstituido con 2 ml de Acetonitrilo, para proceder a la determinación de los HAP presentes en cada extracto y ser analizados en el HPLC acoplado a un detector de fluorescencia, dicho análisis fue realizado por triplicado, de igual forma con las condiciones de la tabla 8.

3.4.3.3 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO A MUESTRAS DE AGUA SINTÉTICA

De igual manera que los dos procesos anteriores fueron tomados cuatro alícuotas de agua sintética a los cuales se le realizaron todo el proceso que conllevó la filtración, extracción líquido-líquido y rota-evaporación, dando un total de cuatro extractos que fueron analizados por triplicado en el HPLC acoplado a un detector de fluorescencia bajo las condiciones de la tabla 8.

Tabla 8. Condiciones utilizadas en el HPLC acoplado a un detector de fluorescencia para las tres experiencias en la muestra sintética

Condiciones de HPLC acoplado a un detector por absorción en fluorescencia			
Hidrocarburo Aromático Policíclico	longitud de excitación (λ)	Longitud de emisión (λ)	Tiempo (min)
Naftaleno	220	325	0
Acenafteno			
Antraceno	275	420	4,9
Pireno			
Criseno	270	385	9
Volumen de inyección	20 μ L		
Flujo	1,2 ml/minutos		
Fase móvil	Metanol/ agua = 85:15		

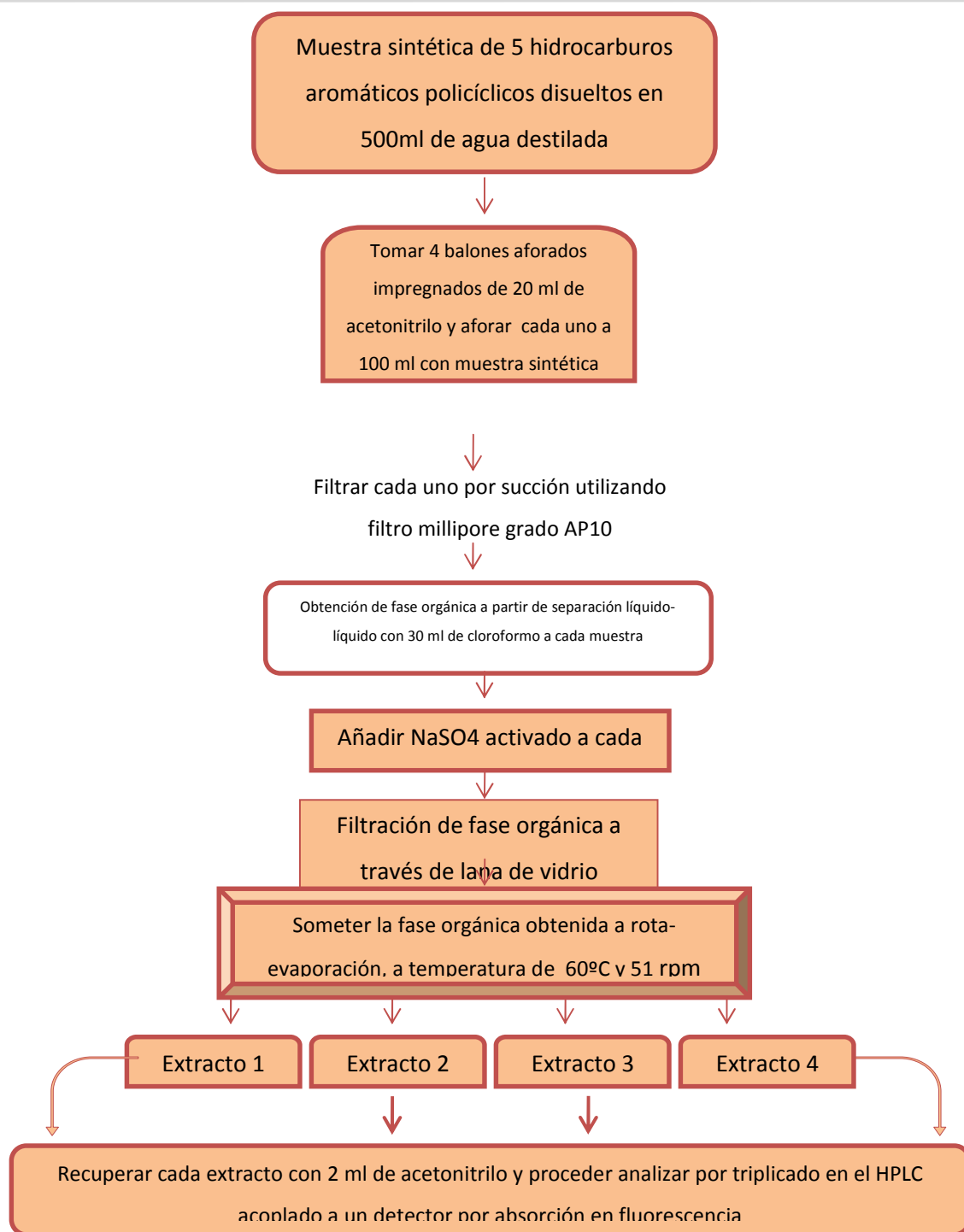


Figura 24. Esquema de la metodología aplicando 20% de acetonitrilo a las alícuotas provenientes de la muestra sintética

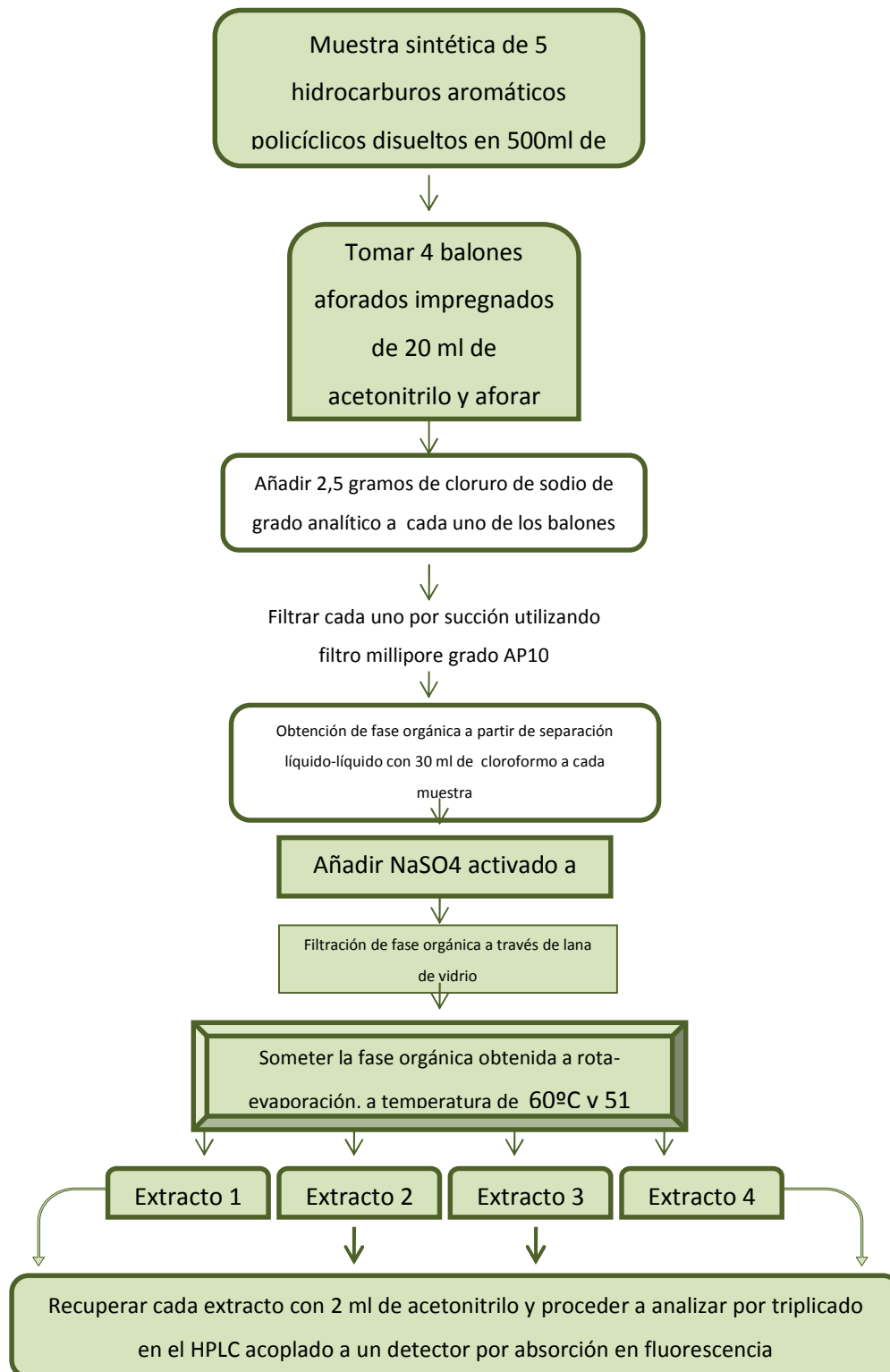


Figura 25. Esquema de la metodología añadiendo 20% de acetonitrilo y 25g/L de cloruro de sodio a las alícuotas provenientes de la muestra sintética.

3.4.3.4 LIMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

Con el fin de determinar la mínima concentración de analito que puede detectar la técnica bajo un intervalo de confianza dado (límite de detección, LD) y la concentración más pequeña a la que se puedan realizar medidas cuantitativa (límite de cuantificación, LC), se construyeron rectas de regresión para cada compuesto (Miller y Miller, 2002), utilizando los tres puntos de menor área obtenidos de las diluciones del patrón estándar ; calculando así ecuaciones de regresión lineal, obteniendo el punto de corte del eje Y (a) y el error aleatorio en la dirección de la ordenada (S_x/y) que sería utilizado en las ecuaciones para el cálculo de LD y LC, utilizados para determinar la mínima señal detectable (SMD) y la mínima señal analítica cuantificable (MSC) en los HAP estudiados por medio de las ecuaciones 1 y 2, sustituyendo esto datos en cada una de las ecuaciones de la recta obtenidas a partir de las curvas de cada HAP, obteniendo así el LD y LC (Miller y Miller, 2002).

$$\text{SMD} = a + 3 S_x/y \text{ (Ecuación 1)}$$

$$\text{SMC} = a + 10 S_x/y \text{ (Ecuación 2)}$$

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se discutirán los resultados obtenidos en esta investigación, a partir de los datos determinados al realizar el análisis químico de los 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) prioritarios en la fase orgánica de las muestras de agua superficial pertenecientes a las quebradas Quintero, Chacaíto y Sebucán, del Parque Nacional Warairarepano, sector Distrito Capital - Miranda, para obtener respuesta a los objetivos planteados.

Para el análisis de las muestras, se construyeron curvas de calibración correspondientes a los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) detectados. Dichas curvas se realizaron a partir de un patrón estándar que contenía los 16 HAP, NIST “1647e” (figura 26), cuyas concentraciones se pueden observar en la tabla 9, el cual fue sujeto a diluciones sucesivas en diclorometano (CH_2Cl_2), de tal forma que las concentraciones de las curvas abarcaron, dentro de su rango, los límites establecidos, en normas nacionales e internacionales, para los HAP en las aguas superficiales y de consumo. En la tabla 10 se presentan las concentraciones resultantes de dichas diluciones, utilizadas para obtener los datos de integración de área y respectivamente las curvas de calibración. Los detalles de su preparación se visualizan en el apéndice A.

En relación a los resultados mencionados, es pertinente señalar que las concentraciones de algunos HAP en el patrón estándar NIST “1647e”, se encontraban en menor proporción que el resto de los compuestos contenidos en la ampolla utilizada. Por lo tanto, al efectuar la dilución para realizar la curva de calibración, algunos compuestos no pudieron ser cuantificados por el equipo, tal es el caso del antraceno, que aunque fue detectado en las muestras de aguas superficiales, no se pudo obtener un valor significativo de su área, ni tampoco trazar la respectiva curva de calibración para cuantificarlo.

Tabla 9. Concentraciones de los 16 HAP en el patrón estándar NIST “1647e”

Compuesto	Concentración ($\mu\text{g/g}$)	error asociado
Naftaleno	19,9	0,5
Acenaftileno	15,3	0,4
Acenafteno	20,5	0,5
Fluoreno	4,7	0,1
Fenantreno	3,50	0,02
Antraceno	0,80	0,02
Fluoranteno	7,9	0,2
Pireno	8,5	0,1
Benzo(a)antraceno	4,1	0,1
Criseno	3,6	0,1
Benzo(b)fluoranteno	4,2	0,1
Benzo(k)fluoranteno	4,7	0,1
Benzo(a)pireno	4,9	0,1
Indeno	4,3	0,1
Dibenzoantraceno	3,5	0,2
Benzoperileno	3,7	0,1

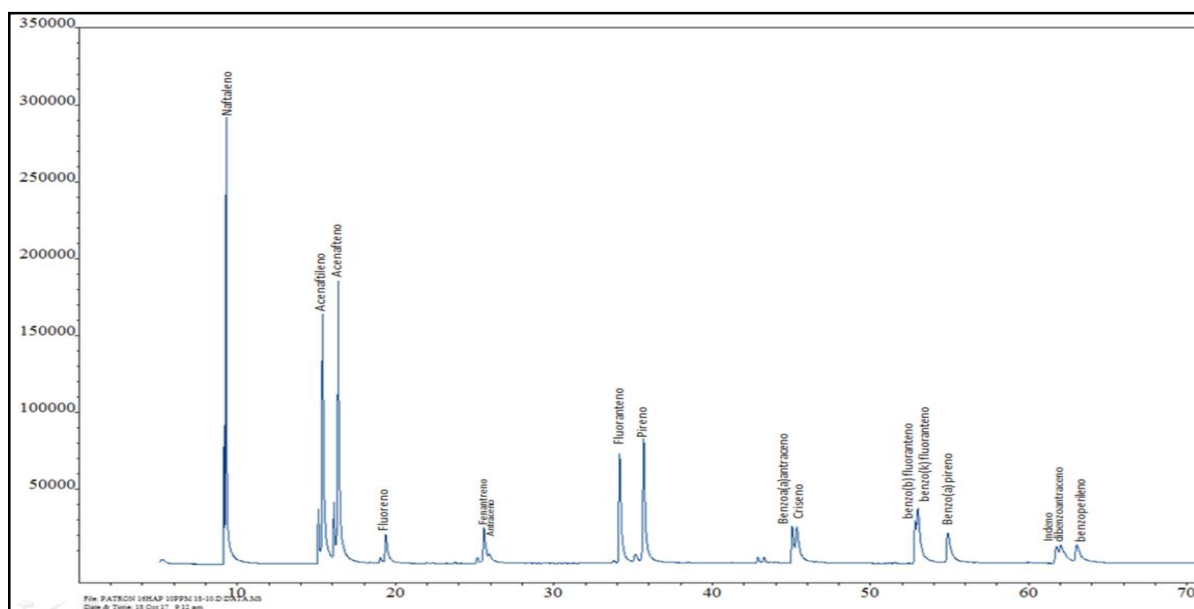
**Figura 26.** Cromatograma obtenido del patrón NIST 1647e.

Tabla 10. Concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos a partir de las diluciones sucesivas realizadas a patrón estándar NIST “1647e”, para la construcción de las curvas de calibración.

Puntos	HAP	($\mu\text{g/g}$)	Error asociado	Área de la respuesta
PUNTO 1 (a partir de la ampolla)	Acenafteno	11,8	0,2	1633170
	Fluoreno	0,45	0,01	267809
	Fenantreno	2,04	0,05	272982
	Pireno	4,9	0,1	960836
	Benzo(a)pireno	2,82	0,05	405835
	Indeno	2,47	0,05	135175
PUNTO 2	Acenafteno	3,6	0,1	537263
	Fluoreno	0,137	0,002	81421
	Fenantreno	0,62	0,01	123191
	Pireno	1,49	0,03	300583
	Benzo(a)pireno	0,85	0,01	92466
	Indeno	0,75	0,01	19606
PUNTO 3	Acenafteno	0,52	0,01	73328
	Fluoreno	0,0200	0,0003	3786
	Fenantreno	0,091	0,002	3265
	Pireno	0,218	0,004	39857
	Benzo(a)pireno	0,125	0,002	1813
	Indeno	0,110	0,002	1029
PUNTO 4	Acenafteno	0,152	0,003	22904
	Fluoreno	0,0058	0,0001	1126
	Fenantreno	0,026	0,001	1354
	Pireno	0,063	0,001	14748
	Benzo(a)pireno	0,036	0,001	307
	Indeno	0,032	0,001	178
PUNTO 5	Acenafteno	0,055	0,001	6155
	Fluoreno	0,00208	0,00003	713
	Fenantreno	0,0094	0,0002	798
	Pireno	0,0226	0,0004	8732
	Benzo(a)pireno	0,0130	0,0002	185
	Indeno	0,0114	0,0002	119
PUNTO 6	Acenafteno	0,0176	0,0003	368
	Fluoreno	0,00067	0,00001	174
	Fenantreno	0,0030	0,0001	472
	Pireno	0,0073	0,0001	3629
	Benzo(a)pireno	0,0042	0,0001	N.D
	Indeno	0,0037	0,0001	N.D

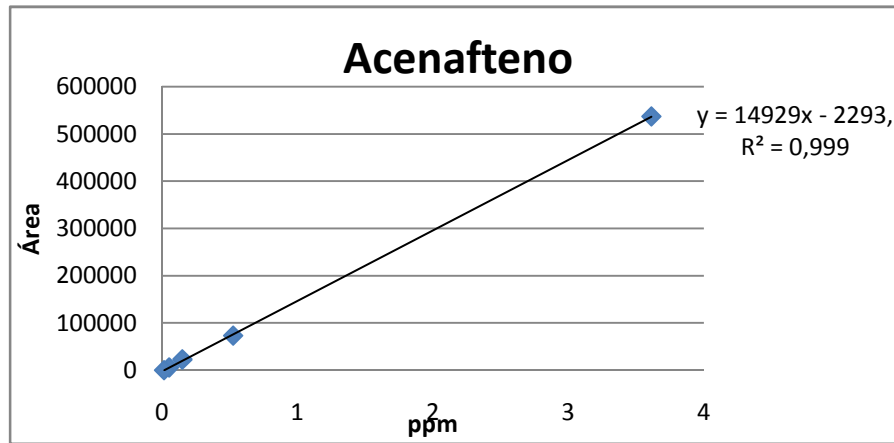


Figura 27. Curva de calibración obtenida para el Acenafteno

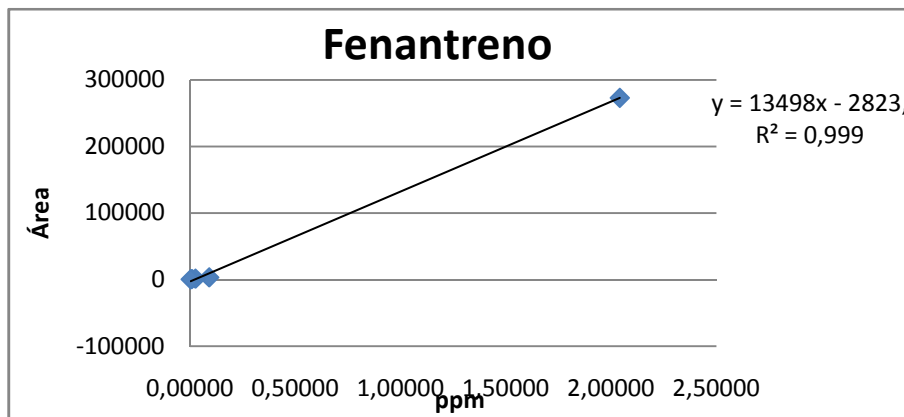


Figura 28. Curva de calibración obtenida para el Fenantreno

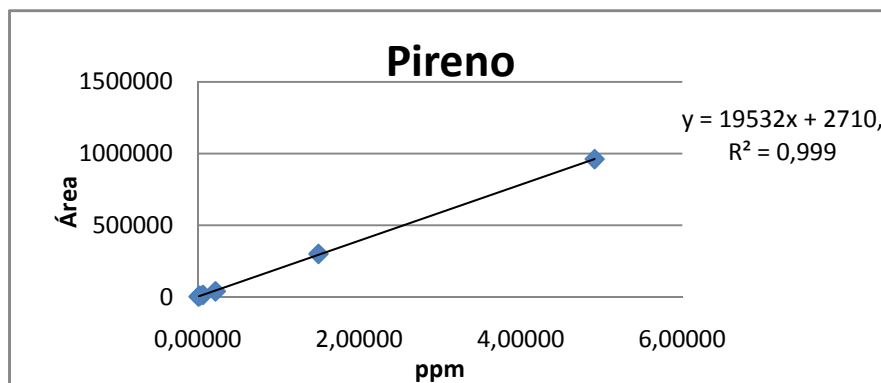


Figura 29. Curva de calibración obtenida para el Pireno

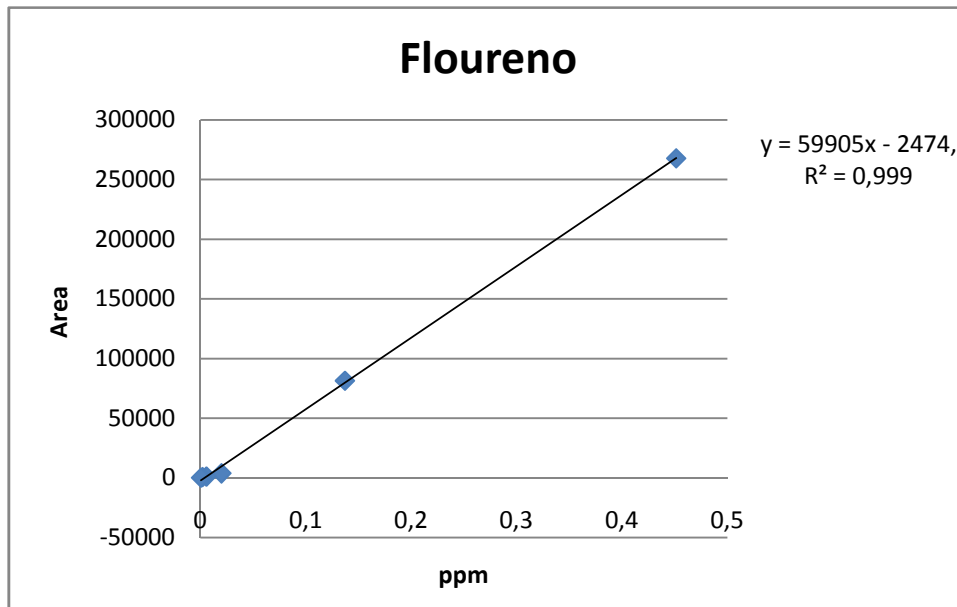


Figura 30. Curva de calibración obtenida para el Floureno

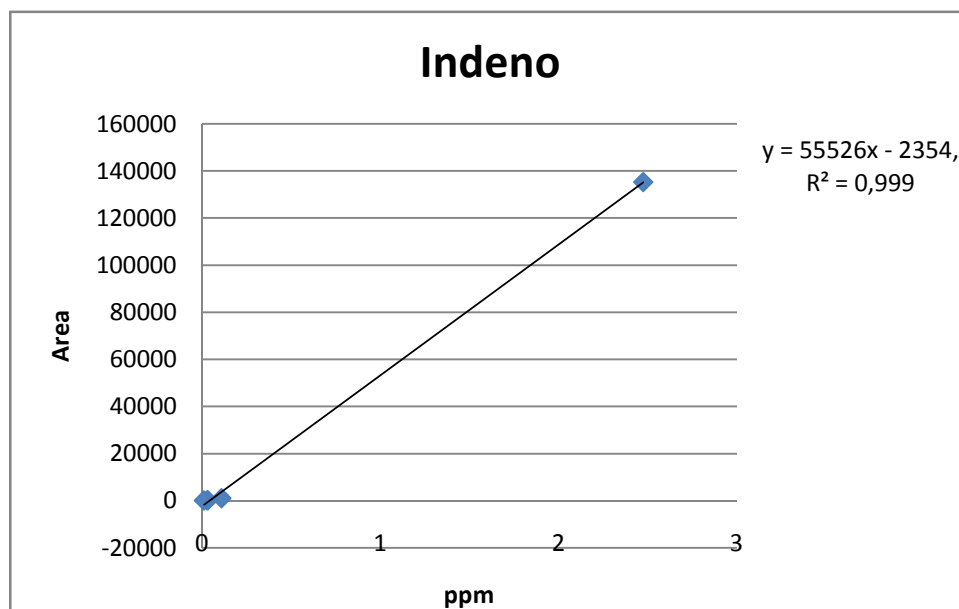


Figura 31. Curva de calibración obtenida para el Indeno

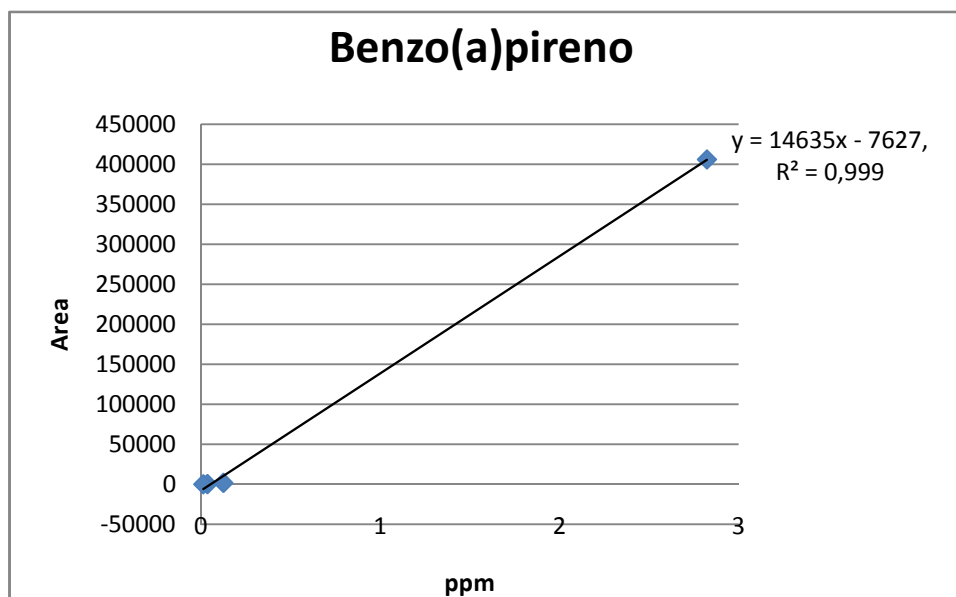


Figura 32. Curva de calibración obtenida para el Benzo(a)pireno

Con respecto a las curvas de calibración del acenafteno, pireno y floureno (figura 27, 29 y 30), existe un R^2 de 0,999 que indica una buena linealidad, y por lo tanto son propicias para realizar los análisis correspondientes para cada compuesto. No obstante para el caso del antraceno no se realizó la curva de calibración puesto que las señales cromatográficas en cada dilución no fueron detectadas en el CG-EM.

En el caso de las curvas para los compuestos fenantreno, indeno y benzo(a)pireno(figura 28, 31 y 32) fue necesario descartar uno de los puntos establecidos para mejorar la linealidad de la respuesta (coeficiente de correlación), pero de igual forma las curvas abarcaron el rango en el cual podría encontrarse las concentraciones mínimas permitidas para estos compuestos.

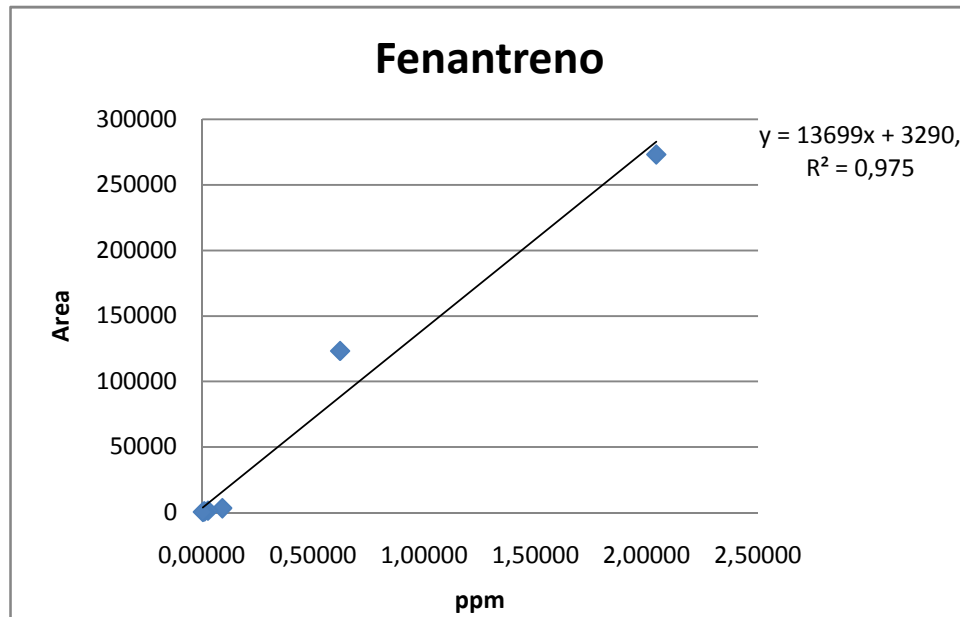


Figura 33. Curva de calibración del Fenantreno antes de descartar un punto para ajustar la linealidad.

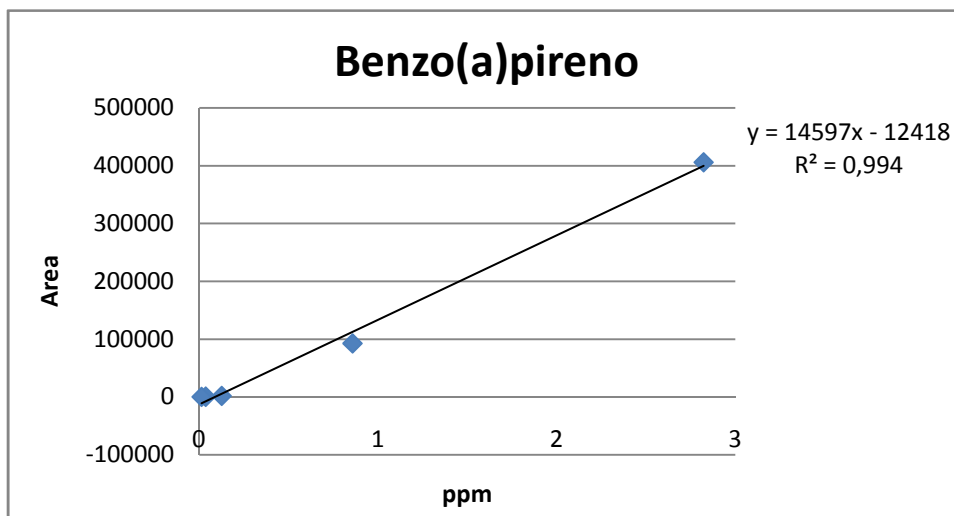


Figura 34. Curva de calibración del Benzo(a)pireno antes de descartar un punto para ajustar la linealidad.

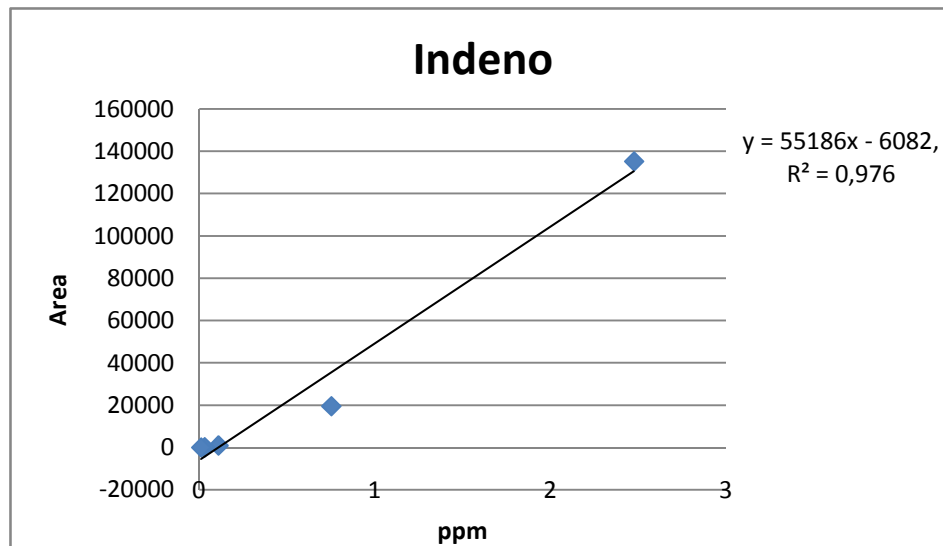


Figura 35. Curva de calibración del Indeno antes de descartar un punto para ajustar la linealidad

Se pudo observar que los límites de cuantificación y detección de las curvas de calibración calculados (ver tabla 11), están por debajo de los límites permitidos para los HAP en las aguas superficiales, lo cual permite concluir que el método de análisis seleccionado es pertinente para esta investigación.

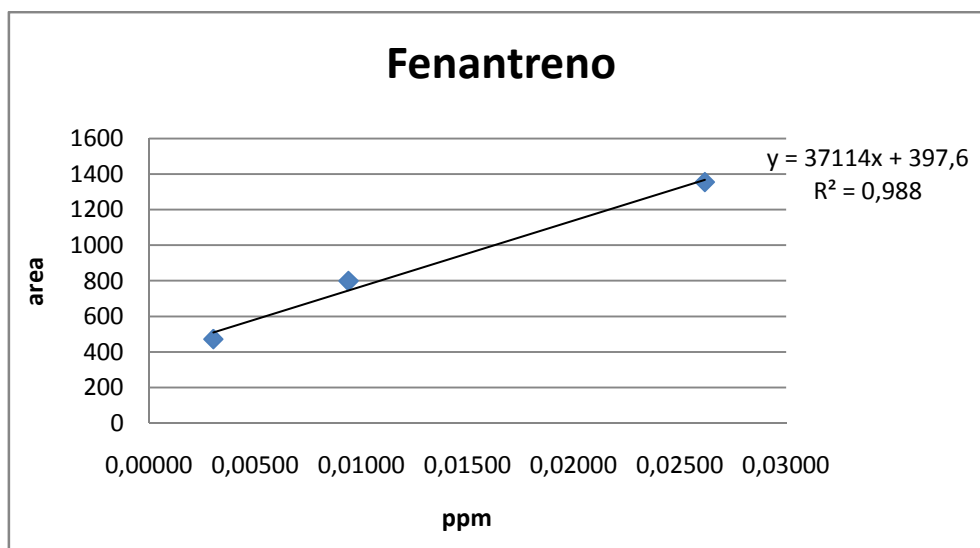


Figura 36. Curva de utilizada para el cálculo de LD y LC del Fenantreno.

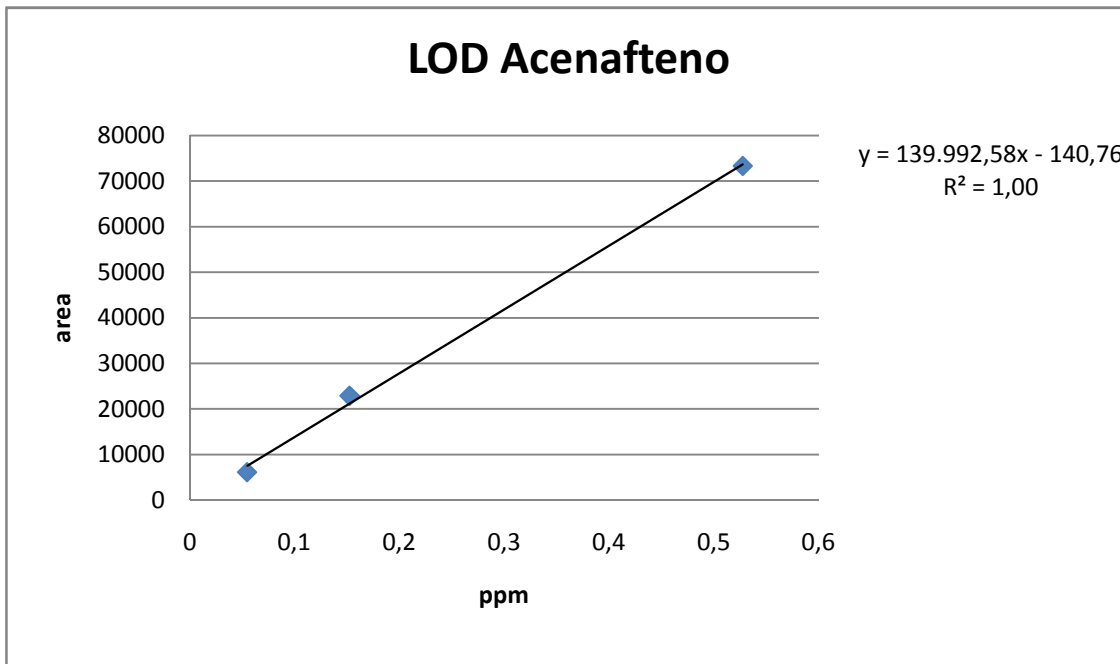


Figura 37. Curva de utilizada para el cálculo de LD y LC del Acenafteno.

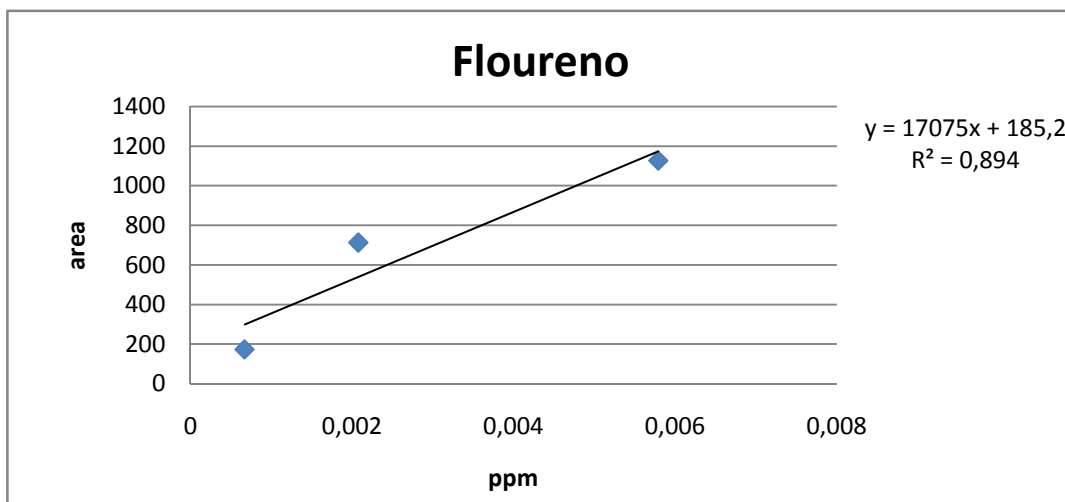


Figura 38. Curva de utilizada para el cálculo de LD y LC del Floureno.

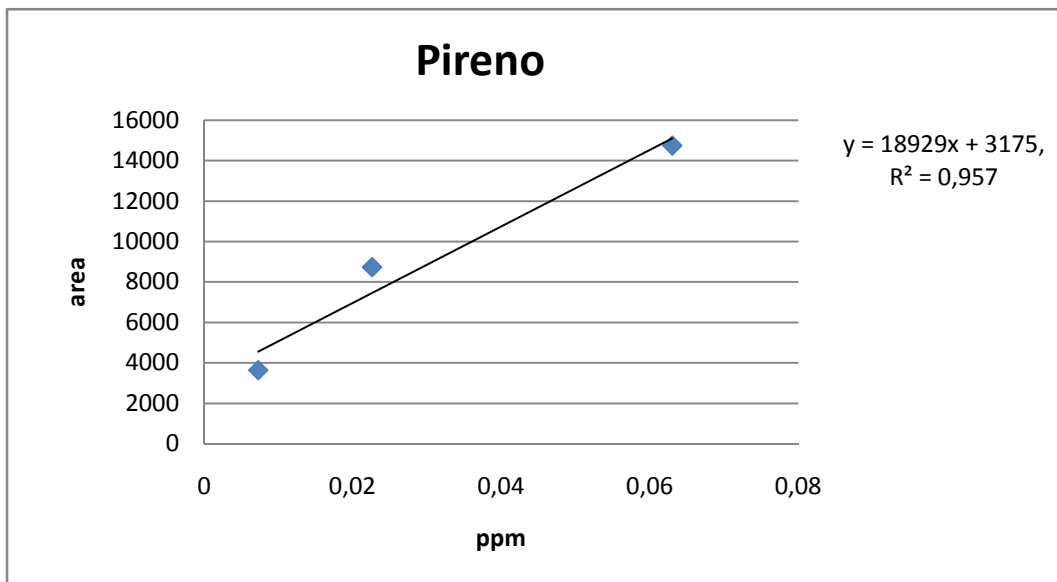


Figura 39. Curva de utilizada para el cálculo de LD y LC del Pireno.

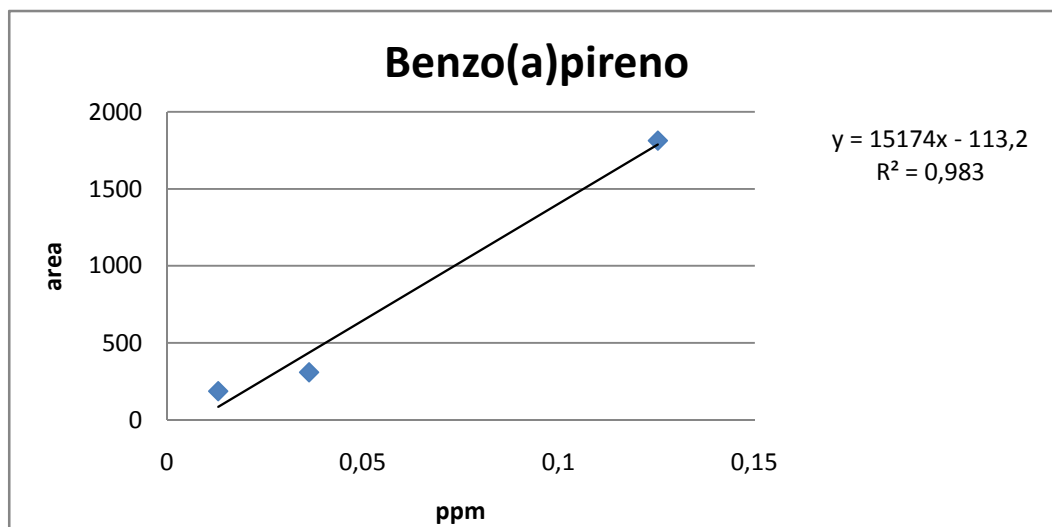


Figura 40. Curva de utilizada para el cálculo de LD y LC del Benzo(a)pireno.

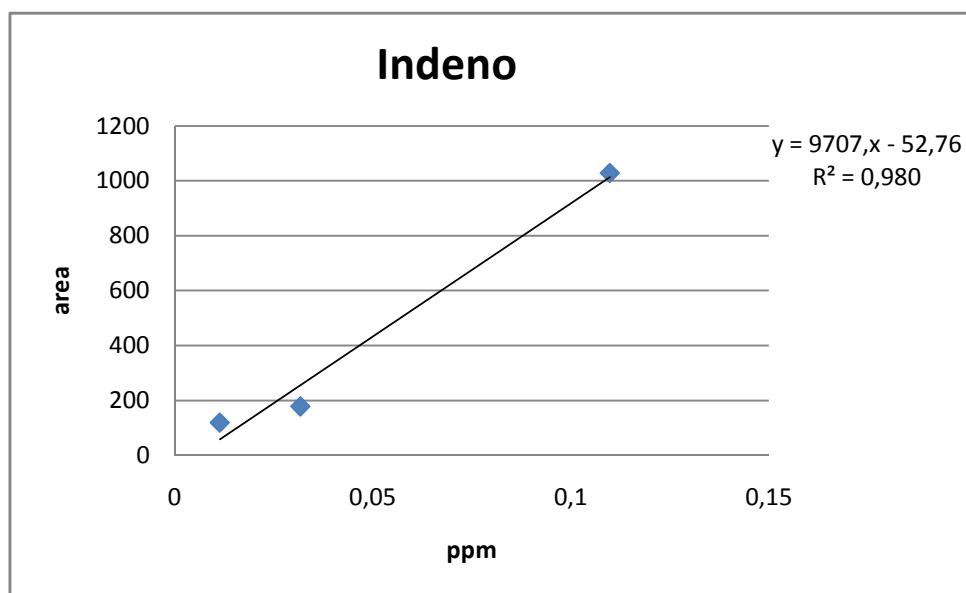


Figura 41. Curva de utilizada para el cálculo de LD y LC del Indeno

Tabla11. Cuadro resumen de los límite de detección y cuantificación a partir de las curvas de los HAP detectados.

HAP	Límite de detección ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Límite de cuantificación ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Acenafteno	0,045	0,156
Fluoreno	0,017	0,057
Fenantreno	0,261	0,521
Pireno	0,184	0,612
Benzo(a)pireno	0,033	0,109
Indeno	0,031	0,103

Para aquellos HAP cuya presencia fue detectada en las muestras de agua superficial de las quebradas Quintero, Sebucán y Chacaíto, es decir pireno, acenafteno, fenantreno, benzo(a) pireno, indeno y fluoreno sus cromatogramas correspondientes se pueden visualizar en el apéndice D; las curvas de calibración permitieron obtener las concentraciones de dichos compuestos, reportadas en la tabla 12, en esta tabla puede visualizarse como el fenantreno posee la mayor concentración de los compuestos, sin embargo, este reporta en las tres quebradas un rango amplio de los valores de su concentración, es decir, una alta dispersión con respecto a los demás HAP detectados, indicando que este compuesto es muy susceptible a variaciones durante todo el proceso de campo y extracción; en ese mismo orden el pireno también tiene una dispersión mayor en relación a los demás HAP detectados, sin embargo, esto se presenta únicamente en las muestras tomadas en Quebrada Sebucán; al observar los cromatogramas para este compuesto, en el apéndice D, se refleja como la línea de fondo es pronunciada pudiendo ser producto de un efecto matriz, ya que la muestra no se limpió por columna, afectando así la dispersión de los resultados.

Otro punto característico es que las concentraciones de los HAP detectados superan los límites permitidos por la EPA y otras organizaciones gubernamentales de protección ambiental, lo cual representa potencial peligro de salud pública, especialmente para las personas que frecuentan estas quebradas para abastecerse de agua (tabla 13). A continuación se discutirán por separado cada una de las quebradas estudiadas.

Tabla 12. Rango de concentración de los hidrocarburos aromáticos policíclicos detectados en las quebradas estudiadas.

Quebrada	HAP	Rango de concentración (pbb)	Mediana (ppb)	Relación Antraceno/ (Antraceno + Fenantreno)			Relación Fenantreno/ Antraceno			Fuente
				E1	E2	E3	E1	E2	E3	
Quintero	Acenafteno	[0,131-0,429]	0,205							
	Fluoreno	[0,061-0,067]	0,066							
	Fenantreno	[2,420-6,280]	2,570							
	Pireno	[0,768-1,339]	0,789	0,181	0,147	0,355	4,515	5,794	1,821	Pirolítica
	Benzo(a)pireno	[1,552-1,808]	1,680							
	Indeno	[0,764-0,766]	0,765							
	Antraceno	No cuantificado	-							
Chacaíto	Fenantreno	[1,986-5,278]	3,566							
	Pireno	[3,701-3,997]	3,849	0,324	0,356	0,210	2,090	1,805	3,751	Pirolítica
	Indeno	[0,212-0,686]	0,554							
	Antraceno	No cuantificado	-							
Sebucán	Acenafteno	[0,692-1,303]	0,839							
	Fluoreno	[0,089-1,025]	0,581							
	Fenantreno	[3,316-6,283]	3,316	0,115	0,397	0,404	7,707	1,520	1,473	Pirolítica
	Pireno	[0,576-4,729]	1,622							
	Antraceno	No cuantificado	-							

Tabla 13. Niveles límites de los HAP en las aguas establecidos por los agentes ambientales.

Agencia	Compuesto	Niveles máximos permitidos (ppb)
U.S EPA	Benzo(a)pireno	0,2
	Indeno	0,4
"Canada Water quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons for the protection of aquatic life" (Environment Canada 1998)	Acenafteno	5,8
	Benzo(a)pireno	0,015
	Floureno	3
	Fenantreno	0,4
Decreto Ejecutivo RAOHE (Ecuador)	Pireno	0,025
	Benzo(a)pireno	0,2
Reglamento de la CE - Valencia, España	Benzo(a)pireno	2
OMS	Benzo(a)pireno	0,7
Unión europea	Benzo(a)pireno	0,01

4.1 QUEBRADA QUINTERO

Los resultados obtenidos de la determinación cromatográfica aplicada a los extractos de las muestras tomadas en quebrada Quintero (apéndice D) indicaron niveles detectables de acenafteno, floureno, fenantreno, antraceno, pireno, benzo(a)pireno e indeno, y concentraciones por encima de sus límites de detección y cuantificación, siendo el antraceno el único compuesto que no pudo ser cuantificado. Las concentraciones calculadas para los HAP detectados se pueden visualizar en la tabla 12.

Para el caso de acenafteno y fenantreno sus concentraciones fueron superiores durante el primer muestreo en la etapa de reconocimiento el 2 de octubre de 2017 (tabla 14) en comparación con los valores determinados en las muestra obtenidas el 7 de octubre en la etapa de campo (tabla 12),

esto puede ser consecuencia de las precipitaciones en la época de lluvias en octubre, en donde hay un efecto de dilución que disminuyó sus concentraciones durante el aumento de las precipitaciones entre la etapa de reconocimiento y el día de campo oficial (una semana después), sin embargo tampoco se puede descartar que este comportamiento puede obedecer a procesos físicoquímicos, fotoquímicos y bioquímicos que implican la transformación o eliminación del naftaleno y fenantreno del sistema, puesto que al ser compuestos de bajo peso molecular son mucho más lábiles que los HAP de mayor tamaño.

Tabla 14. Concentraciones obtenidas de los HAP detectados en la muestra en la etapa de reconocimiento en quebrada quintero el 2 de octubre de 2017.

Hidrocarburos aromáticos policíclicos	Quebrada Quintero (etapa de reconocimiento)
Acenfteno	4,08
Floureno	N.D
Fenantreno	5,60
Pireno	35,56
Benzo(a)pireno	N.D
Indeno	0,94
Antraceno	N.C

A emplear las relaciones que permiten inferir posibles fuentes de origen, tales como la relación antraceno/ (antraceno + fenantreno), a partir de las áreas obtenidas de las muestras (apéndice B) , cuyos resultados al ser superiores a 0,1, se establece que la fuente de estos compuestos en esta zona es pirolítica, (tabla 12), producto de la combustión incompleta de combustible óde los incendios forestales ocurridos en el Parque Nacional Warairarepano.

Los valores determinados para el acenafeno y floureno en las muestras analizadas no superan las concentraciones límites establecidas para las aguas (tabla 13), sin embargo, los compuestos

fenantreno, pireno, benzo(a)pireno e indeno reportaron concentraciones que están por encima de los límites establecidos por los distintos agentes ambientales como norma para la calidad de las aguas.

El pireno e indeno son dos de los HAP que han sido registrados como marcadores de combustible, y sus concentraciones se deben a emisiones vehiculares especialmente por diesel (Norramit et al., 2005); el benzo(a)pireno es un buen marcador de emisiones vehiculares por gasolina, la quema de vegetación y el transporte atmosférico de las partículas urbanas principalmente a través de la deposición atmosférica (Peña et al., 2003; Ortiz, 2009; Pena, 2010)

El benzo(a)pireno con concentraciones entre 1,552-1,808 ppb, es uno de los HAP considerablemente más estudiados debido a sus efectos carcinógenos; en esta quebrada se encuentra por encima de los límites tolerados para evitar posibles efectos a la salud colocando en riesgo el bienestar de las personas que utilizan el agua de las quebradas (tabla 13).

4.2 QUEBRADA SEBUCAN

Con respecto a la quebrada Sebucán, los compuestos detectados fueron acenafteno, fluoreno, fenantreno antraceno y pireno, los compuestos que presentaron mayores concentraciones son el fenantreno y pireno en comparación con las quebradas Quintero y Chacaito (tabla 12), adicionalmente, las altas concentraciones de fenantreno y pireno indican que la fuente principal de contaminación es el tráfico automotor, concordando con los resultados en investigaciones anteriores (Gómez, 2010), donde confirmó que en la ciudad de Caracas dominan aquellos compuestos con más de cuatro (4) anillos, asociados a procesos de combustión a elevadas temperaturas y característicos de las emisiones vehiculares y quema de vegetación, por lo tanto, se puede concluir que en la cuenca existe un aporte antrópico que contribuye al aporte de estos compuestos a las quebradas del parque Warairarepano por medio de los vientos que los transportan hasta llegar a las aguas de las quebradas; asimismo, en esta quebrada, al aplicar las

relaciones entre el fenantreno/antraceno (< 10) y antraceno/ (antraceno + fenantreno) ($> 0,1$) se obtuvo que la fuente podría ser principalmente pirogenética corroborando lo antes señalado (tabla 12)

Las concentraciones de acenafteno y floureno calculadas (tabla 12) no superaron los límites establecidos para la calidad de las aguas (tabla 13) no obstante el fenantreno y pireno reportaron concentraciones que se encuentran por encima de los niveles establecidos para poder utilizar el agua de manera cotidiana sin ningún efecto adverso a la salud.

4.3 QUEBRADA CHACAITO

En esta quebrada se reportan antraceno, fenantreno, pireno e indeno, donde según las relaciones calculadas entre el fenantreno/antraceno cuyo resultado fue menor a 10 y antraceno/ (antraceno + fenantreno) con un resultado mayor a 0,1, conlleva a que los compuestos aportados a las quebradas poseen una fuente que podría ser particularmente pirolítica (tabla 12).

Los compuestos fenantreno, pireno e indeno reportaron concentraciones superiores a las estándar establecidas por los organismo ambientales con respecto al uso de las aguas, siendo únicamente el acenafteno el que se encuentra por debajo de la concentración límite (tabla 12 y 13)

En la figura 42 puede visualizarse la distribución espacial de los hidrocarburos aromáticos policíclicos detectados en las quebradas estudiadas, destacándose que en la quebrada Chacaíto hay un menor número de estos compuestos, principalmente estando ausentes el acenafteno y floureno (ambos HAP de bajo peso molecular) una causa de esto puede ser que esta quebrada está conectada a una cantidad mayor de afluentes, aumentando así el poder de dilución de estos compuestos en las aguas y la lixiviación de lo que pueda estar presente de ellos en los suelos, predominando principalmente los compuestos con mayor número de anillos como el pireno e

indeno los cuales pueden encontrarse adsorbidos a la fracción orgánica de los suelos que son contaminados por deposición atmosférica y al ser menos solubles permanecen en equilibrio con las aguas circundantes. Con respecto a las quebradas Quintero y Sebuacán se puede observar que hay mayor presencia de HAP como lo son acenafteno, floureno, fenantreno, pireno, benzo(a)pireno e indeno, haciendo énfasis de que la mayor distribución se encuentra en la quebrada Quintero y que hay un comportamiento semejante con respecto a el acenafteno, floureno, fenantreno y pireno entre estas dos quebradas, posiblemente relacionado con la similitud de la fuente.

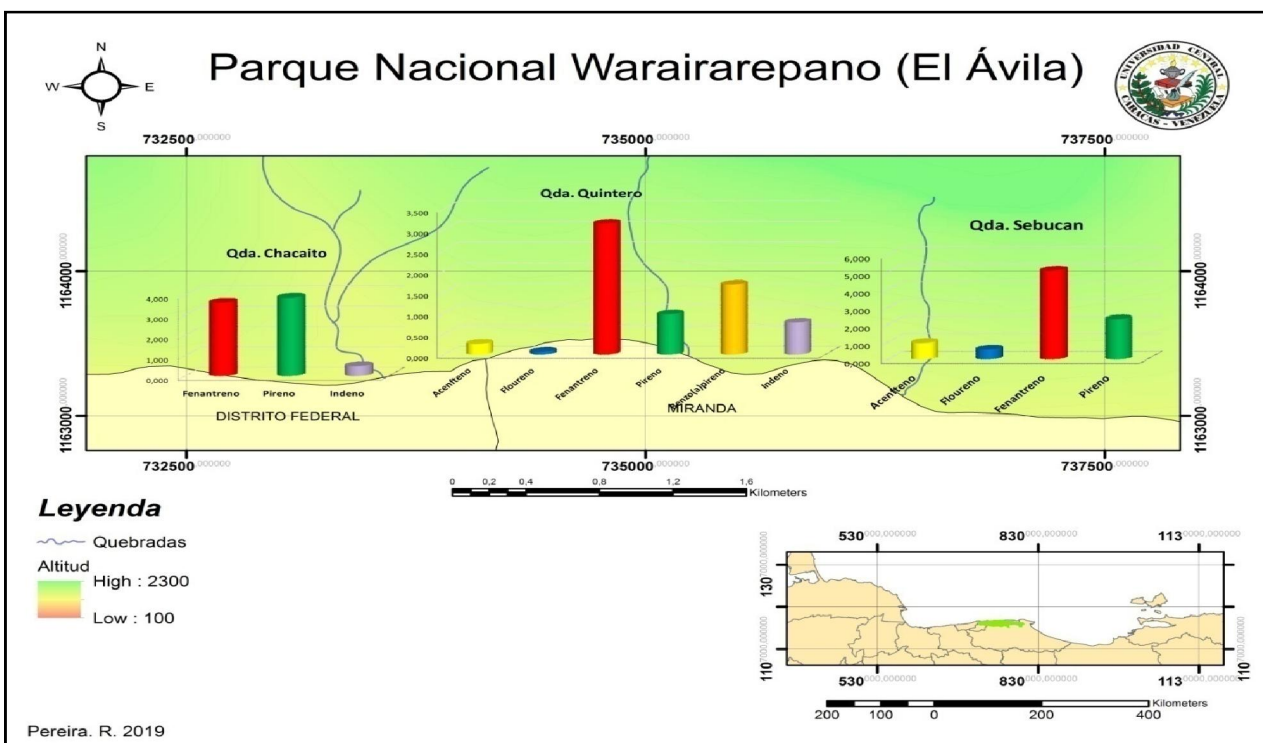


Figura 42. Distribución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos cuantificados en las quebradas estudiadas, utilizando gráficos realizados con la mediana (ppb) obtenida en los análisis.

En la figura 43 se puede observar el diagrama ternario correspondiente a la distribución de los HAP con respecto a su número de anillos, se visualiza que hay una disposición de agrupamiento de los HAP en distintas zonas del diagrama, quebrada Quintero y Chacaíto presentan HAP de bajo, medio y alto peso molecular pero en distintas proporciones, predominando en Quintero HAP de cinco anillos seguidos de los de cuatro anillos, sin embargo para la extracción tres de Quintero (QQ3) hay una predominancia de los HAP de cuatro y tres anillos, esto debido a que en este extracto no fue detectado HAP de cinco anillos (benzo(a)pireno e indeno), al observar su cromatograma en el apéndice D, se evidencia una línea de fondo muy pronunciada evitando obtener una buena señal de este par de compuestos, esto debido al efecto matriz que hay en estas muestras de agua superficial consecuencia de no purificar el extracto orgánico obtenido, por columna, para así obtener una mayor resolución en los cromatogramas.

Con respecto a el extracto obtenido en la etapa de reconocimiento en quebrada Quintero (QQA), su tendencia es de poseer HAP de tres y cuatro anillos principalmente, sin embargo, no presentan valores altos de HAP de cinco anillos debido a que en esta muestra no fue detectado benzo(a)pireno, pudiendo ser debido a que este compuesto estuviese retenido en la fracción orgánica del suelo y con el aumento de las lluvias pudo ser aportado a las aguas superficiales señalando también que factores que dificultan su determinación son las pérdidas durante las etapas de muestreo y almacenamiento, debido fundamentalmente a la tendencia de los HAP a adsorberse a las paredes de los recipientes que contienen las muestras.

En quebrada Chacaíto se visualiza que hay mayor presencia de los HAP de cuatro anillos y en la quebrada Sebucán hay una mayor presencia de los HAP de tres y cuatro anillos, por lo tanto hay una predominancia de HAP de medio a alto peso molecular en las tres quebradas, lo cual se puede asociar como característico de una misma fuente, en este caso una fuente pirolítica según los resultados obtenidos en las relaciones entre los HAP antraceno y fenantreno en la tabla 12.

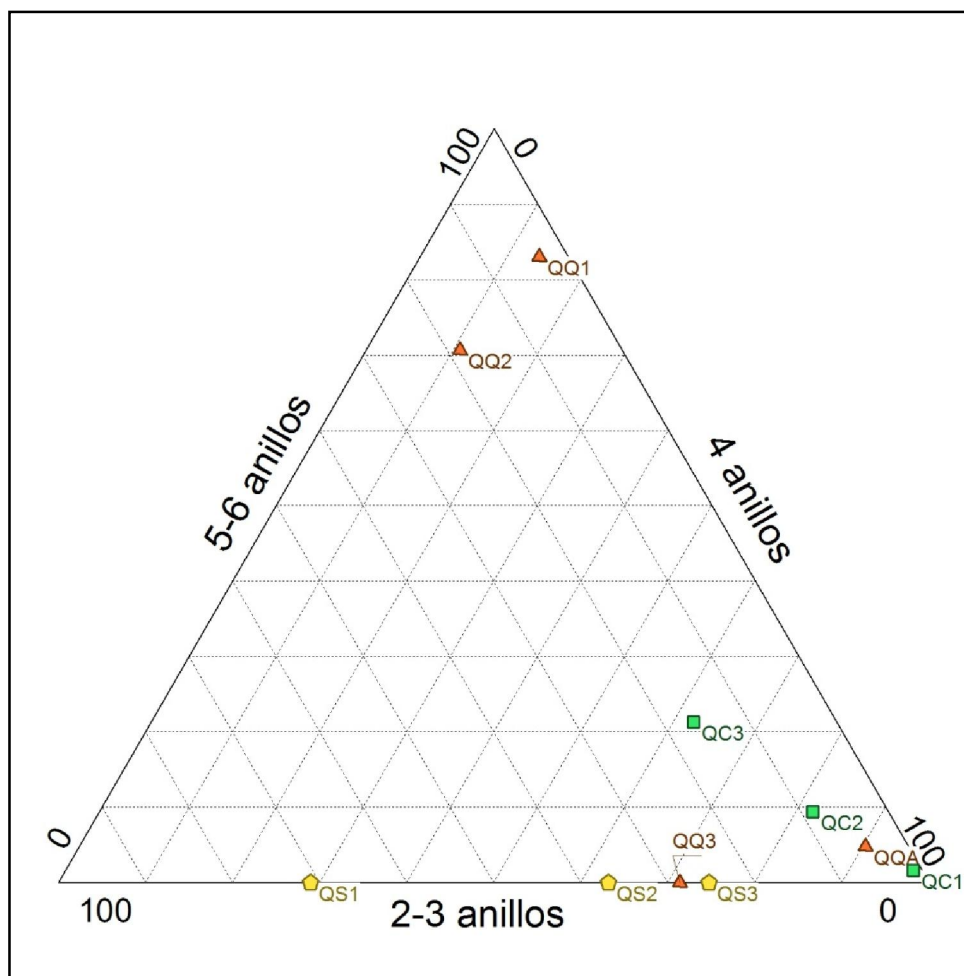


Figura 43. Diagrama ternario de distribución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos de dos, tres, cuatro, cinco y seis anillos en las quebradas estudiadas, incluyendo el extracto de la etapa de reconocimiento en quebrada Quintero (QQA), extractos de quebrada Quintero (QQ1, QQ2 Y QQ3), extractos de Quebrada Chacaíto (QC1, QC2 Y QC3), extractos de quebrada Sebucán (QS1, QS2 Y QS3)

4.4 EXPERIMENTO REFERENTE AL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE LOS HAP EN LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

En base a la baja reproducibilidad de los resultados obtenidos, se procedió a ratificar la eficiencia de extracción con el cálculo del porcentaje de recuperación de algunos de los hidrocarburos aromáticos Policíclicos (HAP) estudiados, mediante el uso de la extracción líquido-líquido, correspondiente al método 550 de la EPA, 1990, para la determinación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.

Para el diseño del experimento de recuperación se vio que la concentración de los patrones de HAP, en matrices acuosas, disminuye significativamente al día de su preparación y que una forma de evitar esta pérdida de HAP es con el agregado de una pequeña cantidad de acetonitrilo a los patrones. Este fenómeno puede estar relacionado con la adsorción de los HAP en las paredes del recipiente que lo contiene y también reporta pérdidas de los HAP en el proceso de filtración de los patrones, observando las menores pérdidas cuando se utilizan los filtros AP10 (Herrera, 2018).

En función de esto se estudió la recuperación aplicando el proceso de extracción a tres muestras de agua destilada, con cinco HAP sembrados, donde a cada muestra se le proporcionó condiciones distintas para su evaluación, comenzando por una muestra que estuvo constituida por 20% de acetonitrilo, una segunda muestra con Cloruro de Sodio (NaCl) y 20% de acetonitrilo y la tercera muestra únicamente agua destilada, todas tienen los 5 HAP evaluados disueltos en la misma concentración.

En la figura 44, puede observarse la tendencia general que hubo en los porcentajes de recuperación de los cinco HAP estudiados, siendo estos el naftaleno, acenafteno, antraceno, pireno y el criseno.

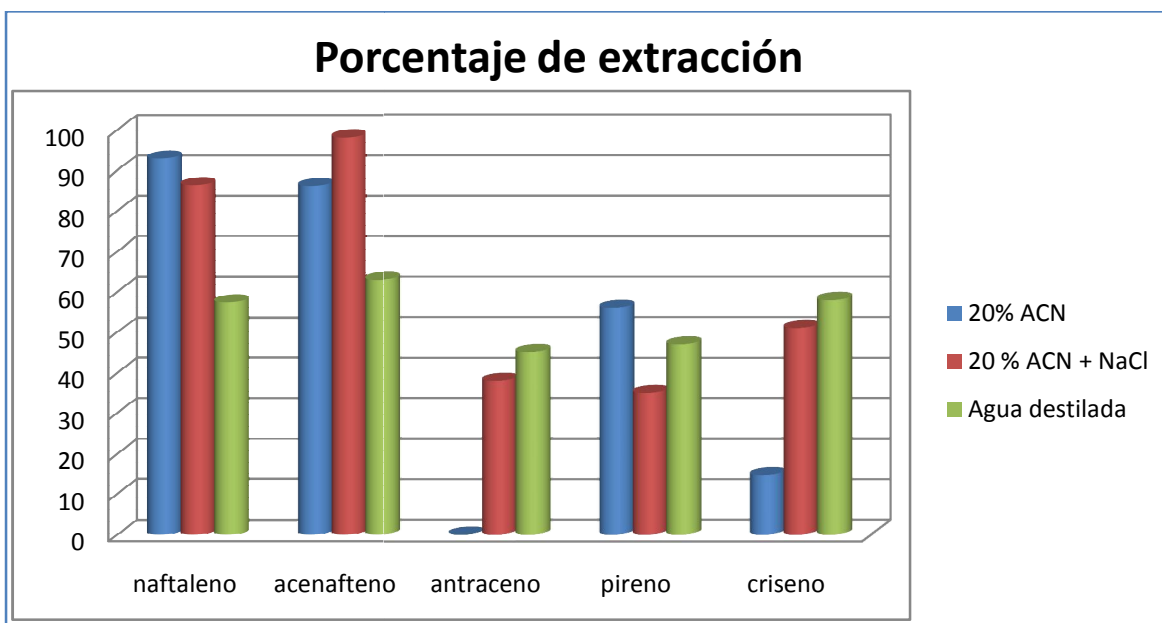


Figura 44. Gráfico de porcentaje de extracción obtenido mediante el método 550 de la EPA, 1990, para la determinación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

Con respecto a los porcentajes de recuperación obtenidos al aplicar la extracción a la muestra de agua con los cinco HAP y 20 % de acetonitrilo (ACN) puede observarse que en cuanto alnaftaleno y acenafteno se presentan recuperaciones entre el 93 y 86% respectivamente, indicando un buen porcentaje de recuperación para los HAP de menor peso molecular, revelando que el Acetonitrilo evita que dichos compuestos permanezcan adheridos al recipiente de vidrio donde se encuentrala muestra, además de que el ACN no interfiere enel reparto de los HAP hacia la fase orgánica perteneciente al cloroformo, dicha observación puede aplicarse al caso del pireno, siendo su porcentaje de recuperación (56%) más bajo con respecto al naftaleno y acenafteno, indicando que con el aumento de peso molecular del compuesto se dificulta aún más el reparto del compuesto hacia la fase orgánica, puede observarse en la figura 44 que de las tres formas de extracción aplicadas, para el caso del pireno, utilizando el 20 % acetonitrilo en el sistema, hay un mayor porcentaje de recuperación con respecto otras variables estudiadas; un efecto contrario y más marcado se presentó en el caso delcriseno, HAP de mayor peso molecular, el cual tuvo un muy bajo porcentaje de recuperación (14,4%) con 20% de ACN, precisamente

por su tamaño que dificulta el reparto de este compuesto a la fase del cloroformo, teniendo el criseno una mayor afinidad con la mezcla acetonitrilo/agua evaluada.

Con respecto al antraceno, este no fue detectado en los análisis de estas extracciones con 20% de Acetonitrilo, indicando que con esta variable añadida al sistema el antraceno no se reparte hacia la fase del cloroformo, por lo menos no en un porcentaje detectable por el equipo.

Hay que resaltar que siendo el acenafteno y naftaleno los HAP de menor peso molecular y de menores presiones de vapor, en principio se pensó que la tendencia podría ser hacia una pérdida de estos dos compuestos al llegar en la etapa de rotaevaporación a 61°C, pero los resultados indican que el efecto de la temperatura no propició una pérdida significativa de los compuestos más volátiles.

En la figura 45 se muestra un gráfico radial para visualizar mejor la distribución de los resultados.

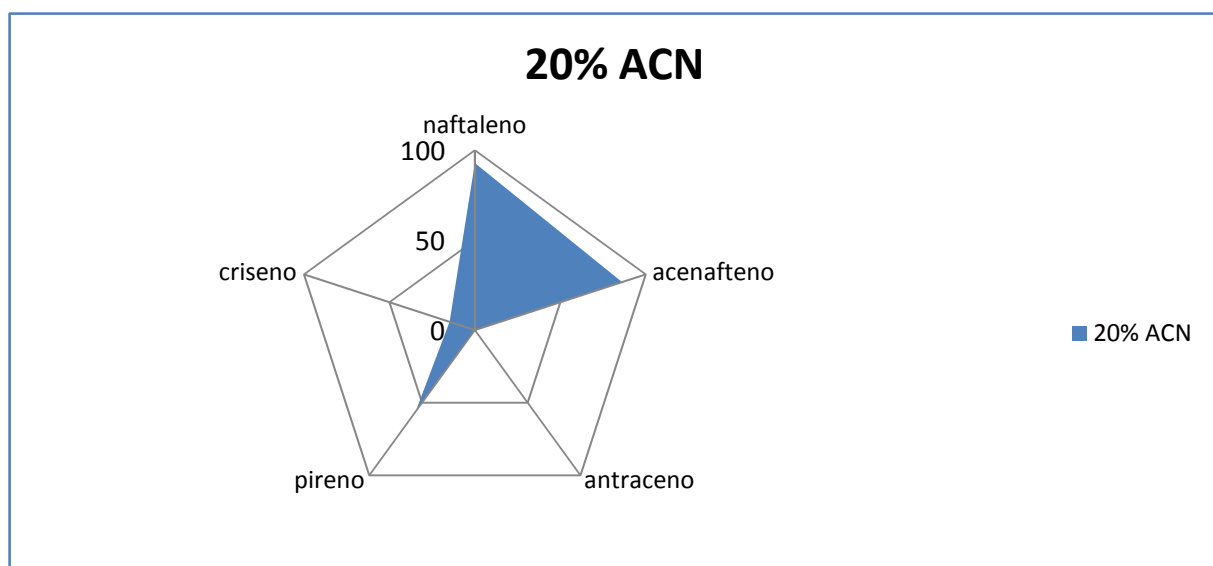


Figura 45. Porcentaje de extracción obtenido al aplicar la extracción líquido-líquido de los HAP sembrados al agua destilada con 20% de acetonitrilo.

En cuanto a las extracciones aplicadas al agua destilada con los cinco hidrocarburos aromáticos policíclicos sembrados al 20% de acetonitrilo y añadiendo con 25g/L de cloruro de sodio en este sistema, se mantuvo un porcentaje de recuperación superior al 86 % para los HAP de menor peso molecular acenafteno y naftaleno, y un aumento significativamente el % de recuperación para el antraceno en comparación a la misma condición con ACN pero sin agregado de la sal aun así, estas condición solo permite % de recuperación del 35 al 51 % para los HAP de mayor peso molecular. Estos resultados indican que la recuperación de losHAP cuando hay 20% de ACN es favorecida al añadir NaCl al sistema debido a que poreal aumento de la fuerza iónica, la solubilidad del HAP comienza a disminuir, efecto llamado insolubilización por salado o salting out, que es el resultado de la competencia por moléculas de solvatación entre los iones salinos agregados y los otros solutos disueltos, que favorece por ejemplo el reparto delnaftaleno hacia el cloroformo, siendo también mejorado por esteparámetro el acenafteno, obteniendo un excelente porcentaje recuperación(98%), superando incluso el porcentaje obtenido para este compuesto cuando se añadió únicamente 20% de ACN al sistema de extracción.

Por su parte, en el caso del antraceno pudo ser recuperado y detectado, pero con un porcentaje de recuperación del 38 %, destacando también que, en las tres réplicas de este modelo de extracción, el antraceno fue solapado por un pico desconocido, posiblemente una impureza presente en el cloruro de sodio añadido. Con respecto al pireno, se obtuvo un porcentaje similar al Antraceno, 35%, debido a los efectos discutidos anteriormente, resaltando que, de los tres tipos de modelo de extracción, éste que se añade NaCl es el que genera el menor porcentaje de recuperación de pireno.

Al observar el comportamiento del criseno, se obtuvo un porcentaje de recuperación de 51%, significativamente superior a los obtenido en la extracción con solamente 20% de ACN, destacando así el efecto positivo de la Sal para compuestos de alto peso molecular con respecto al reparto de HAP hacia la fase del cloroformo en la extracción líquido-líquido con agua al 20% de ACN

En la figura 46 se muestra un gráfico radial para visualizar mejor la distribución de los resultados.

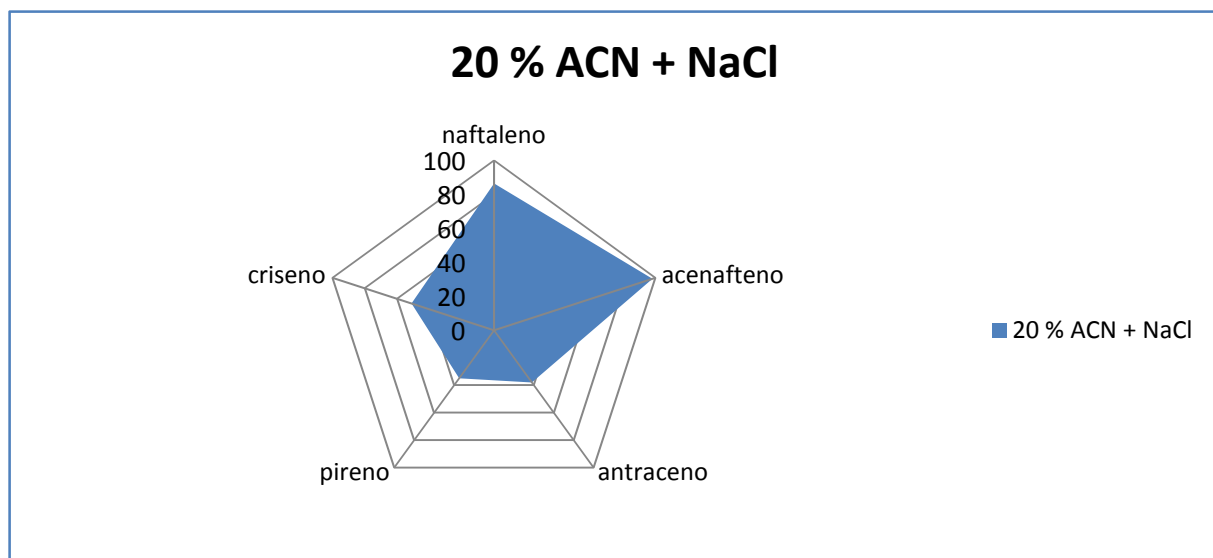


Figura 46. Porcentaje de extracción obtenido al aplicar la extracción líquido-líquido con los HAP sembrados en agua destilada al 20% de Acetonitrilo y 25g/L de Cloruro de Sodio

Ahora bien, al aplicar la extracción líquido-líquido, a una muestra de agua destilada con los cinco HAP sembrados, sin añadir algún porcentaje de ACN o cloruro de sodio, resaltando que este modelo fue el aplicado a las muestras de agua superficial recolectadas en las Quebradas del Warairarepano (sector distrito capital- edo. Miranda); se observa en principio que todos los compuesto pudieron ser extraídos de manera equivalente.

Para los casos del acenfteno ynaftaleno, estos compuestos tuvieron un porcentaje de recuperación entre 57 y 63%, indicando que el efecto de no añadir acetonitrilo, induce una posible tendencia a quedar adheridos a las paredes del recipiente de vidrio, o que el coeficiente de reparto no sea lo suficientemente optimo como para que los HAP se encuentren en la fase del cloroformo en su totalidad.

Con respecto al antraceno y criseno, a pesar del aumento del tamaño molecular de estos compuestos, el porcentaje de recuperación estuvo entre 45 y 57 %, siendo estos mayores a los resultados obtenidos en las dos tipos de extracciones evaluadas anteriormente, indicando que la extracción, a pesar de no añadir la NaCl y acetonitrilo al sistema, fue mejor, esto es debido a que el porcentaje del ACN agregado en las condiciones anteriores disminuye el reparto de los HAP de alto peso molecular hacia la fase del cloroformo. Para el caso del pireno se obtuvo una recuperación del 47 %, siendo superior al porcentaje obtenido cuando se añadió NaCl, puesto que la sal puede también incrementar la solubilidad del HAP, fenómeno que recibe el nombre de solubilidad por salado o salting in, en el que las cargas adicionales recubren con mayor eficacia las moléculas no polares, con lo que se incrementa la solubilidad del compuesto en fase polar.

Al aplicar este modelo de extracción líquido-líquido solo con agua, es destacable que a diferencia de los dos modos de extracción anteriores, se observa una mayor uniformidad en los resultados de recuperación puesto que en general para los cinco hidrocarburos aromáticos Policíclicos sembrados se obtuvo aproximadamente un 50 % de recuperación, se puede asumir que las concentraciones obtenidas en las muestras naturales de agua superficial, poseen una tendencia a constituir el 50% menos de lo que realmente está presente en dichas aguas; en la figura 47 se muestra un gráfico radial para visualizar mejor la distribución de los resultados, y en la figura 48 puede observarse el resumen de los gráficos radiales obtenidos en cada tipo de extracción, donde se destaca la uniformidad que se obtiene al extraer los compuestos únicamente en agua destilada sin utilizar NaCl o acetonitrilo.

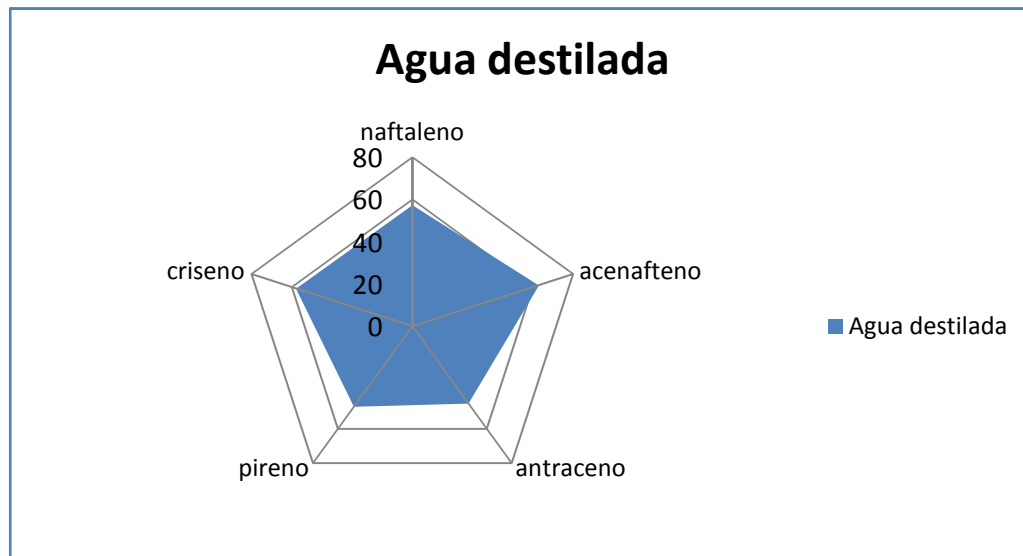


Figura 47. Porcentaje de extracción obtenido al aplicar la extracción líquido-líquido únicamente con los HAP sembrados en agua destilada

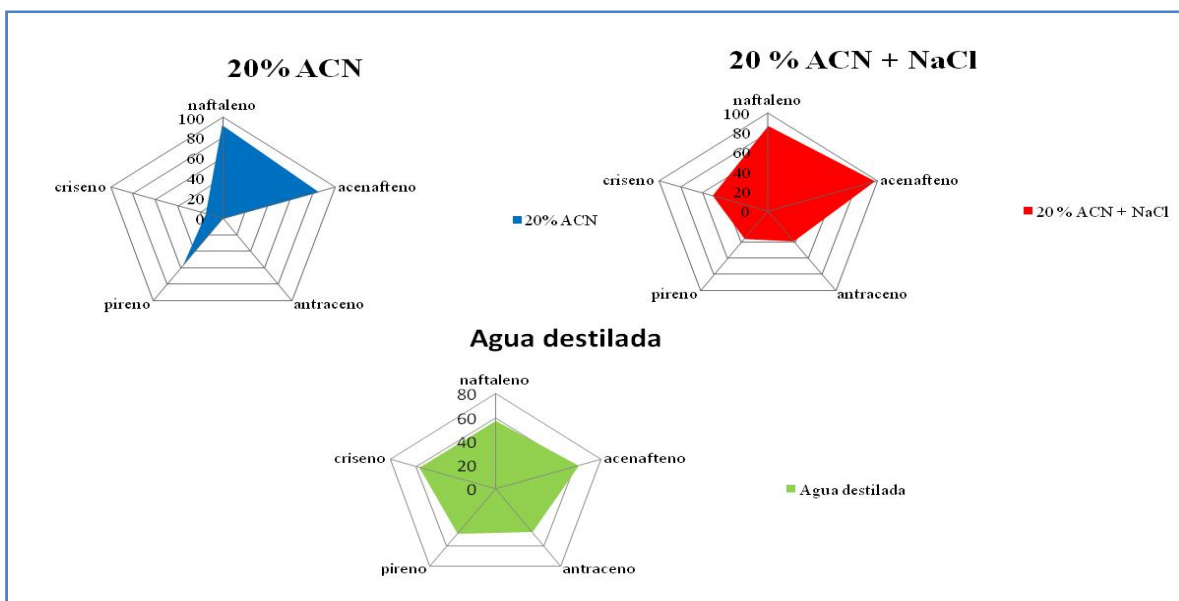


Figura 48. Resumen de gráficos radiales con respecto a los porcentajes obtenidos en las modalidades de extracción aplicada.

Con respecto a las diferencias entre las desviaciones estándar obtenidas en los tres modos de aplicación de extracción líquido-líquido empleadas en las muestras de ensayo, se procedió a utilizar el parámetro estadístico F para comprobar entre dichos modos de extracción cuales manifestaban una mejora en la dispersión de los datos, estudiando el contraste unilateral, para un valor dado de n y un nivel de probabilidad concreto.

Comenzando por la comparación de la extracción líquido-líquido aplicada a una muestra de agua destilada con los 5 HAP sembrados con respecto a una muestra con los 5 HAP sembrados en agua destilada al 20% de acetonitrilo y 25g/L de NaCl. En la tabla 15 puede observarse que para el caso del acenafteno y antraceno se produce una mejora en lo que se refiere a la dispersión de los datos, es decir, las desviaciones estándar para estos compuestos son muchos menores aplicando la extracción líquido-líquido a una muestra de agua destilada con los HAP; sin embargo, para el caso del pireno y criseno no se rechaza la hipótesis nula, es decir no hubo cambio significativo en la dispersión de los datos. Para el caso del naftaleno no fue posible realizar esta prueba puesto que no fue detectado en todas las réplicas analizadas para obtener así una desviación estándar y evaluar su dispersión.

Tabla 15. Porcentaje de extracción y desviaciones estándar obtenidos en cada tipo de extracción aplicada a los 5 HAP.

Tipo de extracción	Naftaleno		Acenafteno		Antraceno		Pireno		Criseno	
	Porcentaje de extracción (%)	σ	Porcentaje de extracción (%)	σ	Porcentaje de extracción (%)	σ	Porcentaje de extracción (%)	σ	Porcentaje de extracción (%)	σ
solo agua destilada	57	6	62	3	45	2,00	47	1	58	8
agua y 20% ACN	92	26	86	27	N.C	-	56	1	15	N.C
agua, 20%ACN y NaCl	86	N.C	98	13	38	6	35	3	51	7

Referente a los parámetros de la prueba F obtenidos a partir de los resultados en los modos de extracción a una muestra de agua destilada con los cinco HAP sembrados con respecto a una muestra con los cinco HAP sembrados en agua destilada al 20% de acetonitrilo (tabla 16), se destaca que tanto para elnaftaleno, acenafteno, pireno y criseno, el parámetro F fue mayor a 9,227, indicando que se rechaza la hipótesis nula y por tanto hay diferencia de las desviaciones estándar entre estos métodos. Es así que se obtiene, según los datos de la tabla 15, la menor dispersión de los datos cuando se aplica la extracción a la muestra únicamente con agua destilada, por lo cual no utilizar el 20% de acetonitrilo sería mucho más recomendado. El cálculo de F no pudo ser aplicado al antraceno puesto que no fue detectado en los extractos obtenidos del agua destilada al 20% de acetonitrilo.

Por último, en el análisis del parámetro F (tabla 16) para las extracciones aplicadas a muestras de agua con los HAP al 20% de Acetonitrilo con respecto a la muestra de agua destilada con los HAP en agua destilada al 20% de acetonitrilo y 25g/L de Cloruro de Sodio; se puede observar que para elpirenoel parámetro F es superior a 9,227, indicando que hay diferencia entre los valores por lo que al utilizar la Sal hay una mejora en la dispersión de los datos; el caso inverso ocurre con el criseno donde hay una mejora de la dispersión de los datos pero utilizando únicamente el 20% de acetonitrilo en la muestra de agua destilada con los HAP; para los casos del naftaleno y antraceno no fue posible evaluar este parámetro F puesto que para elnaftaleno no se obtuvieron los datos suficientes para obtener la desviación estándar debido a que su pico aparecía solapado con otro pico, presuntamente por impurezas contenidas en el cloruro de sodio y en cuanto al antraceno no fue detectado al utilizar únicamente el 20% de acetonitrilo. Para el caso del acenafteno el parámetro F fue menor a 9,227 por lo que no se rechaza la hipótesis nula y por tanto no hay diferencia significativa entre las desviaciones de estos resultados.

Tabla 16. Comparación de Prueba estadística F aplicada a los tipos de extracción de HAP. F teórico fue de 9,227 para un 95% confianza

F3,3 (9,277)	Naftaleno	Acenafteno	Antraceno	Pireno	Criseno
solo agua-sal con 20% ACN	-	20,80	9,48	7,06	1,27
solo agua- 20% ACN	19,48	84,07	-	70,18	65,84
20%ACN - salcon 20% ACN	-	4,04	-	9,94	51,85

Finalmente, se puede concluir que si bien el uso de un solvente orgánico en la matriz de la muestra puede contribuir a evitar la pérdidas de HAP por absorción de los mismos en la superficie del recipiente (Herrera, 2018), este puede influir en el reparto de los HAP durante la extracción líquido-líquido que a diferencia de investigaciones anteriores (Herrera, 2018); este fenómeno no fue observado porque realizo la inyección directa de las muestras al equipo. Aun así, se logró encontrar una condición de extracción que permite predecir el comportamiento de recuperación de los HAP en la extracción y hacer un mejor estimado de la concentración de los mismos en las muestras evaluadas.

Para finalizar esta discusión es pertinente resaltar que en las aguas superficiales de las quebradas Chacaíto, Quintero y Sebucán hay presencia de siete (7) de los dieciséis (16) hidrocarburos aromáticos policíclicos considerados como contaminantes prioritarios según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, siendo estos el acenafteno, floureno, antraceno, fenantreno, pireno, benzo(a)pireno e indeno, donde a excepción del acenafteno y floureno, todos en general superan los límites establecidos por las organizaciones de protección al ambiente en las aguas superficiales y de consumo; siendo el pireno, fenantreno e indeno los más tóxicos aunado a su capacidades acumulativas, sin embargo, no son carcinógenos pero si mutagénicos (Mastandrea et al., 2005).

A pesar de que únicamente en quebrada Quintero fue detectado el benzo(a)pireno, este tiene la capacidad de desarrollar efectos carcinogénicos, genotóxicos y/o mutagénicos, por lo que puede considerarse como el más peligroso de los HAP detectados en estas aguas; considerando los resultados obtenidos del experimento del porcentaje de extracción, donde se obtuvo que utilizando la modalidad de extracción sin añadir algún solvente orgánico al recipiente de la muestra se extrae en general el 50% de los HAP presentes en la muestra, conllevando a que la concentración de estos compuestos son aproximadamente el doble de lo reportado, por lo tanto superan significativamente el límite permitido para poder usar estas aguas de forma doméstica, lo cual implica que no es recomendable el uso de esta quebrada específicamente para la utilización del agua, ya que por ser altamente persistente y consecuentemente bioacumulativo, los efecto a largo plazo serian potencialmente peligrosos para la salud de las personas. Este llamado de atención no es únicamente para las personas que tienen acceso a las aguas superficiales, sino que también hay que resaltar que estas aguas son parte de las zonas de recargas de las aguas subterráneas, siendo estas susceptibles a ser contaminadas año tras año.

5. CONCLUSIONES

- En las muestras de agua superficial de las quebradas Quintero, Chacaíto y Sebucán se detectaron siete (7) Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, los cuales pertenecen al grupo que se cataloga como contaminantes prioritarios, siendo estos el acenafteno, floureno, antraceno, fenantreno, pireno, benzo(a)pireno e indeno.
- Las concentraciones de los compuestos fenantreno, pireno, benzo(a)pireno e indeno en las quebradas Quintero, Sebucán y Chacaíto se encuentran por encima de los límites establecidos por los entes afines al cuidado del ambiente,
- A partir de las relaciones calculadas entre los compuestos antraceno y fenantreno se obtiene que la posible fuente sea principalmente pirogenética para los compuestos determinados en las quebradas Quintero, Chacaíto y Sebucán, concordando con la contaminación constante que hay en la ciudad de Caracas y los incendios intermitentes que afecta el parque.
- Los porcentajes de recuperación obtenidos al aplicar la extracción a la muestra de agua con los cinco HAP (naftaleno, acenfteno, antraceno, pireno y criseno) y 20 % de Acetonitrilo, mostraron que hay un buen porcentaje de recuperación para naftaleno y acenafteno, de menores peso moleculares (93 y 86%), y pero hay baja recuperación para los de mayor peso molecular como el pireno y criseno. en el caso del antraceno no es factible utilizar esta modalidad de extracción, puesto que no fue detectado.
- En las extracciones aplicadas al agua destilada con los cinco hidrocarburos aromáticos policiclicos sembrados al 20% de Acetonitrilo y 25g/L de Cloruro de Sodio, para el naftaleno y acenafteno se obtuvieron altos porcentajes de recuperación (86% y 98%), sin embargo para el caso del antraceno, pireno y criseno menor al 50 %.
- En la extracción líquido-líquido a una muestra de agua destilada con los cinco HAP sembrados, sin añadir algún porcentaje de ACN o Cloruro de sodio, cuyo modelo fue el aplicado a las muestras de agua superficial recolectadas en las Quebradas del Warairarepano, se observó una mayor uniformidad en los resultados con respecto a los otros dos modelos de

extracción estudiados, en general para los cinco hidrocarburos aromáticos policíclicos sembrados se obtuvo aproximadamente un 50 % de recuperación, lo cual conlleva a que las concentraciones obtenidas en las muestras naturales de agua superficial, poseen una tendencia a constituir el 50% de lo realmente está presente en dichas aguas.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos prioritarios en las quebradas próximas a la zona estudiadas para así obtener un panorama completo de todo el parque nacional Warairarepano, haciendo énfasis en las quebradas que actualmente están siendo utilizadas para uso doméstico.
- Al utilizar la extracción liquido-liquido, separar el extracto orgánico obtenido por columna, para así obtener una mayor resolución en los cromatogramas, y cuantificar de forma más precisa algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos prioritarios que no pudiesen ser visualizados y evitar la dispersión en las muestras
- Ejecutar una campaña de estudio de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en las quebradas del Warairarepano en la temporada de sequía y otra en la temporada de lluvias, para así obtener un mayor contraste del comportamiento de estos compuestos durante la variación de las precipitaciones anuales.
- Complementar el estudio de los hidrocarburos aromáticos policíclicos con el análisis en muestra de aire, suelos y de vegetación, a fin de formar controles entre las múltiples fuentes y la distribución espacial en Warairarepano.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdel-Shafy, H., y Mansour, M. (2014). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum* 25, 107–123 pp.

Acosta, B. (2016). Aplicación de la Extracción Líquido-Líquido asistida por Saturación Salina para la determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) en matrices acuosas por Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia con Detector de Fluorescencia. Universidad Católica del Ecuador. Ecuador. 3-47 pp.

Agency for toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (1995). *Toxical Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Department of Health and Human Services Public Health Service. EEUU. 4-60 pp.

Agudo, A. (2009). Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos: acercamiento a su problemática como riesgo laboral. Instituto Catalán de Oncología. España. 22-31 pp.

Albero, M. (2009). Determinación de residuos de contaminantes orgánicos en miel y zumos. Tesis Doctoral. Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense De Madrid. España. 47-50 pp.

Armendáriz, C., Marante, R., y De la Torre, A. (2006). Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en productos de la pesca: revisión. *Revista de Toxicología*, Vol. 23. 1-6 pp.

Barceló, D., y Hennion, M. (1997). Sampling of polar pesticides from water matrices. *Analytica Chimica Acta* 338, 3-18 pp.

Boehm, P. (1964). 15 – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Environmental Forensics*. 313–337 pp.

Bruzzoniti, M., Fungib, F., y Sarzanini, C. (2010). Determination of EPA's priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking waters by solid phase extraction-HPLC. *Anal. Methods* 2, 739–745 pp.

Bucheli, T., Blum, F., Desaulles, A., y Gustafsson, O. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere* 56, 1061-1076 pp.

Butler, J. (1981). Effect of various transformations on the analysis of percentage data. *Mathematical Geology*, 13, 53-68 pp.

Cedrón, M.(2004). Estudio Analítico de Compuestos volátiles en Vino. Tesis Doctoral. Universidad de la Rioja. España. 470 p.

Centro Nacional de Referencia sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (CNRCOP). (2004). Hidrocarburos aromáticos policíclicos (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs). Breve perfil de las sustancias COP incluidas en el Convenio de Estocolmo y el Reglamento (CE) nº 850.

Cheng, X., Forstythe, J., Peterkin, E. (2013). Some factors affecting SPME analysis and PAHs in Philadelphia's urban waterways. *Water Research* 47, 2331-2340 pp.

Coulson, J. (1988). Ingeniería Química. Tomo II. Operaciones Básicas. Editorial Reverte. Barcelona, España.

COVENIN, Norma 2253. (2001). Concentraciones Ambientales Permisibles de Sustancias Químicas en los Lugares de Trabajo e Índices Biológicos. Venezuela: FONDONORMA.

Cox, O., y Clements, W. (2012). An integrated assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and benthic macroinvertebrate communities in Isle Royale National Park. *Journal of Great Lakes Research* 39, 74–82 pp.

Denis, E., Toney, J., Tarozo, R., Anderson, S., Roach, L., y Huang, Y. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lake sediments record historic fire events: Validation using HPLC-fluorescence detection. *OrganicGeochemistry* 45, 7–17 pp.

Diaz, D., Febres, M., Frontado, Y., Martinez, Z., Trabucco, J., y Yerena, E. (2007). *Semáforo de Parques Nacionales de Venezuela*. Caracas.

Diaz, N., Alfaro, J., y Garza, H. (2001). Método analítico para detectar hidrocarburos aromáticos policíclicos en agua potable. *Ciencia UANL Vol. 4*, 420-425 pp.

Díaz, O. (2006). Validación de una técnica de extracción líquido-líquido y confirmación de plaguicidas en muestras de interés forense por GC-MS. Trabajo especial de grado. Escuela de Química. Facultad de Tecnología. Universidad Tecnológica de Pereira. Pereira. Colombia. 18-45 pp.

Doong, R., y Lin, Y. (2004). Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan. *Water Research* 38, 1733-1744 pp.

Duke, O. (2008). Source determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in water and sediment of a creek in the Niger Delta región. *African Journal of Biotechnology* Vol. 7, 282-285 pp.

Environmental Protection Agency, U.S. (EPA-US). (1999). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in ambient air using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air (TO-13A)*

EPA. (1986). Method 8100 – Polynuclear aromatic hydrocarbons. 1-10 pp.

Frenklach, M. (2001). Reaction mechanism of soot formation in flames. *Physical Chemistry Chemical Physics* 4, 2028–2037 pp.

Frontado, Y. (2011). Valoración de los servicios ambientales provistos por el proyecto Ávila de la Universidad Metropolitana. Trabajo especial de grado. Decanato de estudios de postgrado. Universidad Simón Bolívar. Caracas. 49-58 pp.

Gaceta oficial extraordinaria: 5.021. (1995). Decreto N° 883. Norma para el Control de la Calidad de los cuerpos de Agua de Venezuela. Venezuela.

García, A., y Dolores, J. (2016). HPLC Instrumental. Editorial Universidad politécnica de València. Vol. 1. España.

García, M. (2005). Los hidrocarburos policíclicos aromáticos asociados a combustibles fósiles. Caracterización, análisis y remediación. Departamento De Ingeniería Química y Combustibles. Escuela Técnica Superior De Ingenieros De Minas. Universidad Politécnica De Madrid. España. 20-33 pp.

Glaser, J., Foerst, L., McKee, D., Quave, S., y Budde, W. (1981). EPA Method 8100 – Polynucleararomatichydrocarbons. 1-10 pp.

Gómez, H. (2010). Evaluación de la contaminación atmosférica por hidrocarburos aromáticos policíclicos, empleando el liquen *Parmotrema sancti-angelii* y aplicando un muestreo de tipo activo en la ciudad de Caracas. Trabajo especial de grado. Departamento de Geoquímica. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 8-112 pp.

González de Juana, C., Iturralde de Arozena, J., y Picard, X. (1980). Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas. Ediciones FONVIVES. Caracas.

González, E., Loyola, R., Neira, J., y Neira, F. (2013). Contenido, distribución y origen de hidrocarburos en sedimentos de tres lagunas urbanas de Concepción – Chile. *Quimica Nova*, Vol. 36, 669-674 pp.

Guevara, J. (1983). Geografía de las regiones central y capital, Seix Barral, Caracas, Venezuela.

Haritash, A., y Kaushik, C. (2009). Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials* 169, 1-15 pp.

Hatzinger, P. y Alexander, M. (1995). Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environmental Science and Technology* 29, 537 -545 pp.

Heitkamp, M. y Cerniglia, C. (1987). Mineralization of polycyclic aromatic hydrocarbons by a bacterium isolated from sediment below an oil field. *Applied and Environmental Microbiology* 54, 1612-1614 pp.

Herrera, N. (2018). Evaluación del método analítico para el análisis de HAP en aguas naturales por HPLC-fluorescencia Trabajo Especial de Grado. UCV. Venezuela. Caracas.

Huang, L., Chernyak, S., y Batterman, S. (2014). PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), nitro-PAHs, and hopane and sterane biomarkers in sediments of southern Lake Michigan, USA. *Science of the Total Environment* 487, 173–186 pp.

Hur, J., Lee, B., y Shin, H. (2011). Microbial degradation of dissolved organic matter (DOM) and its influence on phenanthrene-DOM interactions. *Chemosphere* 85, 1360-136 pp.

Kanally, R. y Harayama S. (2000). Biodegradation of high molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria. *Journal of Bacteriology*. 2059-2067 pp.

Killops, S., y Killops, V. (2005). *Introduction to Organic Geochemistry* (2da. ed.). Blackwell Publishing, Australia, 393 pp.

Liu, L., Wang, J., Wei, G., Guan, Y., Y Zeng, E. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in continental shelf sediment of China: Implications for anthropogenic influences on coastal marine environment. *Environmental Pollution* 167, 155-162 pp.

Marcilla, A. (1999). *Introducción a las operaciones de separación*, Textos Docentes, Universidad de Alicante, España.

Mastandrea, C., Chichizola, C., Ludueña, B., Sánchez, H., Álvarez, H., y Gutiérrez, A. (2005). Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Riesgos para la salud y marcadores biológicos. *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*, 39, 27-36 pp.

Md Suhaimi, E., Ab Khalik, W., Zaleha, H., Mohd, S., Shamsiah, A., y Nazaratul, A. (2011). Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) Pollution in marine sediment from tuankuabulrahman National park, Sabah. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, Vol 15, 295 – 302 pp.

Miller, J.N., Miller, J.C. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Prentice Hall. 67-287 pp

Minister of Supply and Services Canada. (1994). Priority Canadian Environmental Protection-Act. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Cat. no. En40-215/42E, 1-43 pp.

Moeckel, C., Monteith, D., Llewellyn, N., Henrys, P., y and Pereira, M. (2014). Relationship between the Concentrations of Dissolved Organic Matter and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Typical U.K. Upland Stream. *Environmental Science Technology* 48, 130-13 pp.

Morrison, R.T. y Boyd, R.N. (1999). *Química Orgánica* (5ta. ed.). Ed. Addison Wesley Longman de México. México, 1228 pp.

Neff, J. (1979). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: sources, fates and biological effects. *Applied Science Publishers*, 343-352 pp.

Norma Venezolana COVENIN 2709:2002. Aguas Naturales, Industriales y Residuales. Guía para las técnicas de muestreo. Primera revisión. 2-10 pp.

Norramit, P., Cheevaporn, V., Itoh, N. y Tanaka, K. (2005). Characterization and carcinogenic risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the respirable fraction of airborne particles in the Bangkok Metropolitan Area. *Journal of Health Science*. 54. 437-466 pp

Omaña, L. (2016). Optimización de la técnica de micro-extracción en fase sólida para el análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de agua. Trabajo especial de grado. Departamento de Geoquímica. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 3-101 pp.

Ortiz, R., Cram, S., y Sommer, I. (2009). Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en suelos de la llanura aluvial baja del estado de Tabasco, México. *Universidad y Ciencias* 28, 131-144 pp.

Parkswatch. (2002). Venezuela: Parque Nacional El Ávila. Recuperado 20 Abril 2017, a partir de http://www.parkswatch.org/parkprofiles/pdf/avnsp_spa.pdf .

Peltonen, K., y Kuljukka, T. (1995). Air sampling and análisis of polycyclic aromatic hydrocarbons. Review. *Journal of Chromatography*. 93-108 pp

Peña, A., Morales, J., Labastida, C., y Capella, S. (2003). Extracción en fase sólida como una alternativa para el procedimiento de limpieza en la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos por cromatografía de gases: aplicación a organismos marinos. *Revista internacional de contaminación ambiental* 19, 13-23 pp.

Pena, M. (2010). Desarrollo de nuevas metodologías de preparación de muestra para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en matrices medioambientales y alimentarias. Tesis Doctoral. Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Facultad de Química. Universidad De Santiago de Compostela. Santiago de Compostela. 7-349 pp.

Perra, G., Pozo, K., Guerranti, C., Lazzeri, D., Volpi, V., Corsolini, S., y Focard, S. Levels and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in superficial sediment from 15 Italian marine protected areas (MPA). *Marine Pollution Bulletin* 62, 874–877 pp.

Prado, R. (2004). Evaluación del efecto de la concentración de cloruro de sodio en el sistema cuaternario agua glicerol-1-butanol-cloruro de sodio sobre la distribución de equilibrio del

glicerol para determinar la factibilidad de un proceso alternativo de recuperación de glicerina en una planta de saponificación. Universidad de San Carlos de Guatemala. Guatemala. 4-19 pp.

Quattrocchi, A (1992). Introducción a la HPLC en aplicación y práctica. Editorial Artes Gráficas. Buenos Aires. 106-122 pp

Rhea, D., Gale, R., Orazio, C., Peterman, P., Harper, D., y Farag, A. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment, and snow, from lakes in Grand Teton National Park, Wyoming. Science for a changing world - CERC-91344, 3-12 pp.

Rodríguez, J., Urbani, F., Audemard, F., Stockhausen, H., Barboza, L., Rodríguez, S., Melo, L., Cano, V., Suárez, J., Castillo, A., y Fournier, F. (1997). El macizo del ávila, geología y procesos de agradación ocurridos en diciembre, 1999. FUNVISIS, Serie Técnica No. 1, 145 -157 pp.

Santa, J., Serrano, M., y Stashenko, E. (2002). Análisis comparativo de diferentes métodos de extracción de hidrocarburos presentes en aguas residuales industriales. Ciencia, Tecnología y Futuro, Vol. 2, 49-60 pp.

Santana, J., Valdés, M., Olivares, S., y Lima, L. (2012). Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos ligeros en aguas superficiales de los ríos Almendares y Luyanó en La Habana. Revista CENIC. Ciencias Químicas, vol. 43, 1-7pp.

Shi, Z., Tao, S., Pan, B., Liu, W., y Shen, W. (2007). Partitioning and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers in Tianjin, China. Environmental Pollution 146, 492-500 pp.

Shuqin, L., Yuanyuan, W., Caihong, W., Pengcheng, B., y Jinli, D. (2011). Polycyclic aromatic hydrocarbon formation under simulated coal sear pyrolysis conditions. Mining Science and Technology (China) 21, 605–610 pp.

Skoog, D., Holler, F., y Crouch, S. (2008). Principios del análisis instrumental (6ta. ed). Editorial Cengage Learning, Mexico. 1-805 pp.

Soclo, H., Garriguesàand, P., y Ewaldà, M. (2000). Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. *Marine Pollution Bulletin* Vol. 40, 387-396 pp.

Syakti, A., Hidayati, N., Hilmi, E., Piram, A., Y Doumenq, P. (2013). Source apportionment of sedimentary hydrocarbons in the SegaraAnakan Nature Reserve, Indonesia. *Marine Pollution Bulletin* 74, 141–148 pp.

Urbani F. Ostos, M. (1989). El Complejo el Ávila, Cordillera de la Costa, Venezuela. *Geos* 29, 205-217 pp.

Urbani F., y Contreras, O. (1997). Notas sobre las rocas metaígneas del río Tócome, Parque Nacional El Ávila, estado Miranda. *Geos* 32, 60-61 pp.

Urbani, F. (2000). Consideraciones geológicas de la catástrofe del estado Vargas de diciembre de 1999. *Memorias del XVI Seminario Venezolano de Geotecnia: calamidades geotécnicas urbanas con visión al siglo XXI, la experiencia para proyectos del futuro*, Sociedad Venezolana de Geotecnia, Caracas, Venezuela, 179-193 pp.

Urbani, F. (2002). Geología del área de la autopista y carretera vieja Caracas - La Guaira, Distrito Capital y Estado Vargas. *Guía de excursión. Geos* 35, 27-38 pp.

Urbani, F., Rodríguez., Barboza, S., Rodríguez, V., Cano, L., Melo, A., Castillo, J., Suárez, V., y Fournier,H. (2006). *Geología del estado Vargas, Venezuela*.

Villar, M. (2004). Determinación y distribución de hidrocarburos aromáticos policíclicos en el tratamiento de lodos EDARs. Trabajo de Ascenso. Departamento de Química Analítica. Universidad de Sevilla, España. 56-76 pp.

Vives, I., Grimalt, J., y Guitart, R. (2001). Los hidrocarburos aromáticos policíclicos y la salud humana. *Apuntes de ciencia y tecnología* 3, 45- 51 pp.

Wilcke, W., Krauss, M., Safronov, G., Fokin, A., Kaupenjohann, M. (2005). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils of the Moscow Region—Concentrations, Temporal Trends, and Small-Scale Distribution. *Journal of Environmental Quality* 34, 1581–1590 pp.

Xu, F., Shi, X., Zhang, Q., y Wang, W. (2016). Mechanism for the growth of polycyclic aromatic hydrocarbons from the reactions of naphthalene with cyclopentadienyl and indenyl. *Chemosphere* 162, 345-354 pp.

Yang, G. (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. *Environmental Pollution* 108, 163-171 pp.

Yunker, M., Macdonald, R., Goyettec, D., Paton, W., Fowler, B. R., Sullivan, D., Boyd, J. (2002). Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia. *The Science of the Total Environment* 225, 181-209 pp.

APÉNDICE A

PREPARACION Y CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE HIDROCARBUROS
 AROMÁTICOS POLICÍCLICOS A PARTIR DE LAS DILUCIONES SUCESIVAS
 REALIZADAS A PATRÓN ESTÁNDAR NIST “1647E” Y SUS AREAS DE RESPUESTA
 CORRESPONDIENTES

PUNTO 1 (a partir de ampolla)					
	masa de vial vacío (g)	masa vial + masa de patrón (g)	masa de patrón añadido (g)	vial + patrón + diclorometano (g)	masa de solución (g)
	3,20608	4,13258	0,92650	5,25749	2,05141
error asociado	0,00001	0,00001	1,73205E-05	0,00001	2,00E-05
concentración en punto 1					
HAP	µg	error asociado	(µg/g)	error asociado	
acenafteno	24,38548	0,463250224	11,88718004	0,225820429	
fluoreno	0,9265	0,015213475	0,451640579	0,007416108	
fenantreno	4,18778	0,092650033	2,041415417	0,045164078	
pireno	10,08032	0,185300096	4,913849499	0,090328175	
benzo a pireno	5,790625	0,092650063	2,822753618	0,045164097	
indeno	5,07722	0,092650049	2,474990372	0,045164088	
punto 1 (valores redondeados)					
HAP	µg	error asociado	(µg/g)	error asociado	
acenafteno	24,4	0,5	11,9	0,2	
fluoreno	0,93	0,02	0,452	0,007	
fenantreno	4,19	0,09	2,04	0,05	
pireno	10,1	0,2	4,91	0,09	
benzo a pireno	5,79	0,09	2,82	0,05	
indeno	5,08	0,09	2,48	0,05	

PUNTO 2

	masa de vial vacío (g)	masa vial + masa de patrón (g)	masa de patrón añadido (g)	vial + patrón + diclorometano (g)	masa de solución (g)
	3,19682	3,75348	0,55666	5,02895	1,83213
error asociado	0,00001	0,00001	1,73205E-05	0,00001	2,00E-05

concentración en punto 2

HAP	µg	error asociado	(µg/g)	error asociado
acenafteno	6,617117639	0,125705368	3,611707488	0,06861161
fluoreno	0,251410245	0,004128258	0,137222929	0,002253256
fenantreno	1,136374306	0,025141061	0,620247638	0,013722314
pireno	2,735343462	0,050282154	1,492985466	0,027444648
benzo a pireno	1,571314029	0,025141094	0,857643305	0,013722334
indeno	1,377728141	0,025141078	0,75198165	0,013722324

punto 2 (valores redondeados)

HAP	µg	error asociado	(µg/g)	error asociado
acenafteno	6,6	0,1	3,61	0,07
fluoreno	0,251	0,004	0,137	0,002
fenantreno	1,14	0,03	0,62	0,01
pireno	2,73	0,05	1,50	0,03
benzo a pireno	1,57	0,03	0,86	0,01
indeno	1,38	0,03	0,75	0,01

PUNTO 3

	masa de vial vacío (g)	masa vial + masa de patron (g)	masa de patron añadido (g)	vial + patron + diclorometano (g)	masa de solución (g)
	3,18655	4,18694	1,00039	5,51497	2,32842
error asociado	0,00001	0,00001	1,732E-05	0,00001	2,00E-05

concentración en punto 3

HAP	µg	error asociado	(µg/g)	error asociado
acenafteno	1,227859046	0,023325639	0,5273357	0,010017798
fluoreno	0,04665118	0,000766031	0,0200356	0,000328992
fenantreno	0,210863332	0,004665125	0,0905607	0,002003558
pireno	0,507564834	0,009330257	0,2179868	0,00400712
benzo a pireno	0,291569872	0,004665132	0,1252222	0,002003561
indeno	0,255648464	0,004665129	0,1097948	0,00200356

punto 3 (valores redondeados)

HAP	µg	error asociado	(µg/g)	error asociado
acenafteno	1,23	0,02	0,53	0,01
fluoreno	0,047	0,001	0,020	0,0003
fenantreno	0,211	0,005	0,091	0,002
pireno	0,508	0,009	0,218	0,004
benzo a pireno	0,292	0,005	0,125	0,002
indeno	0,256	0,005	0,110	0,002

PUNTO 4

	masa de vial vacío (g)	masa vial + masa de patrón (g)	masa de patrón añadido (g)	vial + patrón + diclorometano (g)	masa de solución (g)
	3,20657	3,73686	0,53029	5,04167	1,8351
error asociado	0,00001	0,00001	1,732E-05	0,00001	2,00E-05

concentración en punto 4

HAP	µg	error asociado	(µg/g)	error asociado
acenafteno	0,279640861	0,005312346	0,1523845	0,002894854
fluoreno	0,010624653	0,000174462	0,0057897	9,50692E-05
fenantreno	0,048023431	0,001062468	0,0261694	0,00057897
pireno	0,115596222	0,002124939	0,0629918	0,001157942
benzo a pireno	0,06640408	0,001062471	0,0361855	0,000578972
indeno	0,058223097	0,00106247	0,0317275	0,000578971

punto 4 (valores redondeados)

HAP	µg	error asociado	(µg/g)	error asociado
acenafteno	0,280	0,005	0,152	0,003
fluoreno	0,0106	0,0002	0,0058	0,0001
fenantreno	0,048	0,001	0,026	0,001
pireno	0,116	0,002	0,063	0,001
benzo a pireno	0,066	0,001	0,036	0,001
indeno	0,058	0,001	0,032	0,001

PUNTO 5

	masa de vial vacío (g)	masa vial + masa de patrón (g)	masa de patrón añadido (g)	vial + patrón + diclorometano (g)	masa de solución (g)
	3,21323	3,94226	0,72903	5,24505	2,03182
error asociado	0,00001	0,00001	1,732E-05	0,00001	2,00E-05

concentración en punto 5

HAP	µg	error asociado	(µg/g)	error asociado
acenafteno	0,1110929	0,002110437	0,0546765	0,001038693
fluoreno	0,0042209	6,93084E-05	0,0020774	3,41115E-05
fenantreno	0,0190783	0,000422087	0,0093897	0,000207738
pireno	0,0459229	0,000844175	0,0226019	0,000415477
benzo a pireno	0,0263803	0,000422088	0,0129836	0,000207739
indeno	0,0231303	0,000422088	0,011384	0,000207739

punto 5 (valores redondeados)

HAP	µg	error asociado	(µg/g)	error asociado
acenafteno	0,111	0,002	0,055	0,001
fluoreno	0,0042	0,0001	0,00208	0,00003
fenantreno	0,0191	0,0004	0,0094	0,0002
pireno	0,046	0,001	0,0226	0,0004
benzo a pireno	0,0264	0,0004	0,0130	0,0002
indeno	0,0231	0,0004	0,0114	0,0002

PUNTO 6

	masa de vial vacío (g)	masa vial + masa de patrón (g)	masa de patrón añadido (g)	vial + patrón + diclorometano (g)	masa de solución (g)
	3,19512	3,83177	0,63665	5,16877	1,97365
error asociado	0,00001	0,00001	1,732E-05	0,00001	2,00E-05

concentración en punto 6

HAP	µg	error asociado	(µg/g)	error asociado
acenafteno	0,0348098	0,000661285	0,0176373	0,000335057
fluoreno	0,0013226	2,17171E-05	0,0006701	1,10035E-05
fenantreno	0,005978	0,000132257	0,0030289	6,70112E-05
pireno	0,0143895	0,000264514	0,0072908	0,000134023
benzo a pireno	0,008266	0,000132257	0,0041882	6,70115E-05
indeno	0,0072476	0,000132257	0,0036722	6,70114E-05

punto 6 (valores redondeados)

HAP	µg	error asociado	(µg/g)	error asociado
acenafteno	0,0348	0,0007	0,0176	0,0003
fluoreno	0,00132	0,00002	0,00067	0,00001
fenantreno	0,0060	0,0001	0,0030	0,0001
pireno	0,0144	0,0003	0,0073	0,0001
benzo a pireno	0,0083	0,0001	0,0042	0,0001
indeno	0,0073	0,0001	0,0037	0,0001

APÉNDICE B

CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
POLICÍCLICOS DETECTADOS EN LAS QUEBRADAS QUINTERO, CHACAÍTO Y
SEBUCAN CON SUS AREAS DE RESPUESTA CORRESPONDIENTES

Áreas de los hidrocarburos aromáticos policíclicos detectados en la quebrada Quintero.

Quebrada quintero			
HAP	Área (E1)	Área (E2)	Área (E3)
Acenafteno	4247,107	8694,349	5355,657
fenantreno	31828,411	81939,639	29845,286
antraceno	7049,072	14141,442	16392,608
Pireno	17702,671	18113,878	28869,197
Indeno	39928	39864	-
Benzoapireno	15087,71	18830,412	-

Áreas de los hidrocarburos aromáticos policíclicos detectados en la quebrada Sebucán.

Quebrada Sebucán			
HAP	Área (E1)	Área (E2)	Área (E3)
Acenafteno	12617,541	14817,506	21738,439
Fluoreno	2874,13	32354,426	58937,774
Fenantreno	81981,04	41935,744	73806,267
Antraceno	10636,724	27589,646	50102,012
Pireno	13958,741	34389,873	95067,614

Áreas de los hidrocarburos aromáticos policíclicos detectados en la quebrada Chacaíto.

Quebrada Chacaíto			
HAP	Área (E1)	Área (E2)	Área (E3)
Fenantreno	45314,614	23984,611	68415,73
Antraceno	21678,367	13285,376	18241,151
Pireno	1309168,17	75000,771	80787,493
Indeno	28227,337	9338,685	35521,124

Concentraciones promedio de HAP (ppm) en 200 microlitros								
Quebrada Quintero			Quebrada Chacaíto			Quebrada Sebucán		
Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3
0,13	0,43	0,21	N.D	N.D	N.D	0,69	0,84	1,30
0,06	0,07	0,07	N.D	N.D	N.D	0,09	0,58	1,03
2,57	6,28	2,42	3,57	1,99	5,28	6,28	3,32	5,68
0,77	0,79	1,34	66,89	3,70	4,00	0,58	1,62	4,73
1,55	1,81	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
0,77	0,76	N.D	0,55	0,21	0,69	N.D	N.D	N.D
N.C	N.C	N.C	N.C	N.C	N.C	N.C	N.C	N.C

Concentraciones promedio de HAP (ppm) en 200 ml								
Quebrada Quintero			Quebrada Chacaíto			Quebrada Sebucán		
Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3
0,00013	0,00043	0,00021	N.D	N.D	N.D	0,00069	0,00084	0,00130
0,00006	0,00007	0,00007	N.D	N.D	N.D	0,00009	0,00058	0,00103
0,00257	0,00628	0,00242	3,56628	1,98604	5,27772	0,00628	0,00332	0,00568
0,00077	0,00079	0,00134	0,06689	0,00370	0,00400	0,00058	0,00162	0,00473
0,00155	0,00181	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
0,00077	0,00076	N.D	0,00055	0,00021	0,00069	N.D	N.D	N.D
N.C	N.C	N.C	N.C	N.C	N.C	N.C	N.C	N.C

Ecuaciones utilizadas para calcular la propagación de errores (Miller y Miller, 2002)

$$\sigma_y = \sqrt{(k_a \sigma_a)^2 + (k_b \sigma_b)^2 + (k_c \sigma_c)^2 + \dots}$$

$$\frac{\sigma_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_d}{d}\right)^2}$$

APÉNDICE C

DATOS DE AREAS OBTENIDOS DURANTE LA EJECUCIÓN DEL EXPERIMENTO
CONCERNIENTE AL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE LOS HIDROCARBUROS
AROMATICOS POLICICLICOS EN LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

**1. Áreas obtenidas al aplicar la extracción líquido-líquido a agua destilada con los HAP
sembrados al 20% de Acetonitrilo**

EXTRACTO 1							
HAP	tiempo de retención	área R1	área R2	área R3	área R4	área promedio	desviación estándar
naftaleno	1,4075	110,780	116,030	114,084	112,960	113,464	2,2
acenafteno	3,78725	87,000	89,320	79,896	133,216	97,358	24,2
pireno	10,62175	27,779	30,500	29,891	63,414 *	29,39	1,4
criseno	12,65375	60,290	57,268	54,356	24,166 *	57,304	3,0
antraceno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	-	-

*Valor descartado por ser un valor atípico según estadístico de prueba Grubbs.

EXTRACTO 2						
HAP	tiempo de retención	área R1	área R2	área R3	área promedio	desviación estándar
naftaleno	1,365	107,269	104,918	109,594	107,260	2,3
acenafteno	1272,505	52,433	54,923	55,274	54,210	1,5
pireno	9,586	25,258	5,500	6,708	12,489	11,1
criseno	13,540	16,000	8,200	6,489	10,230	5,1
antraceno	N.D	N.D	N.D	N.D	-	-

EXTRACTO 3

HAP	tiempo de retención	área R1	área R2	área R3	área promedio	desviación estándar
naftaleno	1,361	67,473	60,722	68,825	65,673	4,3
acenafteno	3,743	38,883	38,453	40,365	39,234	1,0
pireno	9,429	12,659	1,900	1,796	5,452	6,2
criseno	13,582	7,768	8,800	8,288	8,285	0,5
antraceno	N.D	N.D	N.D	N.D	-	-

EXTRACTO 4

HAP	tiempo de retención	área R1	área R2	área R3	área promedio	desviación estándar
naftaleno	1,384	66,902	69,256	59,465	65	5
acenafteno	3,7413333	41,5082	41,88	41,836	41,7	0,2
pireno	9,432	4,173	4,437	4,243	4,2	0,1
criseno	13,318667	9,78	8,633	8,594	9,0	0,7
antraceno	N.D	N.D	N.D	N.D	-	-

2. Áreas obtenidas al aplicar la extracción líquido-líquido a agua destilada con los HAP sembrados al 20% de Acetonitrilo y añadiendo con 25g/L de Cloruro de Sodio

EXTRACTO 1

HAP	tiempo de retención	área R1	área R2	área R3	área promedio	desviación estándar
naftaleno	1,300	solapado	solapado	solapado	solapado	-
acenafteno	3,698	84,318	82,691	88,092	85,034	2,8
pireno	6,865	20,196	21,681	21,334	21,070	0,8
criseno	9,827	14,355	13,346	11,848	13,183	1,3
antraceno	13,523	38,767	36,638	36,002	37,135667	1,4

EXTRACTO 2

HAP	tiempo de retención	área R1	área R2	área R3	área promedio	desviación estándar
naftaleno	1,300	solapado	solapado	solapado	solapado	-
acenafteno	3,790	65,534	64,996	68,054	66,195	1,6
pireno	6,804	11,093	12,524	9,500	11,039	1,5
criseno	9,713	4,789	4,500	4,400	4,563	0,2
antraceno	13,376	38,2	38,6	38,3	38,366667	0,2081666

EXTRACTO 3

HAP	tiempo de retención	área R1	área R2	área R3	área promedio	desviación estándar
naftaleno	1,3	solapado	solapado	solapado	solapado	-
acenafteno	3,672	58,969	58,484	58,327	58,593	0,3
pireno	6,755	28,200	22,600	14,449	21,750	6,9
criseno	9,607	7,500	7,900	7,924	7,775	0,2
antraceno	13,149	23,400	25,300	30,401	26,367	3,6204098

EXTRACTO 4

HAP	tiempo de retención	área R1	área R2	área R3	área promedio	desviación estándar
naftaleno	1,3596667	83,259	80,635	81,275	81,723	1,4
acenafteno	3,666	67,221	66,139	31,482	54,947	21,7
pireno	5,710	8,148	10,919	12,310	10,459	8,4
criseno	9,530	6,357	7,834	5,907	6,699	10,0
antraceno	13,022	25,700	25,800	22,821	24,773	1,691798

3. Áreas obtenidas al aplicar la extracción líquido-líquido a agua destilada únicamente con los HAP sembrados

EXTRACTO 1						
HAP	tiempo de retención	área R1	área R2	área R3	área promedio	desviación estándar
naftaleno	1,3983333	81,42	71,157	27,592	60,056	28,6
acenafteno	3,767	54,287	51,878	25,52	43,895	16,0
pireno	7,079	17,53	20,276	10,9	16,235	4,8
criseno	10,159	10,6	12,324	5,5	9,475	3,5
antraceno	14,111	33,9	39,679	12	28,526	14,6

EXTRACTO 2						
HAP	tiempo de retención	área R1	área R2	área R3	área promedio	desviación estándar
naftaleno	1,382	57,314	59,875	58,003	58,397	1,3
acenafteno	3,731	43,544	40,961	43,189	42,565	1,4
pireno	6,965	21,283	20,014	20,336	20,544	0,7
criseno	9,963	14,673	10,633	11,329	12,212	2,2
antraceno	13,767	31,528	37,86	36,602	35,33	3,4

EXTRACTO 3						
HAP	tiempo de retención	área R1	área R2	área R3	área promedio	desviación estándar
naftaleno	1,382	50,69	53,29	48,749	50,910	2,3
acenafteno	3,717	45,075	45,858	44,08	45,004	0,9
pireno	6,908	19,6	19,496	18,4	19,165	0,7
criseno	9,865	11,708	10,901	10,9	11,170	0,5
antraceno	13,599	34,095	31,133	33,2	32,809	1,5

EXTRACTO 4						
HAP	tiempo de retención	área R1	área R2	área R3	área promedio	desviación estándar
naftaleno	1,3956667	48,937	47,164	47,089	47,730	1,0
acenafteno	3,706	38,877	37,591	38,403	38,290	0,7
pireno	6,866	20,599	20,225	20,432	20,419	0,2
criseno	9,787	33,808	33,2	33,704	33,571	0,3
antraceno	13,458	46,699	47,629	47,146	47,158	0,5

Áreas obtenidas del patrón estándar de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en Acetonitrilo utilizado como referencia para calcular el porcentaje de extracción

tiempo de retención	área R1	área R2	área R3	área R4	área promedio	Desviación estándar
1,33425	110,7	99,9	87,7	79,9	94	13
3,69425	66,6	68,5	67,3	67,3	67,4	0,8
6,848	49,5	41,9	39,6	38,4	42	5
9,77725	25,7	24,2	21,1	21,1	23	2
13,427	ND	64,3	60,8	61,1	62	1,9

áreas promedio de las extracciones de HAP en 20% ACN					
compuesto	Naftaleno	Acenafteno	Pireno	Criseno	Antraceno
área E1	113,464	97,358	29,390	57,305 *	N.D
área E2	107,260	54,210	12,489	10,230	N.D
área E3	65,673	39,234	5,452	8,285	N.D
área E4	65,208	41,741	4,284	9,002	N.D
área promedio	87,901	58,136	12,904	9,172	N.D
desv.E	26,1	27,0	11,6	1,0	N.D

áreas promedio de las extracciones de HAP con NaCl					
compuesto	Naftaleno	Acenafteno	Antraceno	Pireno	Criseno
área E1	solapado	85,034	21,070	13,183	37,136
área E2	solapado	66,195	11,039	4,563	38,367
área E3	solapado	58,593	21,750	7,775	26,367
área E4	81,723	54,947	10,459	6,699	24,774
área promedio	81,723	66,192	16,080	8,055	31,661
desv.E		13,4	6,2	3,7	7,1

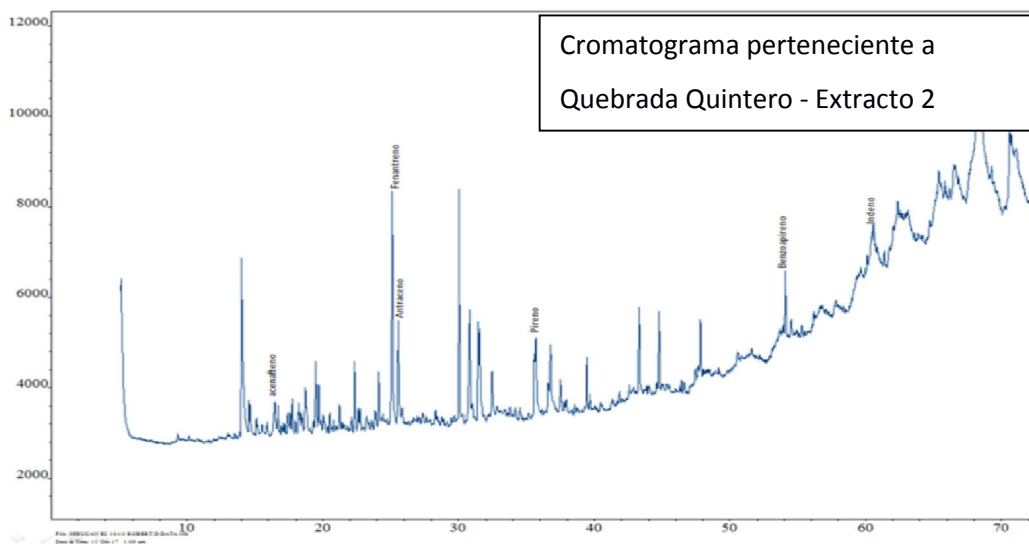
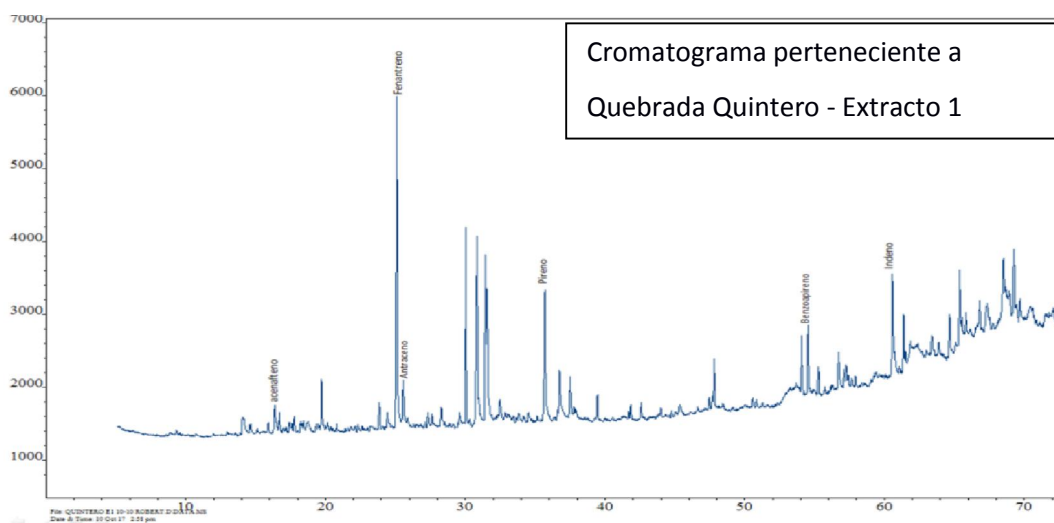
áreas promedio de las extracciones de HAP en agua					
compuesto	Naftaleno	Acenafteno	Antraceno	Pireno	Criseno
área E1	60,056	43,895	16,235	9,475	28,526
área E2	58,397	42,565	20,544	12,212	35,330
área E3	50,910	45,004	19,165	11,170	32,809
área E4	47,730	38,290	20,419	33,570 *	47,158
área promedio	54,273	42,439	19,091	10,952	35,956
desv.E	5,9	2,9	2,0	1,381	8,0

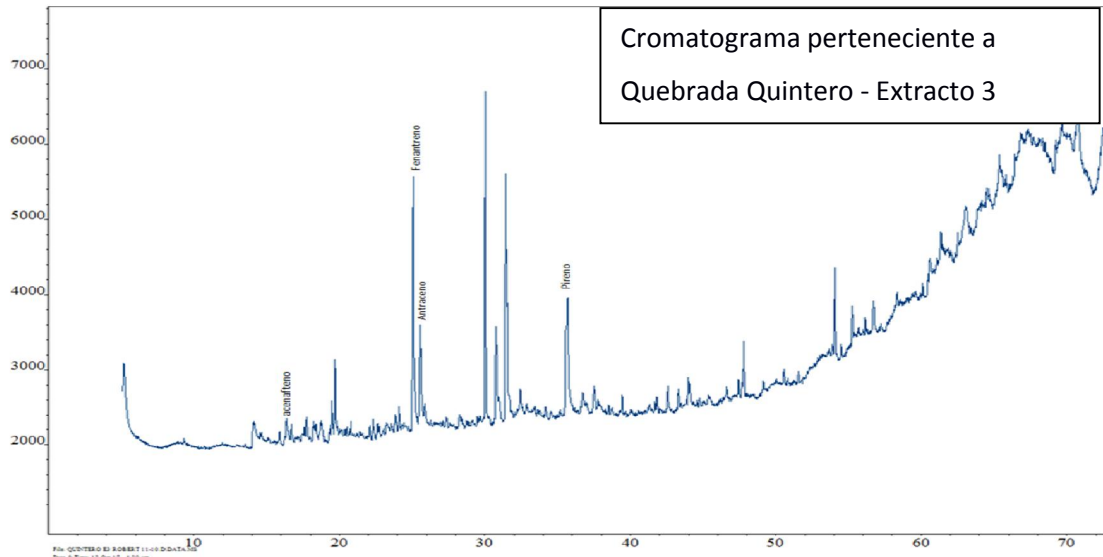
Porcentaje de extracción obtenido en cada variación de la extracción líquido-líquido					
Compuesto	tiempo de retención Promedio	área promedio de patrones estándar de HAP en ACN	porcentaje de extracción (20% ACN)	porcentaje de extracción (20% ACN + NaCl)	porcentaje de extracción (HAP en agua)
Naftaleno	1,334	94,550	92,968	86,434	57,402
Acenafteno	3,694	67,425	86,223	98,172	62,942
Antraceno	6,848	42,350	N.D	37,968	45,079
Pireno	9,777	23,025	56,043	34,984	47,427
Criseno	13,427	62,067	14,778	51,011	57,931

APÉNDICE D

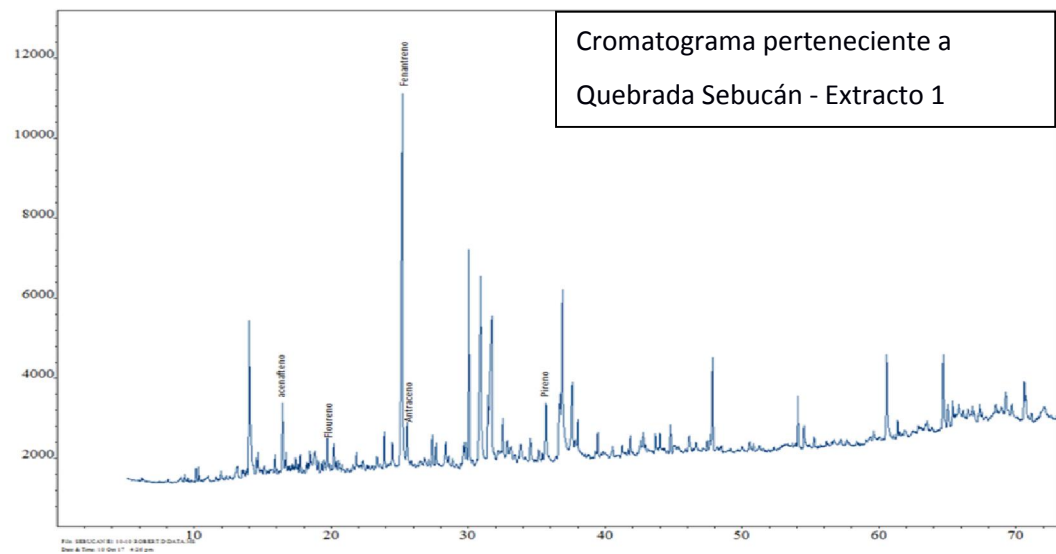
CROMATOGRAMAS OBTENIDOS EN LA MUESTRAS DE AGUA SUPERFICIAL DE QUEBRADA QUINTERO, SEBUCAN Y CHACAITO

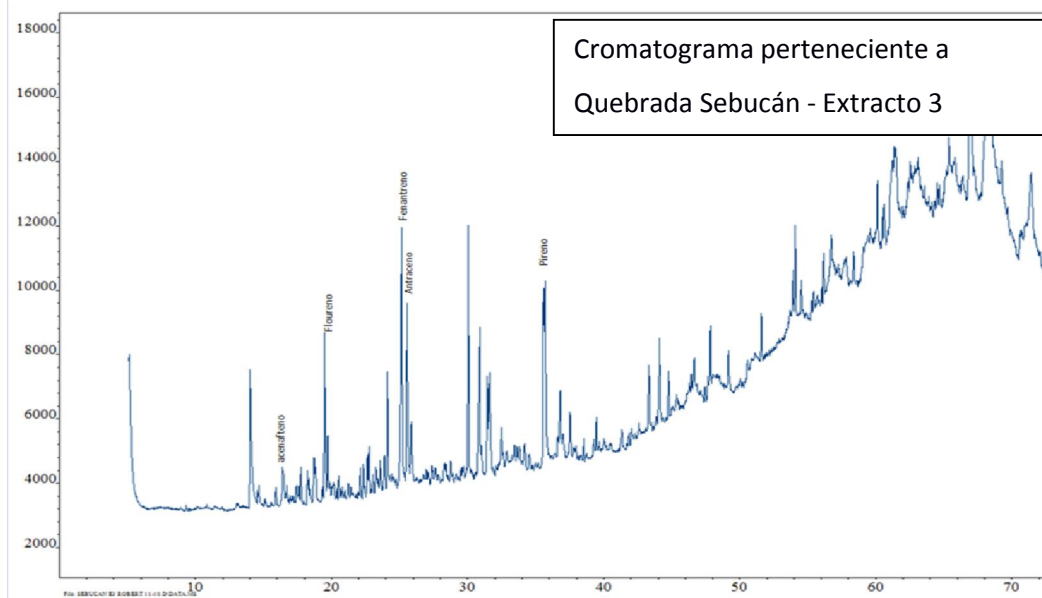
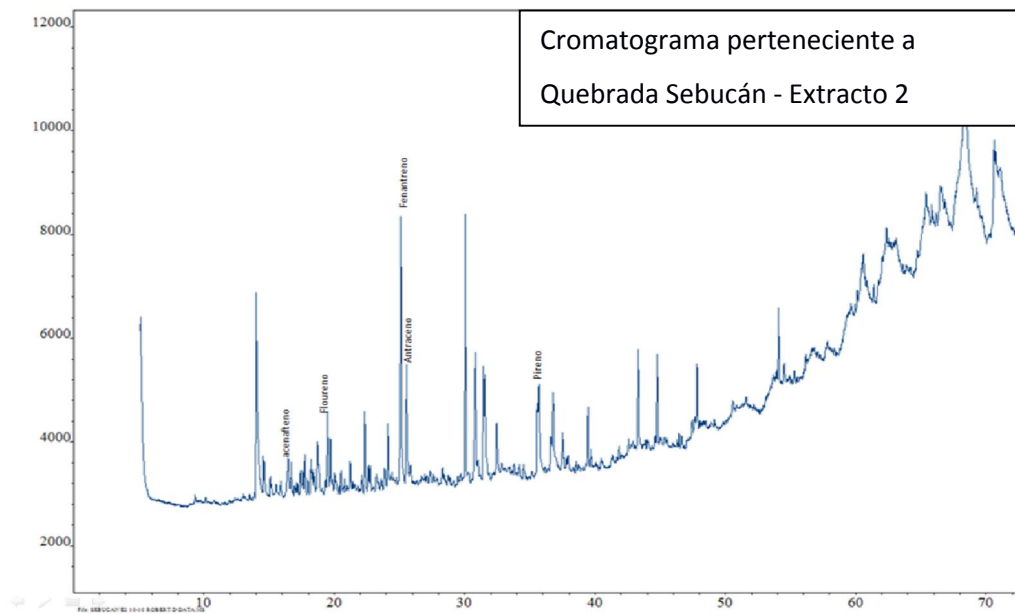
1. Quebrada Quintero





2. Quebrada Sebucán





3. Quebrada Chacaíto

