

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



ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE CARBONO, NITRÓGENO, Y  
AZUFRE EN LOS SÓLIDOS SUSPENDIDOS DE LA CUENCA DEL RÍO TUY,  
VENEZUELA

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la ilustre Universidad  
Central de Venezuela por la **Br.  
Yelismar Arleidy Chacón Gómez**  
como requisito para aprobar la  
asignatura Proyecto Geoquímico II y  
optar al título de Licenciada en  
Geoquímica.

**Caracas, julio de 2013**

## ACTA

Aprobado en nombre de la Universidad Central de Venezuela por los miembros del Jurado Examinador.

---

Prof. Carlos Barrios

Tutor

---

Prof. Williams Meléndez

Tutor

---

Prof. Santiago Marrero

Jurado

---

Prof. Ramón Montero

Jurado

**A mis padres y mis queridos  
abuelos por apoyarme y  
brindarme su comprensión y  
amor durante toda mi vida.**

## AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios, por guiarme y brindarme fortaleza en este camino que decidí recorrer y por regalarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y felicidad.

A la gran Universidad Central de Venezuela por permitirme obtener los conocimientos necesarios para ser Licenciada en Geoquímica y formarme como persona integral.

Gracias a mis padres y mis abuelos por los valores que me han inculcado, por darme la oportunidad de tener una excelente educación a lo largo de mi vida, por su amor, comprensión y apoyo fundamental durante esta etapa.

A mis tías Carla, Carolina, Yocelin y mis primas Tenessi y Karle por su paciencia y amor incondicional.

A mis queridos amigos Jaime, Nayher y Adriana por motivarme a salir adelante en los momentos de desesperación y por apoyarme cuando más lo necesitaba durante toda mi carrera. A mis queridos amigos Ninoska, Jesus, Raúl, Ariana Y María por formar parte fundamental de esta meta, por su tiempo, los conocimientos transmitidos, su amistad y por haber hecho mi etapa universitaria un trayecto de vivencias inolvidables.

A mi grupo de campo Mariana, Joysse, Rossina, Lisandro, Dubraska, Jesus, Ninoska y Raúl por regalarme sus ocurrencias y apoyo durante la carrera.

A mis tutores los profesores Williams Meléndez y Carlos Barrios, por ser una guía hacia el camino de la excelencia y la humildad.

A los profesores Santiago Marrero y Salvador Lo Mónaco, por su confianza, apoyo, dedicación, tiempo brindado y por ser símbolos de autoridad y respeto.

Al profesor Ruthman Hurtado, por su valiosa colaboración en esta investigación y por sus consejos durante la realización del trabajo.

A todos aquellos que de una u otra manera formaron parte importante de esta meta y que se cruzaron en mi camino para brindarme alguna enseñanza. A todos muchas gracias.

## RESUMEN

En el presente trabajo fue llevado a cabo la determinación de carbono total (Ct), carbono orgánico (Corg), carbono inorgánico (Ci), nitrógeno total (Nt) y azufre total (St) en los sólidos suspendidos (SS) en la cuenca del Río Tuy. Por ello, fueron establecidos 26 puntos de muestreo en los cuales se recolectaron un total de 40 muestras, durante tres campañas divididas de la siguiente forma: en primer lugar la campaña realizada por Navarro (2010), quien tomo 26 muestras identificadas como "A"; posteriormente la campaña del Laboratorio Nacional de Hidráulica (LNH, 2010) el cual recolecto 9 muestras identificadas como "B" y Chacón (2013) con 5 muestras identificadas como "C".

El Ct y St fueron determinados mediante un analizador marca LECO modelo C-144 y SC-432, respectivamente, a través del método de combustión seca. El Corg fue obtenido mediante el método de Walkley- Black (1934), fundamentado en la oxidación del Corg con dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) en presencia de ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) y el Ci fue obtenido por diferencia entre Ct y Corg. El Nt se determinó a través de la técnica de digestión ácida Kjeldahl.

Los resultados indicaron que las concentraciones de Ct, Corg, Ci, Nt y St en los SS oscilaron entre 1,47-4,65%; 0,63-2,93%; 0,69-2,13%; 0,09-0,44% y 0,03-0,49%, respectivamente. De manera general, las zonas que presentaron los valores más elevados de los elementos estudiados corresponden a Qda. Ocumarito, Qda. Guayas y Qda. Cúa que son áreas ampliamente intervenidas por las actividades domésticas e industriales.

Las relaciones C/N obtenidas mostraron una variación dentro del intervalo comprendido entre 3,01 y 11,63 con un promedio de 6,18, infiriendo que la materia orgánica posee un origen natural en las micrófitas según la clasificación convencional; sin embargo, se puede mencionar que la materia orgánica en la zona de estudio está siendo

influenciada por factores antrópicos y puede tener un origen principalmente mixto natural (micrófitas y fitoplancton) y antrópico (presencia de aguas residuales urbanas), similar a lo reflejado por Dinelli *et al.* (2005).

Finalmente, no fue encontrada una correlación entre el Corg determinado en esta investigación y los metales pesados obtenidos por Navarro (2011), por lo que pareciera que no existe un control de la materia orgánica sobre la distribución de los metales pesados en la cuenca del Río Tuy. Sin embargo, puede existir la posibilidad de que esté solapada la asociación de metales con varias fases (oxihidróxidos cristalinos, materia orgánica, arcillas, carbonatos y oxihidróxidos amorfos); por lo tanto, no se descarta la posibilidad de que en algunos casos exista un control de la materia orgánica sobre la distribución de metales en los SS de la cuenca del Río Tuy.

**Palabras Claves:** *sólidos suspendidos; carbono; nitrógeno; azufre; Río Tuy.*

## ÍNDICE

	Pág.
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2. MARCO TEÓRICO</b> .....	4
2.1. SISTEMAS FLUVIALES Y CARGA QUÍMICA DE LOS RÍOS .....	4
2.2. TRANSPORTE DE SEDIMENTOS EN SUSPENSIÓN.....	5
2.3. Acumulación y transporte de carbono.....	6
2.3.1. Ciclo biogeoquímico del carbono.....	7
2.3.2. Transformaciones microbianas del Carbono .....	8
2.4. Acumulación y transporte de nitrógeno.....	9
2.4.1. Ciclo biogeoquímico del nitrógeno .....	9
2.4.2. Transformaciones microbianas del nitrógeno .....	10
2.5. Acumulación y transporte de azufre.....	11
2.6.1. Ciclo biogeoquímico del azufre.....	12
2.6.2. Transformaciones microbianas del azufre .....	13
2.6. CONTENIDO DE C, N, y S EN LOS RÍOS .....	14
2.7.1. Relación de C/N.....	15
<b>3. ANTECEDENTES</b> .....	16
<b>4. ZONA DE ESTUDIO</b> .....	23
<b>5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	26
5.1. ETAPA DE CAMPO .....	26
5.2. ETAPA DE LABORATORIO.....	30
5.2.1. Análisis de carbono total (Ct).....	30
5.2.2. Análisis de carbono orgánico (Corg).....	31
5.2.3. Análisis de carbono inorgánico (Ci).....	32

5.2.4. Análisis de nitrógeno total (Nt) .....	32
5.2.5. Análisis de azufre total (St) .....	35
5.3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS .....	36
<b>6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>37</b>
<b>7. CONCLUSIONES .....</b>	<b>71</b>
<b>8. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>73</b>
<b>9. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>74</b>

## ÍNDICE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Transporte de compuestos químicos por los ríos.....	5
<b>Figura 2.</b> Ciclo del carbono.....	8
<b>Figura 3.</b> Ciclo del nitrógeno.....	10
<b>Figura 4.</b> Ciclo del azufre.....	13
<b>Figura 5.</b> Cuenca del Río Tuy.....	25
<b>Figura 6.</b> Esquema para la determinación de Ct. ....	30
<b>Figura 7.</b> Esquema para el análisis de Corg.....	31
<b>Figura 8.</b> Esquema de digestión de las muestras para el análisis de Nt. ....	33
<b>Figura 9.</b> Esquema de destilación realizado para el análisis de Nt.....	34
<b>Figura 10.</b> Esquema realizado para el análisis de St.....	36
<b>Figura 11.</b> Gráfico de cajas y bigotes para Ct.....	39
<b>Figura 12.</b> Distribución de Ct en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes.....	40
<b>Figura 13.</b> Mapa de la distribución espacial de Ct en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes.....	41
<b>Figura 14.</b> Gráfico de cajas y bigotes para Corg. ....	42
<b>Figura 15.</b> Mapa de la distribución espacial de Corg en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes.....	46
<b>Figura 16.</b> Distribución de Corg en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes.....	47
<b>Figura 17.</b> Gráfico de correlación Ct con respecto a Corg.....	48
<b>Figura 18.</b> Gráfico de cajas y bigotes para Ci.....	50
<b>Figura 19.</b> Distribución de Ci en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes. ....	51
<b>Figura 20.</b> Mapa de la distribución espacial de Ci en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes.....	52
<b>Figura 21.</b> Gráfico de cajas y bigotes para Nt.....	53
<b>Figura 22.</b> Distribución de Nt en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes.....	55

<b>Figura 23.</b> Mapa de la distribución espacial de Nt en la cuenca del Río Tuy y sus principales afluentes.....	57
<b>Figura 24.</b> Gráfico de correlación de Corg con respecto a Nt.....	61
<b>Figura 25.</b> Correlación entre C/N con respecto al Corg.....	61
<b>Figura 26.</b> Gráfico de cajas y bigotes para St.....	63
<b>Figura 27.</b> Distribución de St en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes. ....	64
<b>Figura 28.</b> Gráfico de correlación de Corg con respecto a St.....	65
<b>Figura 29.</b> Mapa de la distribución espacial de St en la cuenca del Río Tuy y sus principales afluentes.....	67

## ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Flujos anuales de C y N en un río .....	14
<b>Tabla 2.</b> Concentración de azufre en el ambiente.....	15
<b>Tabla 3.</b> Relación C/N con la materia orgánica.....	15
<b>Tabla 4.</b> Características generales de las subunidades de la cuenca del Río Tuy .....	24
<b>Tabla 5.</b> Afluentes importantes de la cuenca del Río Tuy y su distancia con respecto al Pico Codazzi. Período de muestreo 2010 .....	27
<b>Tabla 6.</b> Puntos de muestreo en el Río Tuy y su distancia con respecto al Pico Codazzi. Período de muestreo 2010.....	27
<b>Tabla 7.</b> Campañas de muestreo realizadas para la recolección de las muestras. ....	29
<b>Tabla 8.</b> Concentración de Corg para los períodos de muestreo “A” y “C” .....	49
<b>Tabla 9.</b> Concentración de Nt para los períodos de muestreo “A” y “C” .....	56
<b>Tabla 10.</b> Relaciones C/N obtenidas para los análisis realizados sobre los SS de la cuenca del Río Tuy y sus afluentes. Campañas de muestreo “A” y “B”. .....	58
<b>Tabla 11.</b> Relaciones C/N obtenidas para los períodos de muestreo “A” y “C” .....	62
<b>Tabla 12.</b> Concentración de St obtenida para los períodos de muestreo “A” y “C” .....	66
<b>Tabla 13.</b> Matriz de Correlación de Pearson para el Corg y la concentración de metales pesados determinadas por Navarro, para las muestras extraídas con HCl y con HNO <sub>3</sub> (2011).....	70

## 1. INTRODUCCIÓN

Los ríos son sistemas de transferencia que reciben y transportan sedimentos hasta las grandes cuencas lacustres y marinas, tienen una gran importancia por conectar las cuencas terrestres con la atmósfera y con el mar. De esta forma además de agua transportan iones, sedimentos y materia orgánica. Las complejas reacciones químicas y bioquímicas producidas en los cauces fluviales, son responsables en parte de las características químicas del agua retenida en los grandes reservorios, como lagos y océanos (Arche, 2010). Los ríos ofrecen numerosos beneficios que son aprovechados por el hombre en diversos ámbitos como industriales, ganaderos, agrícolas, domésticos y recreacionales.

Dentro de los sistemas fluviales, las corrientes juegan un papel importante ya que no solo tienen la capacidad de erosionar sus cauces, sino que también pueden transportar enormes cantidades de sedimentos generados durante los procesos de meteorización. Así mismo, las corrientes transportan los sedimentos de tres maneras: 1) en solución (carga disuelta); 2) en suspensión (carga suspendida o sólidos suspendidos) y 3) a lo largo del fondo del cauce (carga de fondo) (Tarbuck y Lutgens, 2008).

Los sólidos suspendidos (SS) son aquellas partículas finas que son transportadas en suspensión a lo largo de un cuerpo de agua, caracterizados por presentar una mayor área superficial en comparación con los sedimentos de fondo (Bilotta y Brazier, 2008). Están presentes en aguas naturales, donde los principales constituyentes de esta fracción son minerales de arcilla, oxi-hidróxidos de Fe-Mn y Al, así como también materia orgánica incluyendo organismos, residuos orgánicos y humus (Stumm y Morgan, 1996). Las características antes mencionadas hacen que los SS sean potentes adsorbentes de materia orgánica, la que a su vez está asociada a elementos como nitrógeno (N), carbono (C), azufre (S) y metales, lo que facilita el transporte de los mismos a través del cauce de un río. Los sólidos suspendidos tienen una gran influencia en la distribución de los elementos traza en los cuerpos de agua, debido a

los procesos de sorción, intercambio iónico, reacciones de óxido reducción, quelatación y coprecipitación que ocurren entre el material sólido y las especies que se encuentran en solución (Eicholtz y Galli, 1967, Jenne, 1968 y Hem, 1977 en Guillen, 1982).

Todas las corrientes transportan sólidos suspendidos bajo condiciones naturales. Sin embargo, las actividades antrópicas pueden generar un incremento en el contenido de SS en los cuerpos de agua, causando alteraciones en las propiedades físicas, químicas y biológicas de los ríos (Bilotta y Brazier, 2008).

En Venezuela, se encuentran importantes recursos hídricos que presentan diferentes grados de alteración, de los cuales se pueden nombrar los ríos: Orinoco, Caroní, Caura, Apure, Mitare, Tocuyo, Turbio, Yaracuy, Unare, Neverí, Manzanares y Tuy (Zinck, 1982; Ramírez y Andara, 1993; FUNDAMBIENTE, 2006). La cuenca del Río Tuy presenta singular importancia, ya que representa la cuenca hidrográfica de mayor área superficial del estado Miranda, convirtiéndose en una de las principales fuentes de abastecimiento de agua para la región capital. Sin embargo, el crecimiento poblacional a lo largo de dicha cuenca hace que sea receptora de innumerables desechos derivados de las actividades antrópicas, generando la alteración de este sistema natural.

Estudios realizados durante los años 80 por investigadores como Yanes (1980), Lugo (1982), Meléndez (1987) y Mogollón *et al.* (1989), han establecido que la cuenca del Río Tuy presenta un alto grado de contaminación; por su parte, trabajos más recientes como los desarrollados por Henríquez (2011) y Navarro (2011), exponen que durante los últimos 20 años se ha generado un aumento en el grado de contaminación, ocasionado por las descargas de los efluentes industriales, domésticos y agropecuarios. Así mismo, Nasser (2012) expone que el incremento de la actividad humana ha elevado el contenido de carbono orgánico, nitrógeno, azufre y fósforo a lo largo de la cuenca del Río Tuy.

La mayoría de los trabajos realizados en la cuenca del Río Tuy se han enfocado en la determinación de especies metálicas en los sólidos suspendidos (Navarro, 2011) con la

finalidad de establecer posibles fuentes de contaminación. Sin embargo, son escasos los trabajos orientados en el estudio de los elementos constituyentes de la materia orgánica como C, N, P y S que pueden ser transportados en los SS, los cuales por tener baja densidad y por estar constituidos de partículas muy finas, presentan una gran área superficial y pudieran interactuar de manera efectiva con la materia orgánica. Esto, sumado a la capacidad atribuida a la materia orgánica para acumular especies metálicas, ha generado interés en realizar un estudio relacionado con la distribución y cuantificación de C, N, y S en los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy, con la finalidad de establecer las posibles fuentes y el comportamiento de la materia orgánica presente en un sistema fluvial contaminado, tal como lo es el Río Tuy.

En tal sentido, este trabajo plantea los siguientes objetivos:

Objetivo general: Estudiar la distribución espacial de C, N, y S en los sólidos suspendidos en la cuenca del Río Tuy.

Objetivos Específicos:

- ✓ Determinar la concentración de carbono (total, inorgánico y orgánico), nitrógeno, y azufre total en los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy.
- ✓ Identificar las posibles fuentes naturales y/o antrópicas de estos elementos en los sólidos suspendidos del Río Tuy.
- ✓ Establecer la posible relación entre la concentración de C, N, y S, y la concentración de metales pesados determinados por Navarro (2011) en los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy.

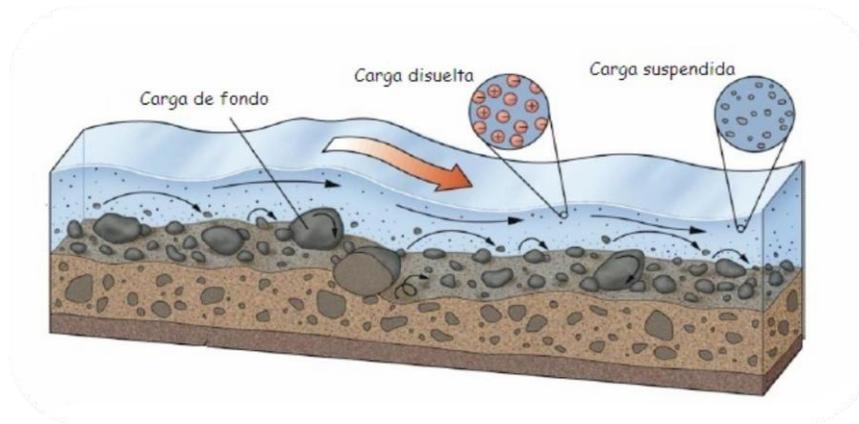
## **2. MARCO TEÓRICO**

En esta sección son presentados algunos aspectos teóricos relevantes publicados por distintos autores, relacionados con la investigación planteada y que además pueden servir de apoyo para la interpretación de los resultados obtenidos.

### **2.1. SISTEMAS FLUVIALES Y CARGA QUÍMICA DE LOS RÍOS**

Un sistema fluvial es por definición, el sistema de canales conectados en un sistema de drenaje (cuenca). Los ambientes fluviales constituyen uno de los medios sedimentarios continentales de mayor importancia por su amplia distribución geográfica en el presente y a través del tiempo geológico (Méndez, 2006). Un río puede ser definido como un curso de agua superficial con circulación permanente, el cual se desplaza a través de un canal y puede desembocar en el mar, en un lago o en otro río, no necesariamente de mayor envergadura (Nichols, 2009).

En los ríos ocurren reacciones biogeoquímicas importantes que transforman los elementos químicos durante su transporte corriente abajo. El transporte de compuestos químicos por los ríos suele ser dividido en dos fracciones: la transportada en forma de iones disueltos y la transportada en forma de partículas. La carga disuelta es derivada en su mayor parte de las precipitaciones y de los procesos de lixiviación del suelo. La carga particulada es derivada principalmente de los procesos de meteorización mecánica y corresponde a la erosión y transporte de sedimentos procedentes de la superficie del suelo. La carga particulada comprende materiales que varían en tamaño desde arcillas hasta cantos rodados y es dividida de dos formas: materiales en suspensión en el agua (carga en suspensión) y materiales en el fondo del cauce (carga de fondo) (Schlesinger, 2000). En la figura 1 son mostradas las distintas formas de carga de sedimentos por un río.



**Figura 1.** Transporte de compuestos químicos por los ríos. (Merck, 2012).

El transporte de sedimentos en suspensión por los ríos está afectado por numerosos factores, algunos de ellos son la altitud, el relieve topográfico y la esorrentía de la cuenca hidrográfica (Schlesinger, 2000).

## 2.2. TRANSPORTE DE SEDIMENTOS EN SUSPENSIÓN

Kunkel (2002) define los sedimentos en suspensión (sólidos suspendidos) como partículas sólidas transportadas en un medio líquido o que son depositadas tras el transporte por corrientes de agua, viento, glaciares y por gravedad. En los ríos la concentración de los SS depende de numerosos factores como la velocidad del flujo del agua, la turbidez, la erosión del suelo y las actividades antrópicas; mientras que en los lagos, la concentración depende de las plantas y animales en descomposición, así como por la acción de turbidez causada por los organismos en el fondo y la acción del viento y del oleaje (Kunkel, 2002).

Los sedimentos en suspensión juegan un papel clave en la configuración de las características de un cuerpo de agua, ya que además de transportar las sustancias tóxicas sorbidas, bloquean el paso de la luz solar y como consecuencia ésta no alcanza a la vegetación que se encuentra sumergida, lo que a su vez disminuye los procesos de fotosíntesis, esto último genera una disminución en la concentración del oxígeno

disuelto en el agua, creando un ambiente reductor que provoca en casos extremos la muerte de la vegetación. En este mismo sentido, los sólidos en suspensión absorben el calor de la luz solar, generando un aumento en la temperatura del cuerpo de agua, disminuyendo aun más el nivel de oxígeno disuelto (Kunkel, 2002).

### **2.3. ACUMULACIÓN Y TRANSPORTE DE CARBONO**

Schlesinger (2000) señala que en los ríos de pequeño caudal, el balance de carbono está dominado por materiales alóctonos; es decir, carbono orgánico que llega al río procedente de los ecosistemas terrestres adyacentes. En otros casos, la mayor parte de los aportes alóctonos corresponden a compuestos orgánicos disueltos que llegan con el drenaje de suelos adyacentes. Entre los compuestos que constituyen el carbono orgánico disuelto (COD) están incluidos los carbohidratos solubles, los aminoácidos, que tienen su origen en la lixiviación de hojas y raíces en descomposición y ácidos húmicos y fúlvicos originados en la materia orgánica del suelo. El movimiento de carbono orgánico disuelto hacia el agua de los ríos, está fuertemente controlado por interacciones con minerales de arcilla. Cuando el suelo carece de minerales de arcilla, los compuestos orgánicos son transportados libremente hasta las aguas de los ríos, produciendo los denominados ríos negros (Schlesinger, 2000).

Los aportes alóctonos del carbono orgánico se dividen en formas disueltas (42%) y formas particuladas (57%) y la producción primaria neta del fitoplancton y de los musgos representan únicamente un 0,2% del carbono orgánico disponible en los ríos. En las corrientes de pequeño caudal, las concentraciones de COD y carbono orgánico particulado (COP) aumentan con el caudal, ya que una mayor proporción del agua es derivada de la escorrentía superficial que transporta materiales orgánicos hasta el cauce del río. En los grandes ríos a menudo una fracción significativa del carbono orgánico es derivado de las llanuras de inundación (Schlesinger, 2000).

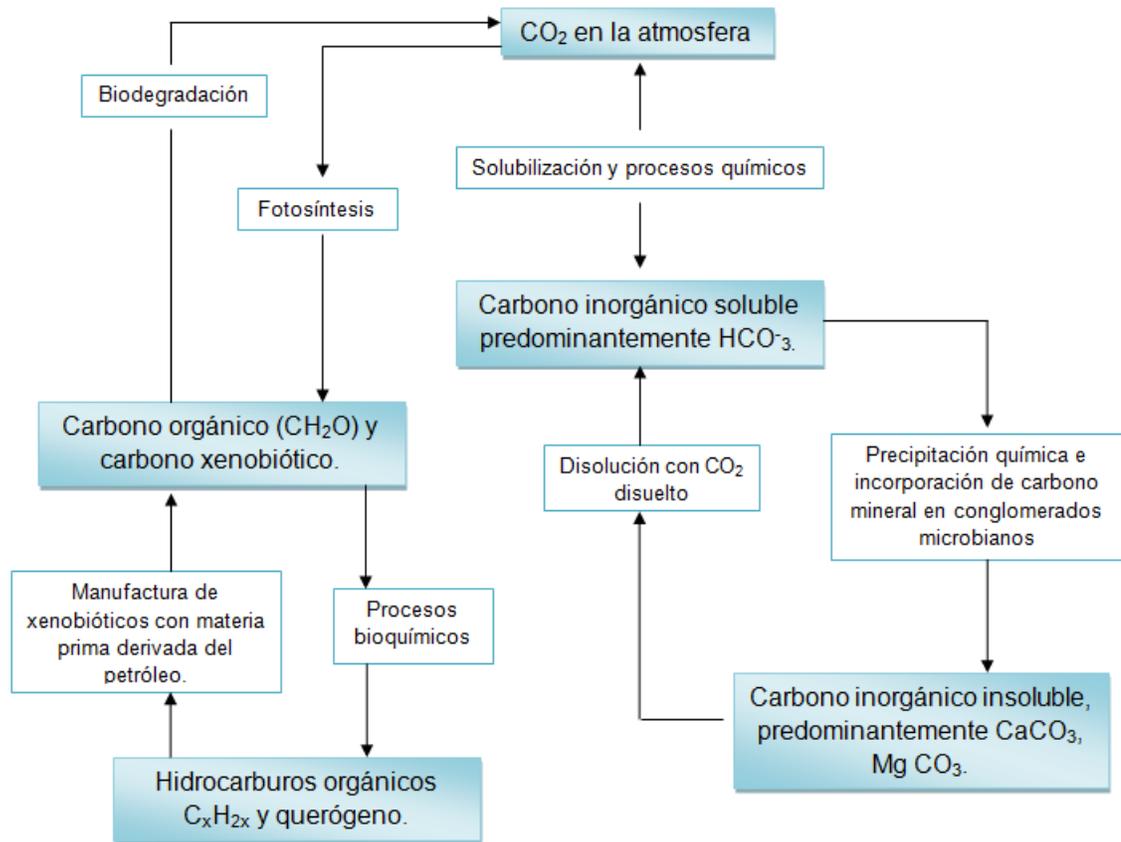
### 2.3.1. Ciclo biogeoquímico del carbono

Manahan (2007) describe que los ciclos de la materia, son de suma importancia en el ambiente. Los ciclos globales biogeoquímicos pueden considerarse desde el punto de vista de varios depósitos o reservorios como océanos, sedimentos y atmósfera, unidos por conductos a través de los cuales la materia se mueve continuamente. El movimiento de un tipo específico de materia entre dos depósitos particulares puede ser reversible o irreversible. Los organismos participan en los ciclos biogeoquímicos, los cuales describen la circulación de la materia, particularmente de los nutrientes en las plantas y animales, a través de los ecosistemas.

El ciclo del carbono muestra que este elemento puede estar presente como  $\text{CO}_2$  atmosférico gaseoso, que constituye una porción relativamente pequeña pero muy significativa del carbono global (figura 2). Parte del carbono es disuelto en las aguas superficiales y subterráneas como  $\text{HCO}_3^-$  o  $\text{CO}_2$  acuoso. Una gran cantidad del carbono está presente en minerales, particularmente en los carbonatos de calcio y magnesio tales como el  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{MgCO}_3$ , respectivamente. La fotosíntesis fija el carbono inorgánico como carbono biológico ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) (figura 2), que es un constituyente de todas las moléculas de los seres vivos. Otra fracción del carbono es fijado como crudo y gas natural. Mediante procesos industriales, los hidrocarburos son transformados en compuestos xenobióticos, con grupos funcionales que contienen halógenos, oxígeno, nitrógeno, fósforo y/o azufre. Aunque son una cantidad muy pequeña del carbono presente en la corteza, estos compuestos son particularmente significativos debido a sus efectos químicos toxicológicos. Un aspecto importante del ciclo del carbono, es el hecho de que constituye el ciclo por el cual la energía solar se transfiere a los sistemas biológicos (Manahan, 2007).

El carbono orgánico o biológico ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), está contenido en moléculas que pueden reaccionar bioquímicamente con el oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ), para regenerar dióxido de carbono y producir energía, esto puede ocurrir bioquímicamente en un organismo a

través de la respiración o por combustión (cuando se queman los combustibles fósiles o madera) (Manahan, 2007). En la figura 2 se muestran las características principales del ciclo del carbono.

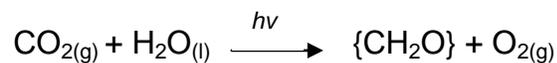


**Figura 2.** Ciclo del carbono. (Manahan, 2007).

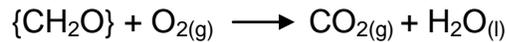
### 2.3.2. Transformaciones microbianas del Carbono

Manahan (2001) cita que los microorganismos están fuertemente involucrados en el ciclo del carbono, a través de los siguientes procesos:

- La fotosíntesis en la que las algas, plantas superiores y bacterias fotosintéticas usan la energía solar para fijar el carbono inorgánico en una forma orgánica de alta energía.



- b) La respiración donde la materia orgánica es oxidada en presencia de O<sub>2</sub> molecular (respiración aeróbica)



O respiración anaeróbica, que utiliza otros oxidantes tales como NO<sub>3</sub><sup>-</sup> o SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>.

- c) La degradación de la biomasa por bacterias y hongos. La biodegradación de materia que convierte el carbono orgánico, nitrógeno, azufre y el fósforo a formas orgánicas simples que pueden ser utilizadas por las plantas.

- d) La producción de metano mediante bacterias, como *methanobacterium*, en condiciones anóxicas.



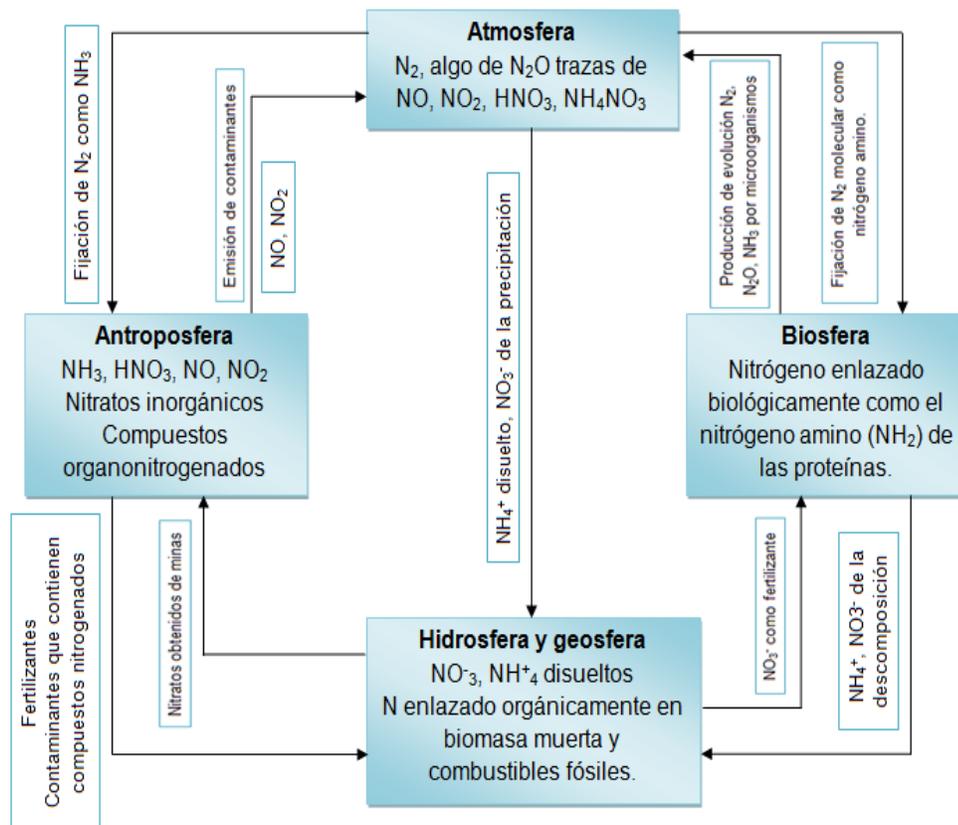
## 2.4. ACUMULACIÓN Y TRANSPORTE DE NITRÓGENO

La mayoría de los ríos transportan concentraciones bajas de nitrógeno inorgánico disuelto (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), debido a que las plantas y microorganismos del suelo lo absorben y lo retienen en los ecosistemas terrestres. La vegetación de las llanuras de inundación de los ríos también constituye una trampa eficaz de nutrientes (Schlesinger, 2000). Las actividades humanas, tales como el uso generalizado de abonos nitrogenados, han incrementado considerablemente el transporte global de N por los ríos (Schlesinger, 2000).

### 2.4.1. Ciclo biogeoquímico del nitrógeno

El nitrógeno experimenta un número importante de reacciones bioquímicas, ya que presenta estados de oxidación entre -3 (en NH<sub>3</sub>) y +5 (en NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (Schlesinger, 2000). La forma de nitrógeno más abundante en la superficie de la Tierra es el N<sub>2(g)</sub>, la cual también es la menos reactiva. La fijación de nitrógeno ocurre a través de la captura por parte de los microorganismos del N que se encuentra en la atmósfera con la finalidad

de sintetizar sus nutrientes (figura 3). Las especies fijadoras de nitrógeno son más abundantes en ambientes pobres en nitrógeno, donde su actividad aumenta la disponibilidad de dicho elemento para la biosfera; asimismo, las bacterias desnitrificadoras retornan el  $N_2$  a la atmósfera y disminuyen así la cantidad total de nitrógeno para ser utilizado por las plantas (Manahan, 2007).

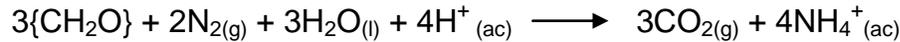


**Figura 3.** Ciclo del nitrógeno. (Manahan, 2007).

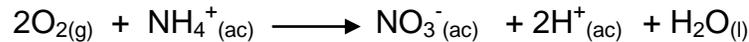
#### 2.4.2. Transformaciones microbianas del nitrógeno

Manahan (2001) asevera que los procesos microbianos claves involucrados en el ciclo del nitrógeno son los siguientes:

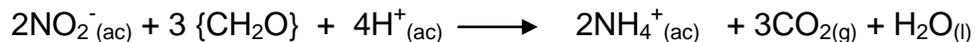
- a) **La fijación de nitrógeno:** fijación biológica de nitrógeno, proceso bioquímico clave en el medio ambiente y esencial para el crecimiento de las plantas.



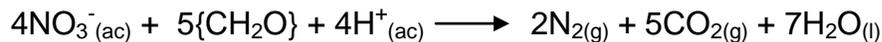
**b) Nitrificación:** conversión de N (-3) a N (5) catalizada por nitrosomonas y Nitrobacterias.



**c) La reducción de nitrato:** el nitrógeno en compuestos químicos es reducido por la acción microbiana a estados de oxidación más bajos en ausencia de oxígeno libre.



**d) Desnitrificación:** proceso que produce gas  $\text{N}_2$ , de nitrógeno químicamente fijo:



## 2.5. ACUMULACIÓN Y TRANSPORTE DE AZUFRE

Los depósitos de azufre más abundantes son encontrados en sedimentos y rocas en forma de minerales de sulfatos (principalmente el yeso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y minerales de sulfuros (mayormente la pirita,  $\text{FeS}_2$ ); sin embargo, la fuente primaria de azufre para la biosfera se encuentra en los océanos en forma de sulfato inorgánico (URM, 2012). El ion sulfato ( $\text{SO}_4^-$ ) es mucho más abundante en el agua de mar que en el agua dulce, parte del sulfato presente en el agua dulce es originado por los procesos de meteorización de rocas en la cuenca de los lagos; sin embargo, la mayoría del sulfato se deriva de los procesos de precipitación (URM, 2012). El sulfato es el segundo anión de mayor abundancia en el agua de lluvia, siendo el bicarbonato el anión más abundante. El sulfato presente en el agua de lluvia se deriva del azufre presente en la atmósfera en forma de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ). Este último, a su vez, se origina de dos fuentes: 1) emanaciones gaseosas de origen industrial y 2) sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ),

de origen biogénico y geológico (emanaciones volcánicas y depósitos de gas natural) (URM, 2012).

El sulfato que llega a los sedimentos es reducido por bacterias sulfato-reductoras, las que lo utilizan como aceptador de electrones en la oxidación de la materia orgánica (respiración anaeróbica). En algunas zonas costeras, donde se acumulan grandes cantidades de materia orgánica, se produce una reducción intensa del sulfato a sulfuro de hidrógeno, cuando en dichos ambientes coinciden altas concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$  con altas concentraciones del ión ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) se generan grandes cantidades de  $\text{FeS}$ , el cual es altamente insoluble, esto último genera una pérdida continua de azufre hacia los océanos, ya que es retenido por la precipitación de minerales (URM, 2012).

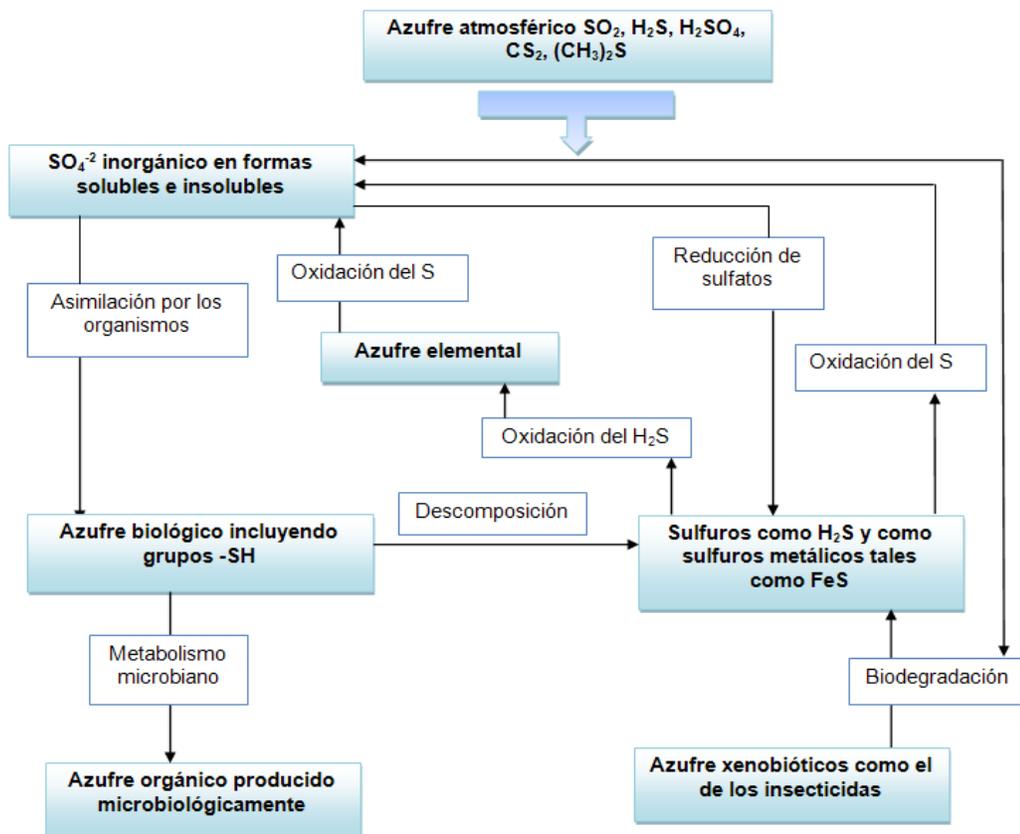
Durante su recorrido por los ríos, una proporción del azufre disponible (principalmente sulfato disuelto) es sorbido por las plantas, pasando a lo largo de las cadenas alimenticias y a través de los procesos de descomposición, vuelve a estar disponible para ser utilizado por las plantas (Begon *et al.*, 2006).

### **2.6.1. Ciclo biogeoquímico del azufre**

Manahan (2007) explica que el ciclo del azufre es relativamente complejo porque involucra varias especies gaseosas, minerales poco solubles y varias especies en solución (figura 4). Este ciclo está ligado con el de oxígeno ya que el azufre se combina con este elemento para formar dióxido de azufre gaseoso ( $\text{SO}_2$ ), que es un contaminante atmosférico y el ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), ambos solubles en agua. Entre las especies importantes involucradas en el ciclo de azufre están el sulfuro de hidrogeno gaseoso ( $\text{H}_2\text{S}$ ), el sulfuro de dimetilo volátil ( $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ), que es liberado a la atmósfera por los procesos biológicos en los océanos; los minerales de sulfuro tales como el  $\text{PbS}$  y  $\text{FeS}$ , abundantes en la naturaleza; el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), que es el principal

constituyente de la lluvia ácida y el azufre biológicamente enlazado en las proteínas que los contienen.

En lo que concierne a la contaminación, la parte más significativa del ciclo del azufre es la presencia del gas contaminante  $\text{SO}_2$  y del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la atmósfera. El primero es un contaminante gaseoso del aire, tóxico, producido en la combustión de los materiales fósiles que contienen azufre, especialmente el carbón y el petróleo. El segundo, constituye el principal componente de las lluvias ácidas (Manahan, 2007).

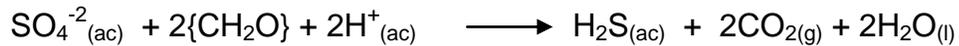


**Figura 4.** Ciclo del azufre. (Manahan, 2007).

### 2.6.2. Transformaciones microbianas del azufre

Los principales procesos mediados por microorganismos de este ciclo son los siguientes:

- a) Reducción de sulfato a sulfuro por bacterias que utilizan el sulfato como aceptor de electrones en la oxidación de la materia orgánica.



- b) La oxidación del sulfuro por las bacterias: la oxidación de azufre en un estado de oxidación bajo a iones sulfato produce ácido sulfúrico, un ácido fuerte.



- c) La degradación de los compuestos orgánicos de azufre por procesos mediados por bacterias, que pueden resultar en la producción de compuestos orgánicos de azufre volátiles, tales como metil tiol ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) y disulfuro de dimetilo ( $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ) (Manahan, 2001).

## 2.6. CONTENIDO DE C, N, y S EN LOS RÍOS

En la tabla 1 se muestran los contenidos de nitrógeno inorgánico total (NIT), nitrógeno orgánico disuelto (NOD), nitrógeno particulado (NP), nitrógeno total (NT), carbono orgánico disuelto (COD) y carbono orgánico particulado (COP), en los ríos del mundo (Cushing *et al.*, 1994).

**Tabla 1.** Flujos anuales de C y N en un río (Cushing *et al.*, 1994).

	Nitrógeno (ppb)				Carbono(ppm)	
	NIT	NOD	NP	NT	COD	COP
<b>Ríos del mundo</b>	120	260	560	940	5,8	4,8
<b>Orinoco</b>	115	160	185	460	4,4	1,5
<b>Apure</b>	178	266	512	957	6,2	3,6

El azufre, aunque es menos común en la corteza terrestre, como se observa en la tabla 2, posee un grado de versatilidad química que le permite combinarse con muchos elementos (Cox, 1997).

**Tabla 2.** Concentración de azufre en el ambiente (Cox, 1997).

<b>Lugar</b>	<b>Concentración (ppm)</b>
<b>Corteza terrestre</b>	260
<b>Agua de mar</b>	870
<b>Aguas dulces</b>	5
<b>Cuerpo humano</b>	2000

### 2.7.1. Relación de C/N

La relación de C/N es un parámetro utilizado para indicar el efecto de la materia orgánica sobre la disponibilidad del nitrógeno (Fassbender *et al.*, 1987). Esta relación es utilizada para clasificar el origen de la materia orgánica como es mostrado en la tabla 3.

**Tabla 3.** Relación C/N con la materia orgánica (Ogrinc, *et al.*, 2008).

<b>Fuentes de materia orgánica</b>	<b>C/N</b>
<b>Fitoplancton</b>	5-8
<b>Micrófitas</b>	10-30
<b>Plantas terrestres</b>	>50

### 3. ANTECEDENTES

En la siguiente sección están descritas algunas investigaciones realizadas tanto internacionales como nacionales relacionadas con este proyecto de investigación que proporcionan aportes valiosos para el fundamento y justificación del presente trabajo.

#### Internacionales

**Lin *et al.* (2001)** realizaron un estudio sobre la influencia del Río Yangtze y el tamaño de grano en las variaciones espaciales de metales pesados y carbono orgánico (Corg) en los sedimentos de la plataforma del mar oriental de China. Para esto fueron determinadas las concentraciones de Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Al y Corg en sedimentos recogidos a lo largo de la costa oriental del mar de China y el delta del Río Yangtze. Los resultados demostraron que el material transportado por el río controla la distribución de las concentraciones de los metales pesados y de Corg. De igual forma la amplia variación de estas especies están asociadas a la variabilidad en el tamaño de granos e influencias antrópicas.

**Lü *et al.* (2004)** estudiaron las características geoquímicas y la distribución de las diferentes especies del nitrógeno en los sedimentos superficiales al sur del Mar Amarillo. Para esto, la zona de estudio fue dividida en tres regiones (I, II y III) de acuerdo con la proporción de tamaño de granos finos de los sedimentos asumiendo una proporción >65% para la región I, 35-65% para la región II y <35% para la región III. Las proporciones de las diferentes formas de contenido de nitrógeno (nitrógeno intercambiable en forma de iones, en forma de ácido débil, en forma sólida y en forma oxidante) entre cada una de las regiones indican que el contenido de nitrógeno aumentó con la proporción de grano fino del sedimento. Las cuatro formas intercambiables de nitrógeno fueron similares en las tres regiones, mientras que su tiempo de retención aumentó de la región III a la región I, indicando que las

transformaciones de nitrógeno ocurren de manera más eficiente en los sedimentos de grano fino.

**Dinelli et al. (2005)** realizaron un estudio de los elementos mayoritarios ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) y traza ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Corg}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{S}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) en los sedimentos fluviales de la cuenca del Río Arno, con la finalidad de efectuar un monitoreo de la contaminación por metales y realizar un mapa geoquímico de los elementos más representativos. Las concentraciones obtenidas para los elementos mayoritarios, reflejaron la composición química y mineralógica de las rocas presentes en la cuenca de drenaje del Río Arno. Sin embargo, los resultados obtenidos para los elementos traza, indicaron que los factores antrópicos afectan la distribución de algunos metales pesados ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ) y de la materia orgánica. El contenido de materia orgánica fue variable ( $\text{Corg}$  0,19-8,97%), con un promedio de C/N de 8,7, similar a las relaciones de C/N obtenidas para otros sedimentos fluviales del mundo. Finalmente, las relaciones entre  $\text{Corg}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y los metales  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$  y  $\text{Cu}$ , indicaron que la materia orgánica tiene un origen mixto (natural y antrópico). Entre los resultados obtenidos fue observado un incremento en la concentración de azufre producto de las actividades agrícolas.

**Wu et al. (2006)** determinaron la fuente y la distribución de la materia orgánica e inorgánica en sedimentos de la cuenca del Río Yangtze. Las muestras fueron tomadas simultáneamente en las áreas del suroeste y el noroeste de la cuenca de drenaje a lo largo del río principal. Los resultados obtenidos indican que el carbono orgánico particulado (COP) está presente en rangos desde 0,5% hasta el 2,5% del total de material en suspensión (TMS). Las concentraciones tanto del carbono inorgánico disuelto (CID) y de carbono inorgánico particulado (CIP) disminuyeron desde las zonas más altas hasta las zonas más bajas del río.

**Zhou et al. (2006)** determinaron la distribución espacial de C, N, P y S en los sedimentos de la marisma del Estuario Yangtsé en China. Obtuvieron que los niveles de carbono orgánico total (0,1–0,7%) y la relación C/N (6-11) en los sedimentos

superficiales del estuario Yangtsé fueron relativamente bajos comparado con otros sedimentos de marismas de Europa y algunas costas de América del Norte. El carbono orgánico total (COT) y el nivel de la relación C/N de los sedimentos superficiales fueron similares a los de las partículas en suspensión en el Río Yangtsé, pero eran mucho más bajos que los de las muestras de plantas de la marisma, indicando que la materia orgánica en los sedimentos superficiales es derivada de las partículas suspendidas y en menor proporción de la vegetación. El fósforo total (Pt) muestra una variación irregular en su distribución espacial, mientras que las concentraciones del carbono orgánico total COT, nitrógeno total (Nt) y azufre total (St) fueron más altas en las áreas de alta marisma y más bajas en las zonas planas. Estos patrones se relacionan con la variabilidad espacial del tamaño de grano del sedimento. Finalmente, se estimó que las contribuciones anuales de COT y Nt realizada por la vegetación a los sedimentos del estuario son de  $5,8 \times 10^{11}$  g C/año y  $2,3 \times 10^{10}$  g N/año, respectivamente.

**Dinakaran et al. (2011)** estudiaron las variaciones de carbono orgánico total y la distribución del tamaño de granos de los sedimentos fluviales del Río Mahi (oeste de la India). Para esto se tomaron cuatro muestras en la zona aluvial y tres en sitios de la zona estuarina. Las concentraciones de COT en los sedimentos de la zona aluvial y del estuario variaron entre 0,04-0,39% y 0,04-0,23%, respectivamente. El estudio indicó que las concentraciones de COT fueron más bajas en los sedimentos de las fracciones de tamaño grueso (arena), correlacionando este hecho a ambientes áridos débiles. Mientras que las concentraciones de COT más bajas se registraron en los sedimentos de las fracciones de grano fino (limo + arcilla).

### **Nacionales**

**Guillen (1982)** realizó un estudio de los sedimentos de la cuenca del Río Tuy en la fracción de tamaño de grano menor de 120 mallas, con el propósito de establecer el grado de contaminación de la cuenca. Determinó los elementos Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, As, Hg y Corg. Los resultados reflejaron que existen dos zonas altamente

influenciadas por la contaminación con estos elementos, Guayas y Panaquire y que los elementos estudiados tienden a concentrarse en la fracción más fina del sedimento, la cual es predominante en las zonas con mayor grado de contaminación. Por otro lado, todos los elementos estudiados a excepción de Cr, Ni, Mn, Fe, Co, son atribuidos a fuentes no naturales como industrias y aguas servidas de las diferentes poblaciones que se encuentran aledañas a la cuenca.

**Lugo (1982)** determinó la distribución y abundancia de los elementos Cr, Cd, Fe, Co, Pb, Mn, Ni, Zn, Cu, As, Hg y Corg en los sólidos suspendidos transportados por el Río Tuy durante dos épocas estacionales del año. Los sólidos suspendidos fueron separados de las muestras de agua por filtración a vacío. Los resultados reflejaron que las áreas comprendidas entre el Consejo y Guayas, Santa Teresa del Tuy y Panaquire, los afluentes Río Guaire y Río Caucagua, presentan el mayor grado de contaminación, atribuido a las elevadas concentraciones de sólidos suspendidos obtenidas en estas zonas como consecuencia de las descargas de los afluentes industriales, domésticos y agropecuarios, los cuales ejercen mayor influencia en la composición de los sólidos suspendidos en la época de sequía.

**Meléndez (1987)** determinó las concentraciones de carbono orgánico (Corg) y nitrógeno, en la fracción menor de 0,125 mm en los sedimentos de fondo en seis sitios a lo largo del Río Tuy, de los cuales cinco eran considerados contaminados y uno no contaminado. Los resultados indicaron que los contenidos de Corg y nitrógeno en los sedimentos, son mayores en las muestras tomadas en zonas contaminadas que en las zonas no contaminadas. De igual forma al comparar los compuestos provenientes de zonas contaminadas y no contaminadas se observó que los ácidos húmicos y ácidos fúlvicos asociados a áreas contaminadas, presentan menor porcentaje de protones unidos a C ( $sp^2$ ), mientras que los A.F asociados a áreas no contaminadas presentan mayor porcentaje de protones asociados a grupos oxigenados, que los A.F de muestras contaminadas.

**Colina et al. (1989)** determinaron las concentraciones de nitrógeno, fósforo y carbono orgánico en ríos situados al norte de Venezuela, con la finalidad de establecer los niveles de contaminación, comparando los valores de concentración obtenidos con los valores de línea base citados en la literatura. Las muestras de agua acidificadas fueron utilizadas para determinar  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , ortofosfato reactivo ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) y fósforo total, mientras que en la muestra de agua no acidificada se determinó el carbono orgánico disuelto (COD) y  $\text{NO}_2^-$ . Los porcentajes obtenidos fueron de 0,5%, 4%, 7%, 2%, 5% y 5% para COD,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , ortofosfato y fósforo total, respectivamente. Los valores de concentración de PTD, para todos los ríos estudiados (a excepción de los ríos Yaracuy y Tuy), fueron similares o inferiores a los que son considerados en este estudio como valores dentro de la línea base. Indicando que los ríos que presentan mayor influencia antrópica para las especies de nitrógeno inorgánico disuelto (NID), PTD,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$  y  $\text{NO}_3^-$  son los ríos Tuy y Yaracuy.

**Mogollón et al. (1989)** realizaron un estudio de la distribución y abundancia de metales pesados y carbono orgánico en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy. Con el objetivo de establecer las posibles fuentes naturales y antrópicas de estos elementos. Fueron recolectadas 29 muestras, 16 en sitios no contaminados y 13 en sitios contaminados. Las mayores concentraciones obtenidas de metales pesados y carbono orgánico en las áreas prístinas predominaron en el sur de la sub-cuenca, principalmente en aquellas zonas con mayor precipitación anual y de vegetación de bosque tropical, lo cual era indicio de una mayor concentración de estos metales en las rocas metavolcánicas ultramáficas que en las rocas metasedimentarias. Los resultados obtenidos para los sedimentos recolectados en sitios contaminados mostraron que los elementos Pb, Zn y  $\text{C}_{\text{org}}$  se enriquecen hasta cuatro veces como resultado de las actividades humanas que tienen lugar en la cuenca.

**Bifano et al. (1995)** realizaron un estudio de contaminantes en los sedimentos del Lago de Valencia, con la finalidad de establecer factores antrópicos, influencia alcanzada por los contaminantes y su distribución a lo largo del lago. Para esto determinaron las

concentraciones totales extraíbles de Al, Fe, Mn, Pb, Cu, Zn Hg y el carbono orgánico (Corg) a lo largo de cuatro núcleos de sedimentos del lago. Los resultados indicaron que los patrones de distribución de la concentración en función de la profundidad reflejan las concentraciones originales de los sedimentos y por último observaron un aumento en la concentración de los metales y el Corg hacia las partículas más finas del sedimento.

**Paolini (1995)** determinó la concentración de Corg y el porcentaje de nitrógeno en los sólidos suspendidos a 450 kilómetros de la desembocadura del Río Orinoco, durante un período de dos años. Las concentraciones de sedimentos en suspensión mostraron las siguientes variaciones temporales: dos máximos (mayo-junio y noviembre) y dos mínimos (marzo-abril y agosto-septiembre). A partir de los resultados obtenidos se concluyó que la principal fuente de Corg y de nitrógeno encontrados en el Río Orinoco, proviene de la Cordillera de los Andes. Las relaciones de C/N para el río fueron en promedio 9,1 lo cual muestra las variaciones estacionales, donde las tasas bajas durante febrero y marzo coinciden con una alta producción primaria en el río. Las mayores proporciones de SS se asoció a épocas de crecida del río, por la entrada de material terrestre y la resuspensión de los sedimentos que se genera.

**Navarro (2011)** realizó un estudio de los metales pesados asociados a los sólidos suspendidos del Río Tuy. Para esto determinó la concentración de los elementos Al, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Fe, Ni, Mn, Pb y Zn. Los resultados indican que las concentraciones determinadas (42 - 4039 mg/l) fueron superiores al valor promedio de referencia para ríos no intervenidos (23 mg/l). Por otro lado, los elementos Co, Cu, Mn, Pb y Zn son asociados a las fases geoquímicas de carbonatos, oxi-hidróxidos amorfos y especies sorbidas superficialmente, mientras que los elementos Al, Cd, Cr, Fe, Ni, Zn son asociados con la materia orgánica, oxihidróxidos cristalinos, especies fuertemente adsorbidas, las arcillas y sulfuros. Finalmente, las zonas que presentaron mayor alteración ambiental en el Río Tuy están comprendidas entre Tácata y Boca de Paparo,

así mismo, se concluye que la carga de metales pesados en el Río Tuy ha aumentado en las dos últimas décadas por el crecimiento de las actividades agropecuarias, domésticas e industriales.

**Nasser (2012)** determinó la distribución de C, N, P y S en la fracción limo-arcilla en los sedimentos de fondo del Río Tuy. Las concentraciones de Ct, Corg, Ci, Nt, Pt y St obtenidas oscilaron entre los siguientes valores: 0,66 - 3,76 %; 0,09 - 3,19 %; 0,21 - 1,18 %; 0,05 - 0,44 %; 315 - 1802  $\mu\text{g/g}$ , y 0,014% - 0,716%, respectivamente. Los resultados reflejaron que las mayores concentraciones fueron encontradas en las zonas correspondientes a la Quebrada Guayas, Río Ocumarito y Quebrada Cúa, consideradas como fuertemente intervenidas desde el punto de vista antrópico. Para el Ci la concentración más elevada se encontró en la zona correspondiente a Tacata con un valor de 1,18%. Las relaciones de C/N obtenidas fueron en promedio 6,11; con una oscilación entre 1,09 para la muestra correspondiente a Boca de Cagua y un valor máximo de 12,10 para la muestra tomada en la Colonia Tovar. Las relaciones C/P determinadas oscilaron entre 3,43 y 25,82, presentando un valor promedio de 11,45. Con estos resultados, se concluyó que la materia orgánica presente tienen su origen en los fitoplancton y micrófitas, con un importante aporte antrópico en la mayoría de las zonas estudiadas. Por otro lado, no se obtuvo una buena correlación entre la materia orgánica encontrada y la acumulación de metales obtenida por Henríquez (2011), por lo que la concentración determinada por dicho autor fue atribuida a arcillas y oxihidróxidos cristalinos.

#### 4. ZONA DE ESTUDIO

La Cuenca del Río Tuy que está situada en el norte-central de Venezuela, posee un área de drenaje de 6.600 Km<sup>2</sup> (Ramírez, 1990). Presenta una longitud de aproximadamente 270 Km y una densidad de población de 500 hab/ Km<sup>2</sup> (Zambrano, 1970). Existen aproximadamente 600 fabricas localizadas en la cuenca de drenaje en combinación con muchas actividades agrícolas a lo largo de los valles. Limita al norte con la Fila Maestra de la Serranía del Litoral Central, la cual es divisoria de agua de la cuenca del Río Tuy (flanco norte), con la del Litoral Caribe Central; al sur, se encuentra la Fila Maestra de la Serranía del Interior, divisoria de agua de la cuenca del Río Tuy (flanco sur), con la cuenca de los llanos; al este limita con el Mar Caribe y al oeste, la divisoria de aguas de la cuenca del lago de Maracaibo y del Río Tuy (Zambrano, 1970).

El Río Tuy durante su recorrido, recibe el aporte de numerosos afluentes, entre los principales están: Río Guare, Río Tarma, Río Ocumarito, Río Sucuta, Río Cuira, Río Guaire, Río Taguacita, Río Taguaza, Río Caucagua, Río Panaquirito, Quebrada Yaguapo, Quebrada Urba y Quebrada Sapo, los cuales presentan una influencia importante sobre la composición química del Río Tuy, que es la corriente principal de esta cuenca hidrográfica (Henríquez, 2011).

El clima predominante en la zona es tropical caracterizado por estaciones secas y húmedas. Los meses de marzo y abril son los períodos más secos del año, con una temperatura promedio de 30°C y con una precipitación media de 60 mm, mientras que los meses de julio y agosto son los períodos más húmedos con una temperatura promedio de 21°C y una precipitación media de 200 mm (Zambrano, 1970).

La cuenca del Río Tuy puede dividirse en tres subunidades en términos de litología, hidrología y densidad poblacional: subunidad del norte, suroccidental y suroriental (Mogollón *et al.*, 1994).

- ✓ **Subunidad del norte:** la vegetación consiste predominantemente en bosques y sabanas, aunque existe una zona de bosque húmedo tropical a lo largo de la parte occidental de esta subunidad (Zambrano, 1970). Las rocas características de esta subunidad son metasedimentarias de bajo grado, tales como esquistos cuarzo micáceos, esquistos calcáreos, esquistos grafitosos y algunos mármoles (González *et al.*, 1980).
- ✓ **Subunidad suroccidental:** esta unidad está compuesta predominantemente por metavolcánicas, que presentan una composición basáltica-andesítica. La precipitación anual y escorrentía anual varían en el intervalo de 80 a 170 mm y de 5 a 40 mm, respectivamente (Mogollón *et al.*, 1994).
- ✓ **Subunidad suroriental:** presenta una litología similar a la subunidad suroccidental, sin embargo, la mayor parte de la región está cubierta por una selva tropical, el resto consiste en un bosque húmedo. En la tabla 4 son mostradas las características generales de cada subunidad.

**Tabla 4.** Características generales de las subunidades de la cuenca del Río Tuy. Tomado de Mogollón *et al.* (1994).

Subunidad	Área (Km <sup>2</sup> )	Precipitación anual (mm)	Escorrentía anual (mm)	Densidad de población (persona/Km <sup>2</sup> )	Actividad industrial
<b>Norte</b>	4.030	800-2.000	50-1.200	800	Muy alta (600 industrias)
<b>Suroccidental</b>	900	800-1700	50-400	8	Ausente
<b>Suroriental</b>	1.670	1.200-2.800	500-2.500	4	Ausente

Ramírez (1990) sugiere que la cuenca del Río Tuy se puede dividir en dos subcuencas (Norte y Sur), en términos de su litología y la densidad de población. Además, cada una de estas subcuencas puede ser dividida en su oriental (noreste y sureste) en términos de su precipitación anual, los valores de escorrentía y la densidad de cubierta vegetal.

Los afluentes del sur del Río Tuy (Guare, Tarma, Ocumarito, Sucuta, Taguacita, Taguaza, Cuirá, Panaquirito, Yaguapo, Urba y Sapo), localizados en las subunidades del sur, están en condiciones prístinas; es decir, no presenta actividades humanas en sus cuencas. Por el contrario los afluentes del norte están muy contaminados (tienen características químicas y físicas afectadas por las actividades humanas) Guaire y Caucagua (Ramírez, 1990).

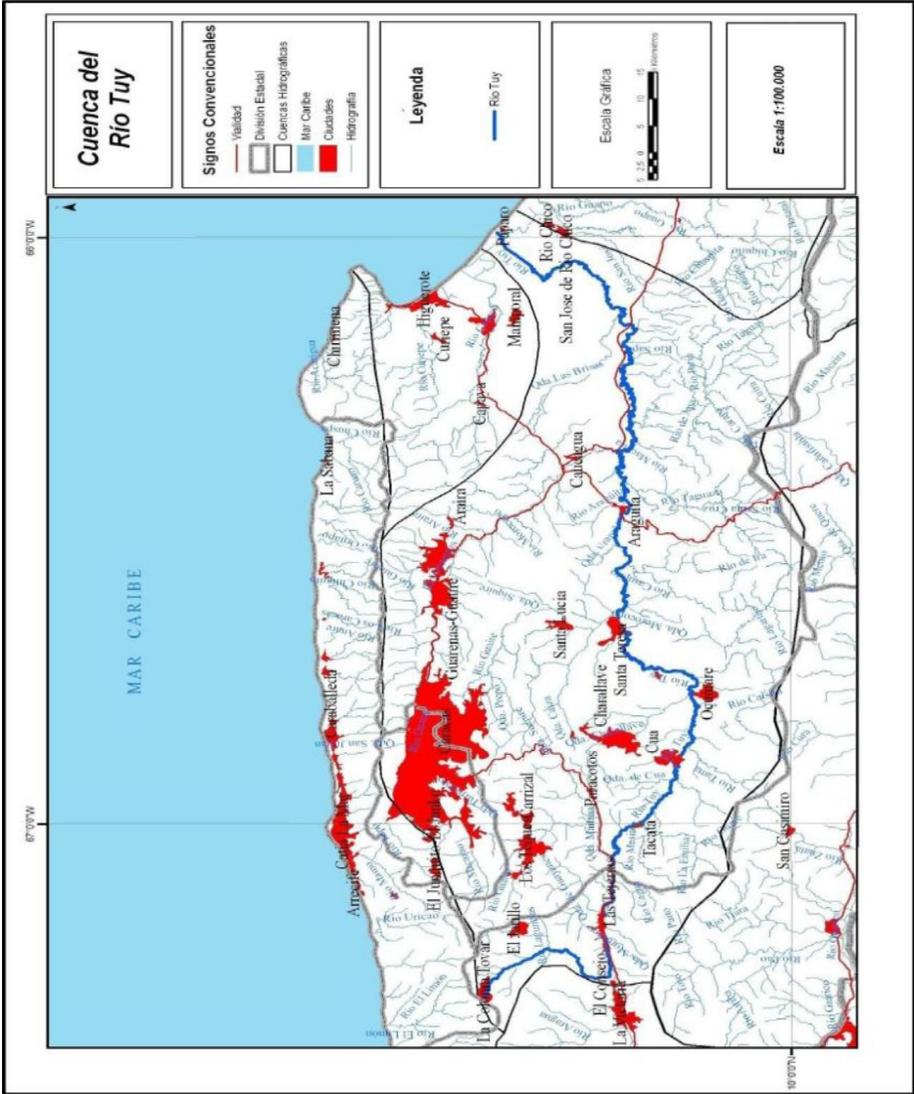


Figura 5. Cuenca del Río Tuy (Henríquez, 2011).

## **5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

En este apartado del trabajo son planteadas las diferentes etapas que se realizaron dentro de la parte experimental, con la finalidad de cumplir los objetivos de la investigación. La primera etapa consistió en el desarrollo de la actividad de campo, donde fueron recolectadas las muestras de sólidos suspendidos en la cuenca del Río Tuy. La segunda etapa comprendió los ensayos de laboratorio que incluyeron el tratamiento físico y químico de las muestras; finalmente, la tercera etapa consistió en el tratamiento estadístico de los datos. A continuación son descritas cada una de las etapas abordadas.

### **5.1. ETAPA DE CAMPO**

Se diseñó un programa de muestreo de manera tal de incluir una serie de estaciones que permitieron obtener datos representativos de toda la cuenca. Fueron establecidos 26 puntos de muestreo en la cuenca del Río Tuy, 16 de estos puntos están distribuidos a lo largo del Río Tuy y 10 puntos de muestreo corresponden a los principales afluentes de la cuenca. Entre estos puntos de muestreo, son resaltados los que se encuentran ubicados en: Hacienda Buen Paso, Santa Teresa del Tuy y Boca de Paparo, los cuales son considerados como representativos de la zona de estudio, ya que están ubicados cerca de la naciente, en la parte media y en la desembocadura del Río Tuy, respectivamente, lo que permitió determinar el comportamiento general de los sólidos suspendidos a lo largo del sistema. Así mismo, fueron seleccionados puntos de muestreo en afluentes considerados contaminados (Quebrada Guayas, Río Ocumarito y Quebrada Cúa) y no contaminados (Río Cuirá y Río Taguaza). La ubicación de cada uno de estos puntos está reseñada en las tablas 5 y 6. La primera tabla indica los puntos de muestreo en los principales afluentes del Río Tuy y en la segunda tabla se muestran los puntos de muestreo en el Río Tuy (Nasser, 2012).

**Tabla 5.** Afluentes importantes de la cuenca del Río Tuy y su distancia con respecto al Pico Codazzi. Período de muestreo 2010. (Nasser, 2012).

Lugar	Coordenadas (UTM)	Distancia (Km)
Qda. Guayas	702822E 1123300N	39,4
Río Guare	719300E 1128400N	58,5
Qda. Ocumarito	741800E 1119400N	83,3
Qda. Charallave	742700E 1122000N	85,3
Qda. Cúa	730900E 1127200N	70,7
Río Súcuta	746700E 1122010N	89,7
Taguacita	782000E 1123900N	151,3
Mopia (El Guaire)	757800E 1133500N	116,7
Mendoza (Caucagua)	789100E 1133200N	160,7
Río Cuira	793900E 1128600N	170,5

**Tabla 6.** Puntos de muestreo en el Río Tuy y su distancia con respecto al Pico Codazzi. Período de muestreo 2010. (Nasser, 2012).

Lugar	Coordenadas (UTM)	Distancia (Km)	Efluentes
Hda. Buen Paso	694500E; 1138000N	20,6	Agropecuaria y doméstica
Hacienda Sta. Teresa	692600E; 1132900N	30,0	Agropecuaria y doméstica
Guayas	702800E; 1134100N	39,9	Industrial principalmente
Tácata (vía Las Tapias)	719300E; 1128800N	59,0	Doméstica
Cúa	730500E; 1123400N	70,2	Agropecuaria e industrial
Ocumare 1	743900E; 1121000N	85,7	Agropecuaria y doméstica
Lagartijo	750000E; 1129500N	102,7	Doméstica e industrial
Sta. Teresa del Tuy	756500E; 1131800N	113,3	Doméstica e industrial
Araguita	779500E; 1131800N	144,1	Doméstica
El Consejo	690668E; 1132710N	34,2	Agropecuaria y doméstica
Boca de Cagua	707639E; 1132550N	44,1	Agropecuaria y doméstica
Tácata (vía Las Tapias)	719300E; 1128800N	59,0	Doméstica
Ocumare 2	743900E; 1121000N	85,7	Agropecuaria y doméstica
San Juan	823300E; 1140900N	228,0	Agropecuaria
Panaquire	802900E; 1131600N	185,8	Agropecuaria y doméstica
Boca de Paparo	829000E; 1150500N	262,0	Desembocadura

A partir de los 26 puntos de muestreo señalados en las tablas anteriores, fueron recolectadas y analizadas 40 muestras, agrupadas según las campañas de muestreo y los periodos de recolección mostrados en la tabla 7. Las campañas de muestreo se pueden subdividir en tres: la realizada por Navarro (2010), que comprendió la captación de un total de 26 muestras identificadas como “A”; Laboratorio Nacional de Hidráulica (LNH, 2010) que involucró la captura de 9 muestras recolectadas identificadas como “B” y la llevada a cabo por Chacón (2013), con 5 muestras identificadas como “C”. En cuanto a los períodos de recolección, el primero fue realizado durante los meses comprendidos entre julio, agosto y septiembre de 2010. El segundo en el mes de agosto de 2010 y el último en el mes de marzo de 2013. Es importante resaltar que los dos primeros períodos de recolección antes mencionados corresponden a la época de lluvia, mientras que el tercero corresponde a la época de sequía de la cuenca hidrográfica del Río Tuy.

El procedimiento de recolección de las muestras fue llevado a cabo mediante dos metodologías. En la primera, las muestras fueron tomadas en bidones de 25 litros de capacidad, luego se dejó reposar el agua en los recipientes para que los SS sedimentaran y posteriormente decantar para preconcentrar los sólidos. Este procedimiento fue realizado las veces necesarias hasta obtener la cantidad de muestra suficiente para los análisis posteriores. La segunda metodología fue empleada en los puntos de muestreo donde el caudal del río era alto, consistió en la recolección de agua mediante un recipiente de plástico sujeto a una cuerda, operación que fue repetida hasta llenar cuatro recipientes de plástico de 25 L, los cuales se dejaron en reposo por 2 horas para luego decantar y obtener así los SS. En el apéndice A se indica el método empleado en cada punto de muestreo.

**Tabla 7.** Campañas de muestreo realizadas para la recolección de las muestras.

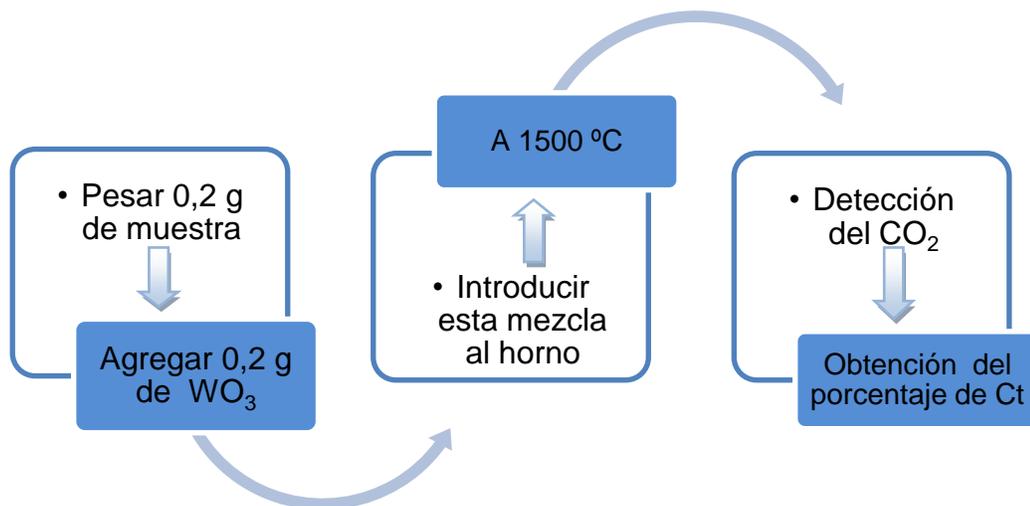
<b>Campaña de muestreo Navarro (2010)</b>	<b>Campaña de muestreo Laboratorio Nacional de Hidráulica (2010)</b>	<b>Campaña de muestreo Chacón (2013)</b>
<b>Período Julio, agosto y septiembre</b>	<b>Período de agosto</b>	<b>Período de Marzo</b>
TUYSS 1	_____	<b>Hda. Buen Paso C</b>
TUYSS 2	_____	_____
TUYSS 3	_____	_____
TUYSS 4	_____	_____
TUYSS 5	_____	_____
TUYSS 6	_____	_____
TUYSS 7	_____	<b>Cúa C</b>
TUYSS 8	_____	_____
TUYSS 9	_____	_____
TUYSS 10	_____	<b>Qda. Cúa C</b>
TUYSS 11	_____	_____
TUYSS 12	_____	_____
TUYSS 13	_____	_____
TUYSS 14	_____	_____
TUYSS 15	_____	_____
TUYSS 16 A	<b>TUYSS 16 B</b>	_____
TUYSS 17 A	<b>TUYSS 17 B</b>	_____
TUYSS 18 A	<b>TUYSS 18 B</b>	_____
TUYSS 19 A	<b>TUYSS 19 B</b>	_____
TUYSS 20 A	<b>TUYSS 20 B</b>	<b>Guaire C</b>
TUYSS 21 A	<b>TUYSS 21 B</b>	_____
TUYSS 22 A	<b>TUYSS 22 B</b>	_____
TUYSS 23 A	<b>TUYSS 23 B</b>	_____
TUYSS 24 A	<b>TUYSS 24 B</b>	_____
TUYSS 25	_____	_____
TUYSS 26	_____	<b>Paparo C</b>

## 5.2. ETAPA DE LABORATORIO

Esta etapa de la investigación consistió en una serie de análisis que fueron realizados sobre las muestras de SS con la finalidad de alcanzar los objetivos propuestos.

### 5.2.1. Análisis de carbono total (Ct)

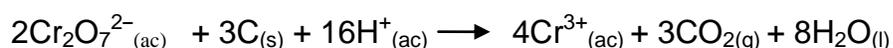
La determinación de Ct se realizó mediante un analizador de carbono marca LECO modelo C-144, a través del método de combustión seca. Para esto se pesaron 0,2 g de muestra aproximadamente (previamente pulverizada) y fueron colocadas en un bote de combustión, agregando 0,2 g de trióxido de tungsteno ( $WO_3$ ), el cual es utilizado como catalizador acelerando la combustión. Posteriormente, esta mezcla fue introducida en el horno a una temperatura de 1500 °C. El  $CO_2$  desprendido fue detectado mediante una celda infrarroja. Finalmente, el sistema computarizado del equipo transformó el resultado de la absorción en porcentaje de carbono total presente en la muestra. (Meléndez, 1987 y Robards *et al.*, 1994). En la figura 6 es mostrado un esquema de los pasos realizados para la determinación de Ct.



**Figura 6.** Esquema para la determinación de Ct.

### 5.2.2. Análisis de carbono orgánico (Corg)

La determinación de carbono orgánico fue realizada según el método de Walkley-Black (Walkley y Black, en Knödel *et al.*, 2007), fundamentado en la oxidación del carbono orgánico con dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) en presencia de ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) (Meléndez, 1987; Robards *et al.*, 1994; Nasser, 2012). En la siguiente reacción se observa el fundamento de este método.



En este sentido, fueron pesados aproximadamente 0,5 g de muestra en una fiola. A continuación se agregaron 10 mL de una solución 0,1 N de dicromato de potasio y 20 mL de ácido sulfúrico concentrado, se dejaron reposar las muestras durante 30 minutos. Posteriormente, fueron agregados aproximadamente 50 mL de agua destilada y se dejaron nuevamente en reposo por 12 horas. Por último, el exceso de dicromato se valoró con una solución estándar de sulfato ferroso amónico (0,5 N) o sal de Mohr ( $Fe[NH_4]_2[SO_4]_2 \cdot 6H_2O$ ), utilizando ferroina (0,025 M) como indicador hasta observar el cambio de viraje de color verde azulado a rojo pardo. (Robards *et al.*, 1994; Nasser, 2012). En la figura 7 es mostrado un esquema de los pasos realizados para el análisis de Corg.

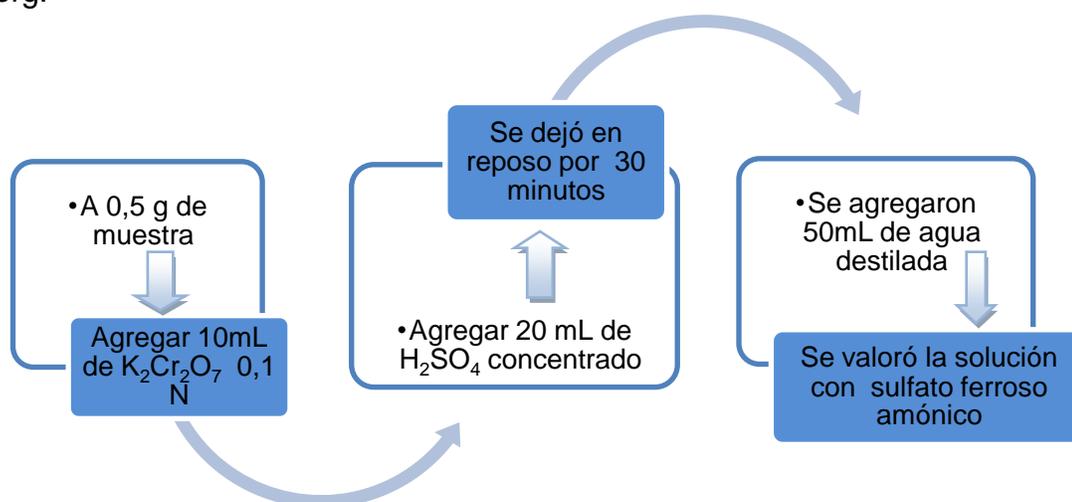


Figura 7. Esquema para el análisis de Corg.

Mediante el método de Walkley-Black se determina en promedio el 76% del Corg (Walkley y Black, 1934 en Knödel *et al.*, 2007), por tal motivo fue necesario multiplicar el valor de Corg obtenido por un factor de corrección, como se observa en la siguiente ecuación:

$$\%Corg = \frac{3 (1-(S/B))}{M}$$

Donde:

S = mL de la solución ferrosa necesarios para la titulación de la muestra.

B = mL de la solución necesarios para la titulación del blanco.

M= peso de la muestra en gramos.

3= relación estequiométrica entre C,  $CrO_7^{-2}$  y  $Fe^{+2}$ .

### 5.2.3. Análisis de carbono inorgánico (Ci)

El contenido de carbono inorgánico fue obtenido por diferencia entre el contenido de carbono total determinado con el analizador LECO y el contenido de carbono orgánico obtenido por el método de Walkley- Black.

$$Ci: Ct - Corg$$

### 5.2.4. Análisis de nitrógeno total (Nt)

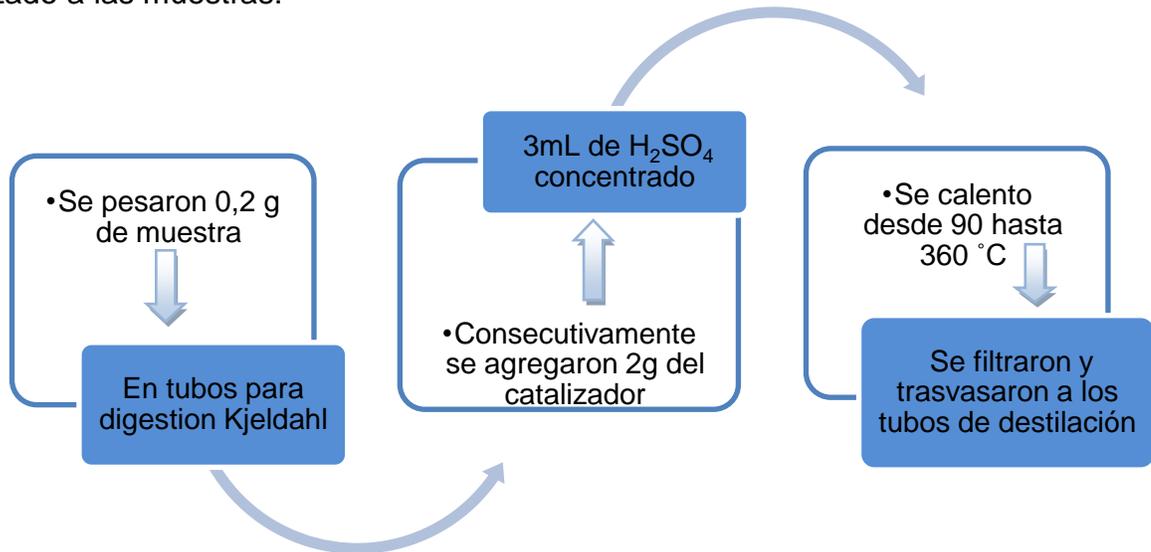
Este análisis fue realizado mediante la técnica de digestión ácida Kjeldahl, la cual consta de tres partes: 1) digestión de la muestra con  $H_2SO_4$  y un catalizador para convertir todo el nitrógeno en amonio; 2) destilación del amonio formado que en medio básico es transformado en amoníaco; 3) valoración del amoníaco destilado y recogido sobre ácido bórico o clorhídrico (Brown y Sallee, 1967 y Robards *et al.*, 1994).

- 1) **Digestión de la muestra:** Se pesaron aproximadamente 0,2 g de la muestra y fueron colocadas en tubos para digestión Kjeldahl, posteriormente se agregaron 2 g del catalizador (sulfato de potasio y sulfato de cobre II) a cada uno de los

tubos digestores. Seguidamente, se añadieron 3 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y dos perlas de ebullición. El calentamiento fue realizado en un bloque digestor con la siguiente rampa de temperatura: paso 1: 90°C-30 min; paso 2: 180°C-30 min; paso 3: 270°C-30 min; paso 4: 360°C-90 min. Al finalizar la digestión se dejaron enfriar las muestras y luego fueron filtradas para posteriormente ser recogidas con la menor cantidad de agua posible directamente al tubo de destilación. (Brown *et al.*, 1967; Robards *et al.*, 1994). El proceso de digestión de las muestras se representa en la siguiente reacción:



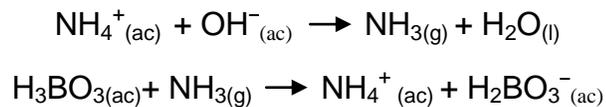
A continuación se muestra un esquema (figura 8) que resume el proceso de digestión realizado a las muestras:



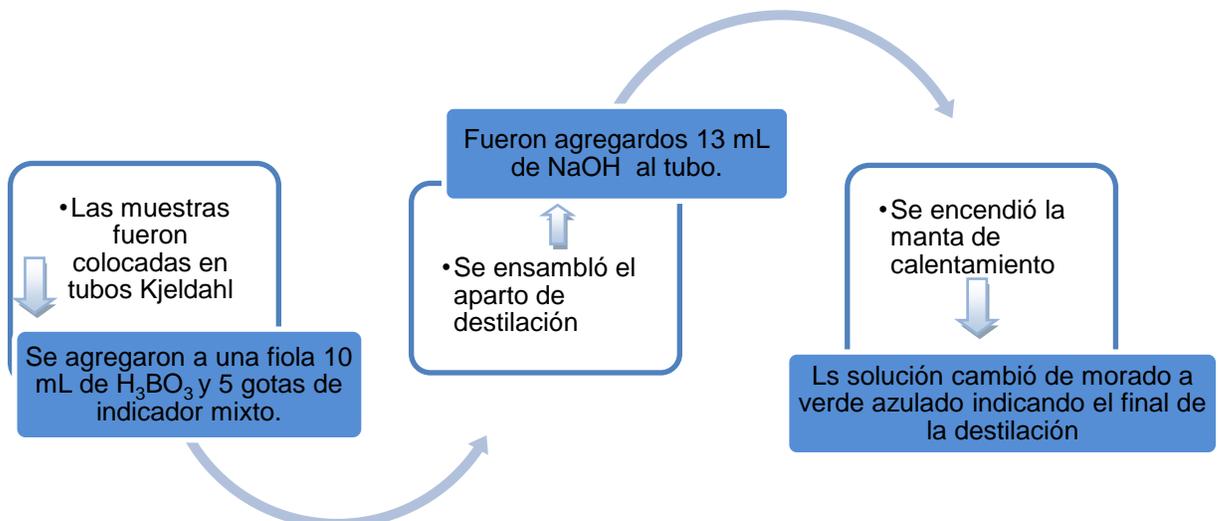
**Figura 8.** Esquema de digestión de las muestras para el análisis de Nt.

**2) Destilación del amonio formado:** en este proceso el amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) es transformado en amoniaco (NH<sub>3</sub>) en presencia de exceso de álcali, por destilación de vapor y es recogido en una solución de ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) al

2%). Para esto la solución obtenida durante la etapa de digestión fue colocada en el tubo Kjeldahl de destilación. Posteriormente, se ensambló el aparato de destilación acoplando el tubo Kjeldahl y una fiola, esta última contuvo 10 mL de ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) al 2% y cinco gotas del indicador mixto (rojo de metilo y azul de metileno en una relación 2:1). Una vez realizado el montaje, fueron agregados 15 mL de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$  35%) al tubo de destilación y el sistema se calentó mediante una manta de calentamiento dejando caer gota a gota  $\text{NaOH}$ . La destilación culminó cuando la coloración de la fiola cambió de morado a verde azulado. (Brown *et al.*, 1967; Robards *et al.*, 1994). En las siguientes reacciones son mostradas en primer lugar la formación de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) a partir de amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) obtenido durante la digestión y en segundo lugar la reacción entre el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y el ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).

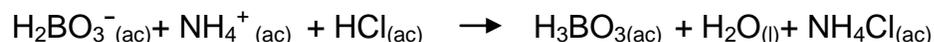


En la figura 9 es mostrado un resumen de los pasos realizados durante la destilación de las muestras para el análisis de Nt.



**Figura 9.** Esquema de destilación realizado para el análisis de Nt.

**3) Valoración del amoniaco destilado:** finalmente, durante esta etapa se llevó a cabo una titulación ácido-base empleando ácido clorhídrico (HCl) estandarizado 0,01M. En este proceso el ión borato es neutralizado con los protones del medio, formándose ácido bórico y cloruro de amonio:



Mediante esta titulación fue determinada la cantidad de nitrógeno en la muestra directamente calculando los moles de ácido clorhídrico consumidos durante la titulación y relacionándolos con la masa inicial de la muestra utilizada (Brown *et al.*, 1967). El porcentaje de nitrógeno fue obtenido de la siguiente manera:

$$\% \text{Nt} = \frac{(V_{\text{HCl muestra}} - V_{\text{HCl blanco}}) \times 100 \times N_{\text{HCl}} \times 14,007}{\text{Peso de muestra (mg)}}$$

Donde:

$V_{\text{HCl muestra}}$ : volumen de ácido consumido por la muestra durante la valoración

$V_{\text{HCl blanco}}$ : volumen de ácido consumido por el blanco durante la valoración.

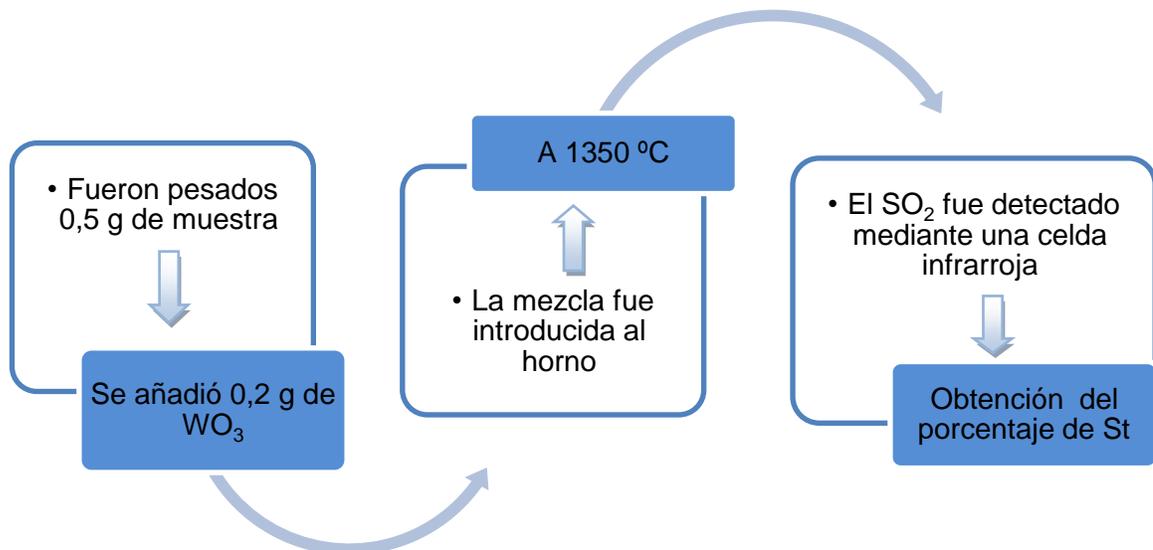
$N_{\text{HCl}}$ : normalidad del ácido.

14,007 g/mol: es el peso molecular del nitrógeno

### 5.2.5. Análisis de azufre total (St)

La determinación de St fue realizada mediante un analizador de azufre marca LECO modelo SC-432. Para esto fueron pesados aproximadamente 0,2 g de muestra (previamente pulverizada) y se colocaron en un bote de combustión, agregando 0,2 g de trióxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ), el cual es utilizado como catalizador. Posteriormente, se introdujo esta mezcla en el horno a una temperatura de 1350 °C y se quemó bajo un flujo de oxígeno. El  $\text{SO}_2$  desprendido fue detectado mediante una celda infrarroja. Finalmente, el sistema computarizado del equipo transformó el resultado de la

absorción en porcentaje de azufre total presente en la muestra (Hernando y Cadahia, 1995). En la figura 10 es mostrado un esquema de los pasos seguidos para el análisis de St.



**Figura 10.** Esquema realizado para el análisis de St.

### 5.3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

Esta etapa consistió en el tratamiento estadístico de los datos obtenidos. Para esto fue realizado el análisis por triplicado de una muestra escogida aleatoriamente con la finalidad de establecer la reproducibilidad (precisión) y el grado de confianza de los métodos analíticos utilizados. Así mismo, dichas replicas permitieron calcular la media, desviación estándar y el coeficiente de variación para los valores obtenidos con el fin de evaluar la variabilidad de los mismos. Por último, para el análisis de cada uno de los elementos estudiados fue analizada una muestra de un patrón certificado para ríos, con el objetivo de evaluar la exactitud de los métodos analíticos utilizados.

## 6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la siguiente sección son presentados y discutidos los resultados obtenidos en los análisis de los sólidos suspendidos en la cuenca del Río Tuy. En primer lugar, son expuestas las concentraciones de carbono total (Ct), carbono orgánico (Corg), carbono inorgánico (Ci), nitrógeno total (Nt) y azufre total (St), seguido de las correlaciones entre ellos y finalmente son presentadas las correlaciones entre las concentraciones de los metales pesados determinados en el trabajo llevado a cabo por Navarro (2011) y las concentraciones obtenidas en esta investigación de los elementos antes mencionados.

Es importante resaltar que para la realización de los gráficos de distribución normal y mapas de distribución espacial para cada elemento, no fueron graficadas las muestras “B” pertenecientes a la campaña de muestreo del Laboratorio Nacional de Hidráulica (tabla 7), ya que estas muestras corresponden a un mismo punto de muestreo y al graficar se superponen los puntos.

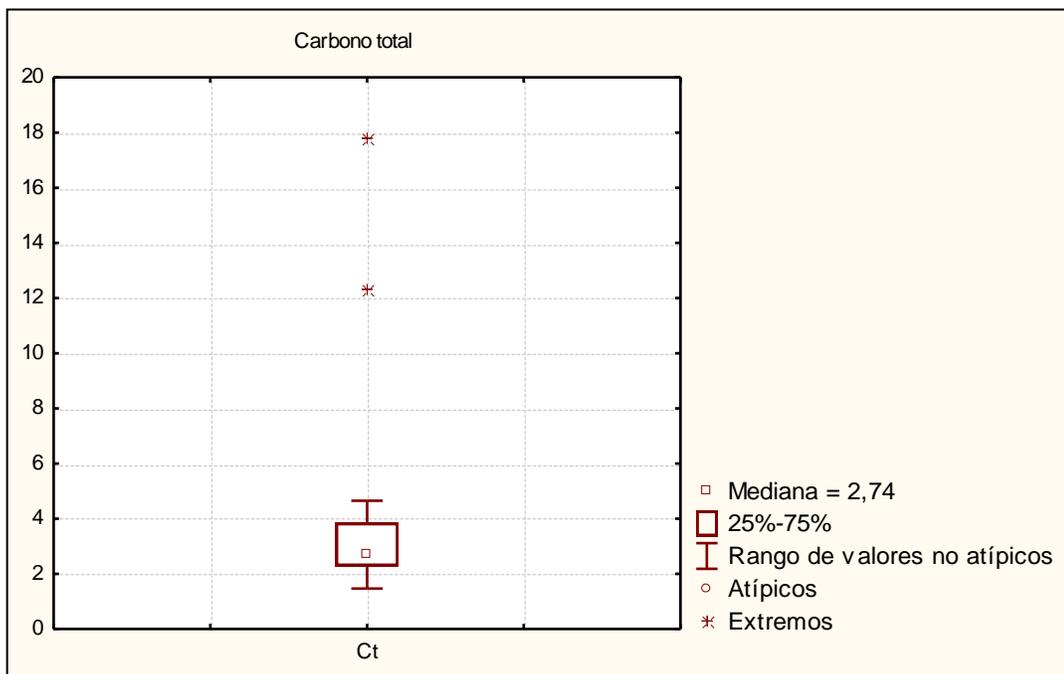
En los apéndices E, F, G, H e I, pueden apreciarse los resultados de la precisión y exactitud para cada una de las metodologías empleadas en los análisis de Ct, Corg, Ci, Nt y St, respectivamente. Estos parámetros estadísticos fueron obtenidos mediante el análisis de una muestra por triplicado y un material de referencia certificado para las determinaciones de carbono (GBW 07309 stream sediment) y las de nitrógeno (patrón certificado para ríos), observándose que los valores obtenidos fueron precisos, ya que hubo buena reproducibilidad en las medidas y exactos debido a que fue obtenido un valor cercano al reportado por el material de referencia.

### **6.1. Carbono total (Ct)**

Las concentraciones obtenidas para el carbono en sus distintas formas (Ct, Corg y Ci) son mostradas en el apéndice C. Los valores de Ct fueron uniformes a lo largo de la cuenca, oscilando entre 1,47 y 4,65% con una mediana de 2,74. A pesar de que las concentraciones fueron uniformes, se encontraron 2 valores extremos pertenecientes a los afluentes Qda. Ocumarito y Qda. Guayas, con 17,83 y 12,35% de Ct, respectivamente. Los valores más bajos fueron determinados en las muestras pertenecientes a Boca de Paparo, ubicada en la desembocadura del río y Ocumare del Tuy con 1,47 y 1,60% de Ct, respectivamente (figura 11).

Es importante resaltar, que no se determinó la concentración de Ct presente en la muestra TUYSS10 correspondiente a Qda. Cúa, debido a la poca cantidad de SS disponible. Sin embargo, el porcentaje de Corg obtenido para dicha muestra fue de 16,17%, por lo que se infiere que el Ct debe ser igual o superior al valor antes mencionado, indicando que la zona correspondiente a Qda. Cúa posiblemente también presente un valor de Ct extremo al igual que Qda. Guayas y Qda. Ocumarito.

Los datos obtenidos en esta investigación, fueron superiores a los establecidos por Nasser (2012), quien determinó la distribución de C, N, P y S en la fracción limo-arcilla (<230) en los sedimentos de fondo del Río Tuy. Esto se debe a que en general las partículas orgánicas presentan baja densidad y son transportadas fácilmente en suspensión, generando que la fracción correspondiente a los SS interactúe más fácilmente con la materia orgánica, en comparación con los sedimentos de fondo. Las concentraciones de Ct para el estudio antes mencionado, oscilaron entre 0,66 y 3,76% y los valores elevados estuvieron asociados a las muestras recolectadas en los afluentes Qda. Cúa, Qda. Ocumarito y Qda. Guayas, coincidiendo con los afluentes que presentaron los valores más altos de Ct en esta investigación.

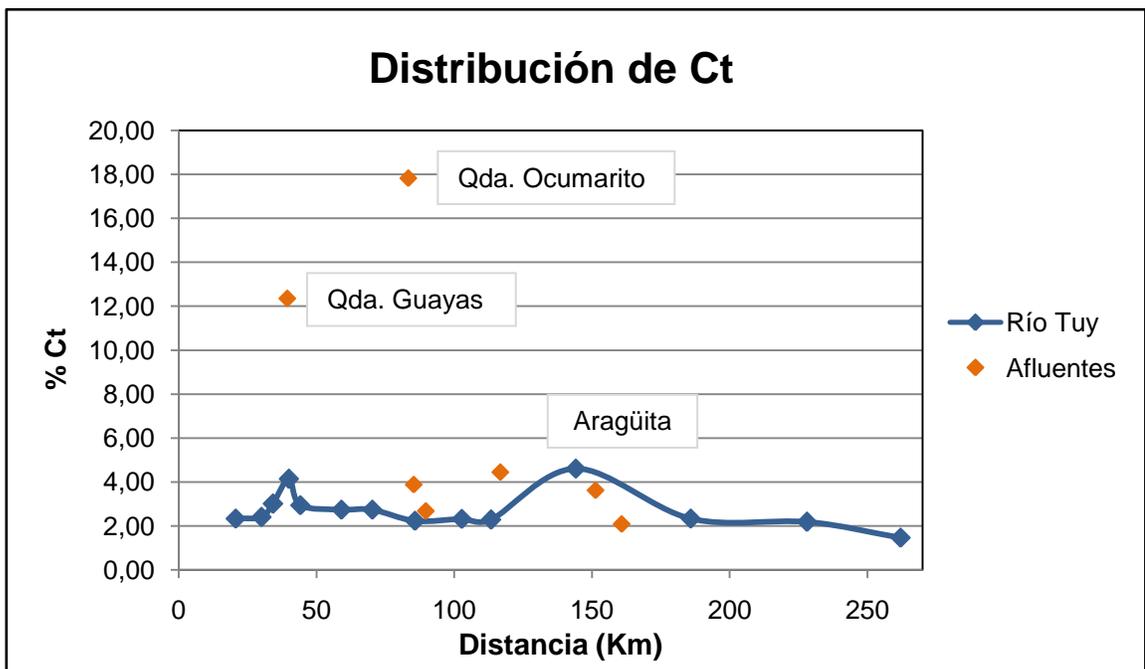


**Figura 11.** Gráfico de cajas y bigotes para Ct

Por su parte, Meléndez (1987) en su estudio sobre la caracterización de la materia orgánica presente en los sedimentos de fondo del Río Tuy, determinó la concentración de Ct en sitios considerados no contaminados, como Hda. Buen Paso, donde obtuvo 0,27% de Ct. Al comparar estos resultados con los obtenidos en esta investigación, se observa un incremento en la concentración de 8 veces el porcentaje obtenido por Meléndez (1987) para la misma zona de muestreo de 2,34% Ct, lo que indica que el incremento poblacional durante los últimos 20 años ha generado un aumento en la concentración de Ct, asociado a las actividades industriales, domésticas y agropecuarias que se vienen desarrollando a lo largo de la cuenca.

En la figura 12 es representada la distribución de Ct a lo largo de la cuenca del Río Tuy, observándose nuevamente que los afluentes que aportan en mayor cantidad este elemento son Qda. Ocumarito (17,83%) y Qda. Guayas (12,35%). Las elevadas concentraciones de Ct en estas zonas pueden ser atribuibles a la gran inyección de efluentes industriales y domésticos, ya que se ubican en sitios donde hay una elevada

densidad poblacional (Figura 13). Sin embargo, desde el punto de vista del río principal, los afluentes considerados como contaminados (Qda. Ocumarito y Qda. Guayas) no afectan el comportamiento general de la distribución de Ct a lo largo del Río Tuy, la cual se mantiene con valores que oscilan entre 1,47 y 4,65%, esto puede ser consecuencia de la baja contribución en volumen que tienen estos afluentes hacia el sistema hidrológico.



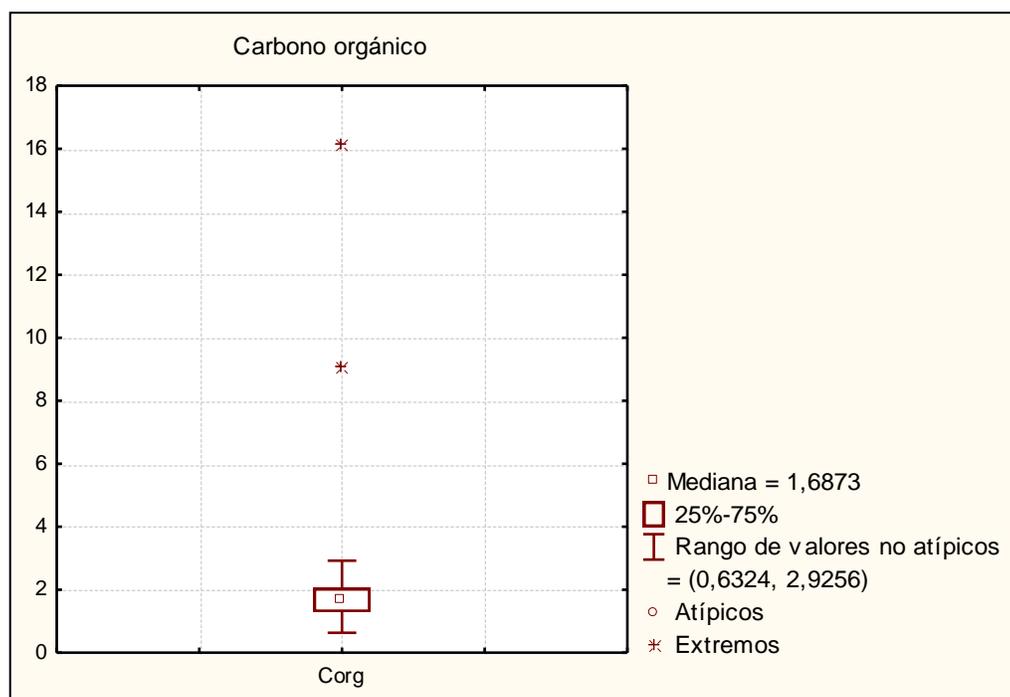
**Figura 12.** Distribución de Ct en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes.

El mapa presentado en la figura 13 permite visualizar la distribución espacial de Ct a lo largo de la cuenca del Río Tuy y sus afluentes, notándose la variación de esta especie desde la naciente (Hda. Buen Paso) hasta la desembocadura (Boca de Paparo) en los 26 puntos de muestreo. Como característica resaltante, se observa una disminución en la concentración de Ct desde la población de Aragüita hasta la desembocadura del Río Tuy en Boca de Paparo, esto puede ser consecuencia del aporte de los afluentes considerados no contaminados como Río Cuirá y Qda. Sapo, Río Taguaza y Río Panaquirito.

**Figura 13.** Mapa de la distribución espacial de Ct en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes.

## 6.2. Carbono orgánico (Corg)

Los valores obtenidos para Corg mostraron variaciones entre 0,63 y 2,93% con una mediana de 1,69. Al igual que en los datos obtenidos para Ct, las principales anomalías se producen en las muestras recolectadas en Qda. Cúa y Qda. Guayas, donde se obtuvieron los valores más elevados de Corg con 16,2 y 9,09%, respectivamente. Otra anomalía de Corg puede ser encontrada en la muestra recolectada en Qda. Ocumarito, la cual no pudo ser analizada debido a la escasa cantidad de SS. En dicha zona se obtuvo el valor más elevado de Ct (17,8 %) y se puede inferir que gran parte del mismo está asociado a la materia orgánica (figura 17), influenciada en su mayoría por las actividades industriales y domésticas que allí se desarrollan. Las concentraciones de Corg pueden observarse en la figura 14.



**Figura 14.** Gráfico de cajas y bigotes para Corg.

La concentración más baja de Corg está asociada a la muestra recolectada en Boca de Paparo en la desembocadura del Río Tuy con 0,63%, la cual también presentó el valor más bajo de Ct. Esto se debe a que en este punto el río ha recibido el aporte de

numerosos afluentes considerados no contaminados, que transportan altas concentraciones de  $O_2$  disuelto, lo que puede generar la descomposición de la materia orgánica y en consecuencia una disminución en la concentración de estas especies, que es reflejada en la desembocadura del río.

Meléndez (1987) encontró valores de Corg más bajos que los actuales, con 1,49% para la muestra correspondiente a Qda. Cúa, mientras que Nasser (2012), en esta misma zona reportó una concentración de 3,19%, observándose un incremento de dos veces la concentración que fue reportada por Meléndez (1987). Tomando en consideración que ambos autores realizaron su estudio en sedimentos de fondo pero utilizando fracciones de sedimentos diferentes (Meléndez <120 y Nasser <230), se esperaría que los valores obtenidos en la presente investigación sean superiores (Qda. Cúa 16,2%), debido a que los elementos estudiados tienden a concentrarse en mayor proporción en los SS, que son predominante en las zonas con mayor grado de contaminación según lo reportado por Guillen (1982).

Por otra parte, Meléndez (1987) estableció una línea base tentativa para la especie de Corg, obteniendo una concentración de 0,73%, considerando que los niveles superiores a dicho valor son producto de contaminación. En función de esto, los valores de Corg determinados en esta investigación, en su mayoría son elevados si se comparan con los valores esperados para sistemas fluviales considerados no contaminados como los propuestos por Meléndez (1987), lo que es indicativo de la elevada influencia que ejercen las actividades antrópicas en la concentración del Corg transportado en los SS de la cuenca del Río Tuy.

La concentración de Corg observada en Qda. Cúa (16,2%) puede estar asociada a la alta densidad urbana y a la presencia de asentamientos industriales que se desarrollan en dicha zona. En esta área el río entra en una zona aluvial, donde las aguas presentan un menor contenido de  $O_2$  disuelto, lo que genera una mayor preservación de la materia

orgánica, lo cual es proporcional a una mayor acumulación de la misma en los SS (Lugo, 1982).

La elevada concentración de Corg obtenida en Qda. Guayas (9,09%), puede ser atribuida al ingreso de efluentes industriales que generan desechos orgánicos, ya que esta zona presenta la densidad industrial más alta de la cuenca según Lugo (1982). Además, en esta área Raíces (1982), detectó los menores valores de oxígeno disuelto al igual que los mayores valores en la demanda química de oxígeno, lo que es indicativo de una alta contaminación orgánica.

A través del mapa de distribución espacial (figura 15) puede apreciarse el comportamiento de Corg a lo largo del Río Tuy y sus afluentes. Dicho comportamiento es similar al observado para Ct, indicando que posiblemente la distribución de Ct está controlada por el Corg.

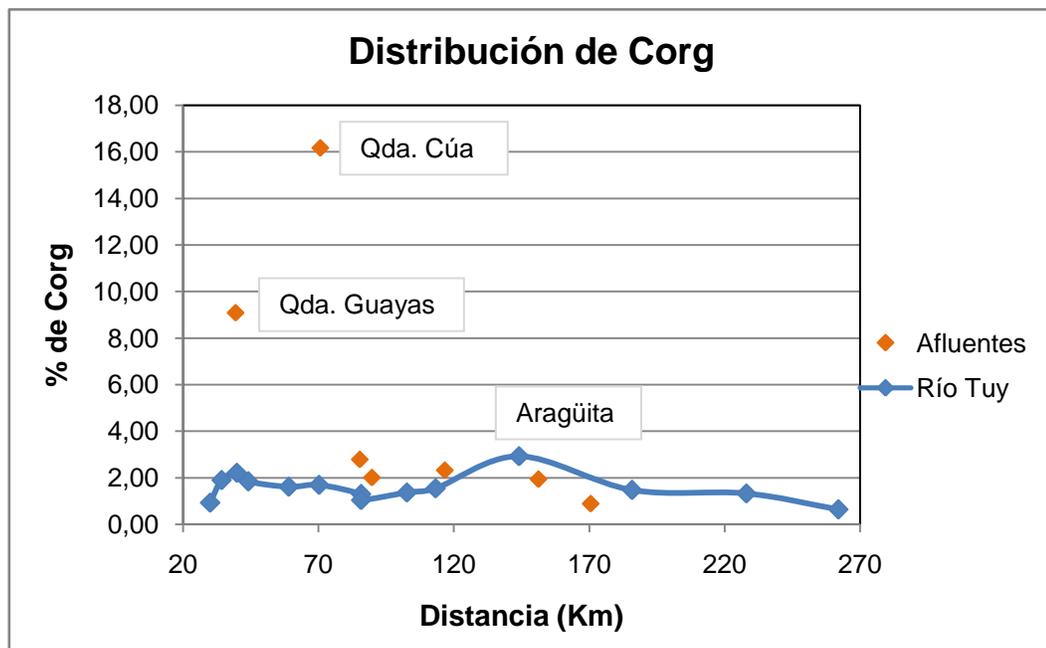
El porcentaje de Corg encontrado en las estaciones Guaire (2,32%) y Araguita (2,93%) pueden asociarse a las aguas servidas que provienen de la ciudad de Caracas (Nasser 2012), incorporadas al Río Tuy a través del Río Guaire que afectan la concentración de esta especie aguas abajo de este punto, las cuales podrían contener grandes cantidades de ácidos grasos, detergentes no biodegradables, entre otros. (Meléndez, 1987).

En Qda. Charallave se obtuvo un valor de Corg ligeramente elevado (2,79%), el cual puede estar siendo influenciado por las actividades domésticas cercanas a la zona. El Río Taguaza considerado como un afluente no contaminado (Henríquez, 2011), presenta un valor de 1,94% de Corg, dicha concentración se atribuye a que esta zona se encuentra dentro de un bosque húmedo, donde el aporte de materia orgánica por parte de la vegetación es elevada. Además, se observa una disminución de la concentración de Corg desde la población de Araguita hasta la desembocadura del Río Tuy, esto se debe a que el río atraviesa la zona correspondiente al Parque Nacional Guatopo, donde recibe el aporte de numerosos afluentes considerados no

contaminados, los cuales contienen altas concentraciones de oxígeno disuelto que pueden generar la descomposición de la materia orgánica. Estos resultados coinciden con los reportados por Guillén (1982), Meléndez (1987) y García (1990).

**Figura 15.** Mapa de la distribución espacial de Corg en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes.

El gráfico de distribución obtenido para Corg (figura16) es muy similar al presentado para Ct. Los valores más elevados para el porcentaje de Corg son detectados en los mismos puntos de muestreo (Qda. Cúa 16,2 y Qda. Guayas 9,09%) donde se consiguió el mayor valor de Ct. Nuevamente se observa que la inyección de estos afluentes contaminados al parecer no afecta la distribución de Corg a lo largo del Río Tuy.

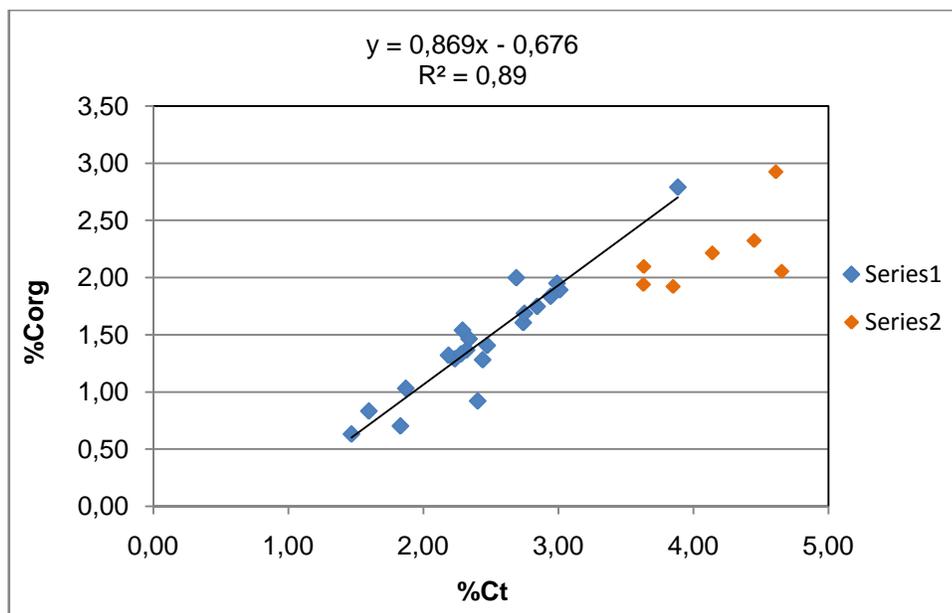


**Figura 16.** Distribución de Corg en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes.

En la figura 17, es presentado el gráfico de correlación entre Ct y Corg, donde es observada cierta correlación entre ambas variables ( $r^2$ : 0,89), indicando que posiblemente el Corg controla directamente la concentración de Ct en los SS.

Es importante resaltar que el valor perteneciente a Qda. Guayas no se incluyó en la figura, ya que al ser un valor muy elevado no permitía observar el comportamiento general de las muestras a esa escala de concentración. Así mismo, la población de datos que se encuentran en la serie 2, tampoco fueron incluidos en la correlación, debido a que presentan una tendencia diferente en comparación con la mayoría de los

datos. Esto se explica en función de la litología de la zona, ya que las muestras que se encuentran en este grupo de datos, poseen un aporte significativo de carbonato, derivado de las distintas formaciones a través de las cuales drenan los ríos, como Fm Las Mercedes, Complejo El Tinaco, Fm Siquire y Complejo de Conoropa (figura 15).



**Figura 17.** Gráfico de correlación Ct con respecto a Corg.

En la tabla 8 son mostradas las concentraciones de Corg obtenidas para las muestras recolectadas en la campaña de muestreo “C” (2013), comparándolas con las concentraciones obtenidas para las muestras pertenecientes a la campaña de muestreo “A” (2010). En general, las muestras recolectadas en 2013, presentan valores inferiores a los obtenidos para las muestras recolectadas en 2010, a excepción de la muestra perteneciente al Río Guaire, donde se encontró un aumento en la concentración de Corg en la actualidad.

La disminución de Corg encontrada en las muestras recolectadas en 2013, podría ser producto de las condiciones del sistema hidrográfico al momento de la toma de muestras, debido a que probablemente fueron recolectadas en sitios donde el río

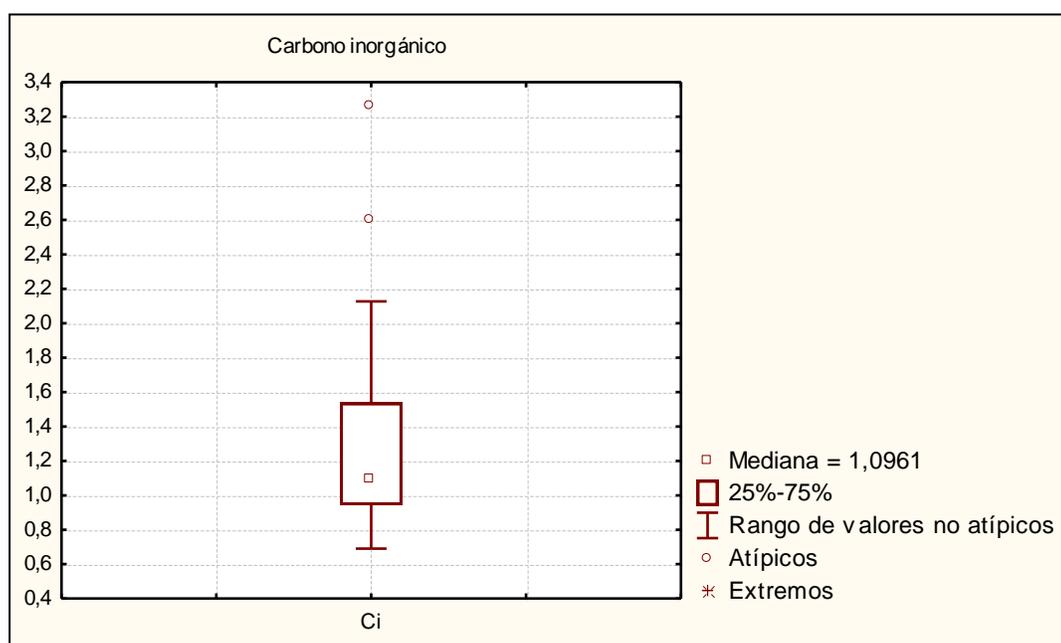
presentaba mayor energía, generando mayor dispersión de los SS, causando un efecto de dilución del Corg. Igualmente, esto puede ser atribuido a una fuente antrópica puntual que generó un aumento significativo del Corg durante el periodo de muestreo “A” realizado en el 2010.

**Tabla 8.** Concentración de Corg para los períodos de muestreo “A” (2010) y “C” (2013).

<b>Muestra</b>	<b>% Corg (2010) “A”</b>	<b>% Corg (2013) “C”</b>
<b>Hacienda Buen Paso</b>	-	1,80
<b>Río Guaire</b>	2,32	5,84
<b>Qda. Cúa</b>	16,17	8,69
<b>Cúa</b>	1,69	1,30
<b>Paparo</b>	0,63	0,36
- No fue determinado		

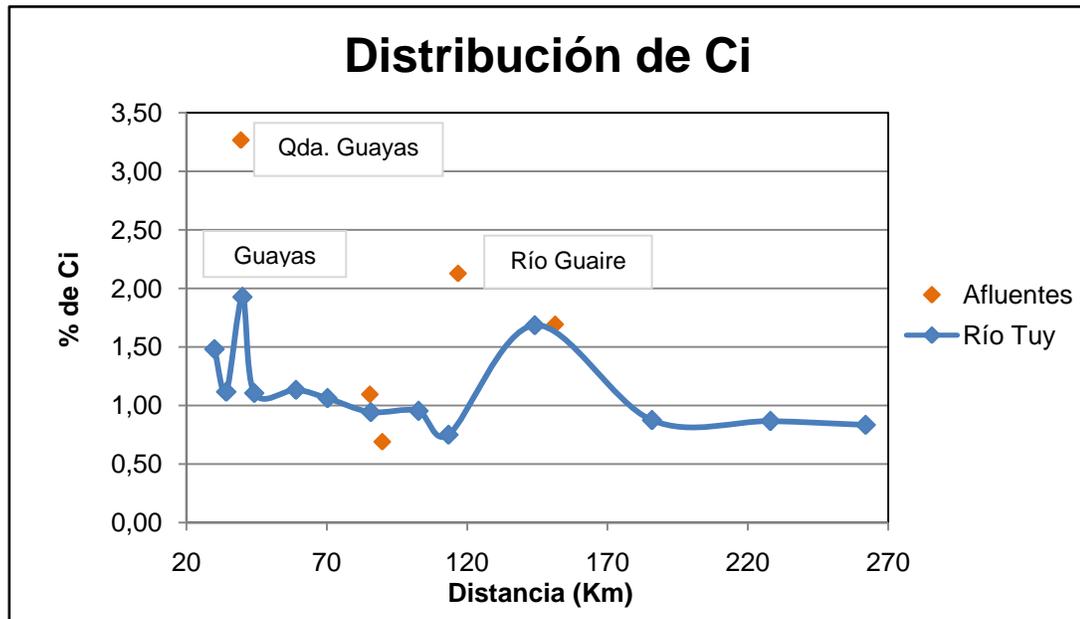
### 6.3. Carbono inorgánico

Los valores obtenidos para la concentración de Ci estuvieron comprendidos entre 0,69 y 2,13% con una mediana de 1,09. Las muestras recolectadas en Qda. Guayas y Boca de Cagua fueron las que presentaron los valores más elevados con 3,26 y 2,60% de Ci, respectivamente. En la figura 18 se muestran las concentraciones de esta especie.



**Figura 18.** Gráfico de cajas y bigotes para Ci.

En la figura 19 se muestra el gráfico de distribución de Ci en la cuenca del Río Tuy, donde se observa que los afluentes Qda. Guayas y Río Guaire son los que presentan los valores más elevados con 3,26 y 2,13% de Ci, respectivamente. De manera general, en los gráficos de distribución obtenidos para Ct, Corg y en este caso Ci, las zonas que presentaron las mayores anomalías fueron Qda. Cúa, Qda. Guayas, Qda. Ocumarito y Aragüita, indicando que en los primeros 150 Km de recorrido del Río Tuy las actividades antrópicas ejercen un fuerte impacto sobre la concentración de dichas especies en los SS.



**Figura 19.** Distribución de Ci en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes.

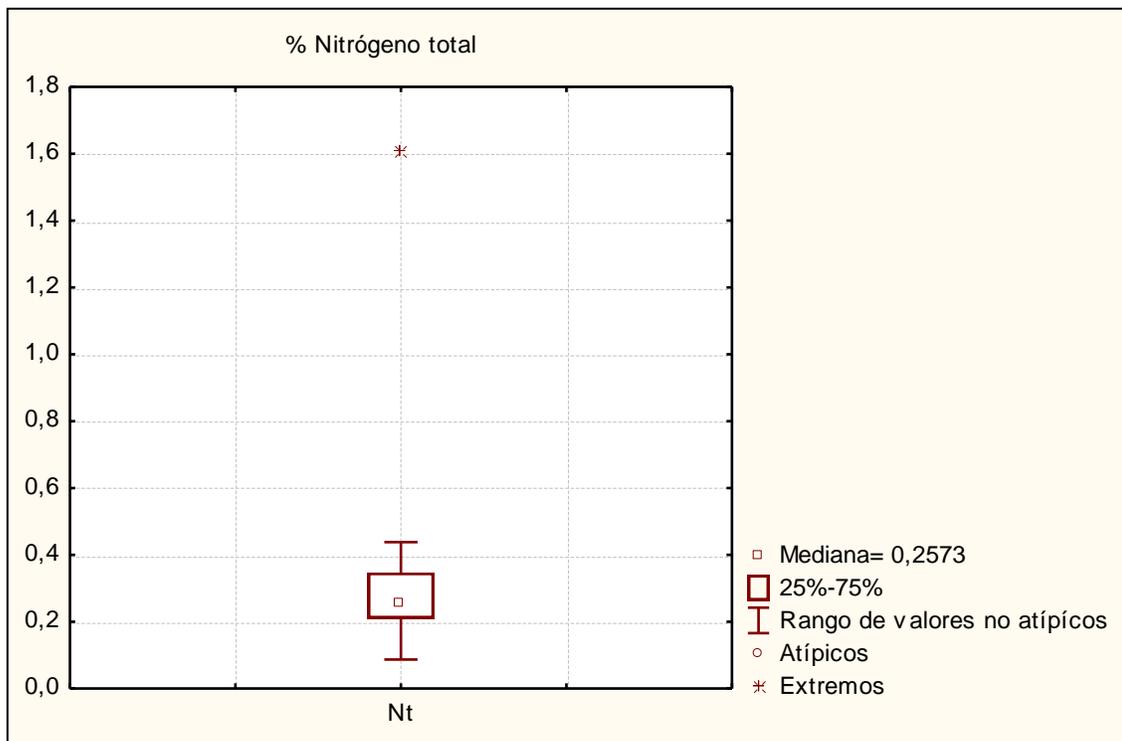
Las muestras que presentan los valores más elevados de Ci se encuentran en zonas cercanas entre sí, en la figura 20 se visualiza el mapa de distribución espacial de Ci en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes. Los valores de Ci encontrados en Guayas (3,26%), Qda guayas (1,93%) y la muestra correspondiente a Hda. Santa Teresa (1,48%), pueden ser atribuidos a la litología especialmente a la presencia de areniscas calcáreas, calizas, conglomerados y fragmentos calcáreos provenientes de la Formación Las Mercedes y el Complejo El Tinaco. Por otra parte, los valores observados en Araguaita (1,68%), Río Guaire (2,13%) y Taguacita (1,69%) son asociados igualmente a la Formación Las Mercedes y a la Formación Siquire, la cual consiste en abundantes areniscas calcáreas y conglomerados líticos de cemento calcáreo (Nasser, 2012).

Estos resultados pueden ser comparados con los obtenidos por Nasser (2012), quien asoció los valores de Ci a la litología de la zona, principalmente al aporte realizado por La Formación Siquire, Formación Tuy y Formación Las Mercedes

**Figura 20.** Mapa de la distribución espacial de Ci en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes.

#### 6.4. Nitrógeno total

Las concentraciones obtenidas para el Nt son mostradas en el apéndice C. Los valores determinados en los SS de la cuenca del Río Tuy muestran variaciones entre 0,09 y 0,44% con una mediana de 0,26. A pesar de que los datos son homogéneos, se observa un valor extremo, perteneciente a la muestra recolectada en Qda. Guayas (1,61%). En la figura 21 se muestra el resumen los valores obtenidos para Nt a través de una caja gráfica.



**Figura 21.** Gráfico de cajas y bigotes para Nt.

Meléndez (1987) en su trabajo realizado acerca de la caracterización de la materia orgánica presente en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, estableció una línea base tentativa para la concentración de Nt en sitios considerados no contaminados, obteniendo un valor de 0,12%. Sin embargo, como es de esperarse en la presente investigación, en todas la muestras a excepción de la recolectada en El Consejo (0.09%) fueron determinados valores de concentración superiores a la línea

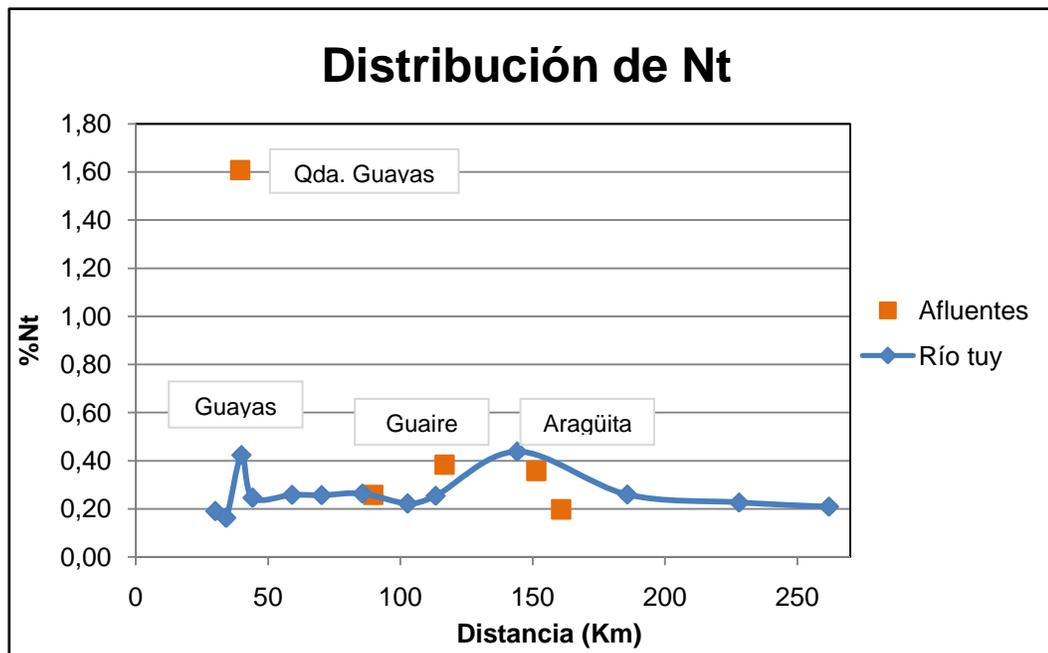
base tentativa propuesta por Meléndez (1987), indicando nuevamente que el crecimiento poblacional durante las últimas dos décadas ha generado un aumento en la concentración de los elementos analizados en la presente investigación.

Similar a lo reportado para Corg, la muestra que presenta el mayor valor de Nt corresponde a Qda. Guayas (1,61%), esto es debido a que posiblemente las concentraciones de Nt están controladas directamente por la materia orgánica. Así mismo, el valor más bajo correspondió a la muestra recolectada en El Consejo "B" (0,09%), parecido a lo reportado por Nasser (2012) quien determinó el menor valor de Nt para esta misma zona (El Consejo) con 0,05%.

Es importante resaltar la investigación realizada por Dinelli *et al.* (2005) en los sedimentos de fondo del Río Arno en Italia, donde los valores obtenidos para Nt en el río mostraron variaciones entre 0,01-0,45%, mientras que en los afluentes se observaron intervalos de concentración más amplios que oscilaron entre 0,06-0,94%. Estos valores coinciden con los reportados en la presente investigación, donde las concentraciones a lo largo del Río Tuy variaron entre 0,09-0,44% y en los afluentes entre 0,26-1,61%. Esto se debe a que el Río Tuy durante su recorrido, recibe el aporte de numerosos afluentes, los cuales presentan mayores cantidades de O<sub>2</sub> disuelto generando la descomposición de la materia orgánica, conllevando a la disminución de Nt en los SS transportados a lo largo de este cauce principal.

En la figura 22, es visualizado el gráfico de distribución para el Nt en los SS de la cuenca del Río Tuy, donde se observa la principal anomalía para la muestra correspondiente a Qda. Guayas (1,61%), Sin embargo, es de esperarse que los afluentes Qda. Ocumarito y Qda. Cúa, arrojen anomalías similares debido a que presentan elevadas concentraciones de Corg, el cual posiblemente controla la concentración de Nt. Es importante destacar que no fueron determinadas las concentraciones de N para dichos afluentes, debido a la poca cantidad de muestra.

Por otra parte, los valores obtenidos para los afluentes parecieran no afectar la concentración de Nt en el río principal, esto podría atribuirse al hecho de que la entrada de los afluentes hacia la corriente principal no es lo suficientemente grande.



**Figura 22.** Distribución de Nt en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes.

En la figura 23, se visualiza el mapa de distribución espacial de Nt, donde se observa una disminución en la concentración de dicho elemento desde la población de Araçüita hasta Boca de Paparo en la desembocadura del río. Esto nuevamente es explicado en vista de que el río en esta zona atraviesa el Parque Nacional Guatopo, donde recibe el aporte de numerosos afluentes considerados no contaminados. Sin embargo, la concentraciones de Nt siguen siendo superiores a los valores esperados para un sistema fluvial no contaminado según la línea base tentativa propuesta por Meléndez (1987). Esto ocurre debido al aporte que recibe el río principal en esta zona del afluente considerado contaminado Río Cauçagua (0,20%), que transporta los efluentes industriales y domésticos provenientes de las poblaciones de Guarenas y Guatire.

En la tabla 9 se visualizan las concentraciones de Nt determinadas para las campañas de muestreo “A” y “C”. En este caso, se observa un ligero aumento en la concentración de Nt para las muestras captadas en el periodo de muestreo “C” (2013). Sin embargo, las diferencias entre ambas campañas de muestreo, no son muy significativas, por lo tanto, las explicaciones mencionadas para las concentraciones de Corg son válidas para este caso. Aunado a esto, no pudieron analizarse todas las muestras debido a la poca cantidad de SS disponibles.

**Tabla 9.** Concentración de Nt para los períodos de muestreo “A” (2010) y “C” (2013).

<b>Muestra</b>	<b>% Nt (2010) “A”</b>	<b>% Nt (2013) “C”</b>
<b>Hacienda Buen Paso</b>	-	0,07
<b>Río Guaire</b>	0,38	-
<b>Qda. Cúa</b>	-	1,10
<b>Cúa</b>	0,26	0,28
<b>Paparo</b>	0,21	0,32
- No determinado		

**Figura 23.** Mapa de la distribución espacial de Nt en la cuenca del Río Tuy y sus principales afluentes.

#### 6.4.1. Relación C/N

Las relaciones C/N obtenidas en esta investigación son visualizadas en la tabla 10. Los valores determinados están en el intervalo comprendido entre 3,01 correspondiente a la muestra TUYSS26 recolectada en Boca de Paparo y 11,63 perteneciente a la muestra TUYSS16A tomada en El Consejo, con un promedio de 6,18, considerablemente más bajos que los esperados para la materia orgánica de origen terrestre prístina, cuyos valores según Muller (1977) están entre 14 y 30.

**Tabla 10.** Relaciones C/N obtenidas para los análisis realizados sobre los SS de la cuenca del Río Tuy y sus afluentes. Campañas de muestreo “A” y “B”.

Muestra	C/N	Muestra	C/N
TUYSS 2	4,84	TUYSS 18B	5,59
TUYSS 3	5,22	TUYSS 19A	5,41
TUYSS 4	5,65	TUYSS 19B	4,82
TUYSS 6	6,22	TUYSS 20A	6,05
TUYSS 7	6,56	TUYSS 20B	6,05
TUYSS 11	4,89	TUYSS 21A	5,09
TUYSS 12	7,74	TUYSS 21B	5,33
TUYSS 13	6,15	TUYSS 22A	5,82
TUYSS 14	6,05	TUYSS 22B	10,55
TUYSS 15	6,68	TUYSS 23B	5,19
TUYSS 16A	11,63	TUYSS 24A	5,64
TUYSS 16B	8,12	TUYSS 24B	5,80
TUYSS 17A	7,47	TUYSS 26	3,01
TUYSS 17B	6,03	<b>Promedio</b> 6,18	
TUYSS 18A	5,44		

La relación de C/N es un parámetro utilizado para indicar el efecto de la materia orgánica sobre la disponibilidad del nitrógeno (Fassbender y Bornemisza, 1987). Esta relación ha sido utilizada en numerosos estudios para clasificar el origen de la materia orgánica en suelos, luego fue aplicada en sedimentos de sitios no contaminados.

Algunos estudios han utilizado esta relación para establecer el origen de la materia orgánica en sistemas fluviales contaminados, como el trabajo realizado por Dinelli *et al.* (2005) en la cuenca del Río Arno. Ongric *et al.* (2008), establecieron que los valores de C/N para los diferentes tipos de materia orgánicas son: a) para valores de C/N entre 5-8 origen fitoplancton b) entre 10-30 micrófitas y c) valores superiores a 50, materia orgánica proveniente de plantas terrestres. No obstante, estudios realizados sobre el crecimiento de algas bajo diferentes condiciones de limitación de nutrientes, sugieren que puede ser erróneo realizar una interpretación rígida dentro de estos intervalos, particularmente cuando existen restricciones en la disponibilidad de N. Por otro lado, el estudio realizado por Hecky *et al.* (1993) sugieren nuevos intervalos en función de la limitación de N, como se observa a continuación: a) valores de C/N < 8,3; cuando existe un crecimiento algal en un intervalo donde el N no es un limitante fisiológico; b) valores entre  $8,3 < C/N < 14,6$ ; indica un grado moderado de N y c)  $C/N > 14,6$ ; indica una limitación importante de N. Estos intervalos definidos en función de la limitación de N, cuestionan el significado y los intervalos propuestos en la clasificación convencional anteriormente descrita. Sin embargo, en esta investigación el N no actúa como un nutriente limitante, por tal motivo se utilizaron los parámetros propuestos por Ongric *et al.* (2008).

Los resultados obtenidos en este trabajo son similares a los reportados por Dinelli *et al.* (2005) en los sedimentos fluviales de la cuenca del Río Arno, quienes indicaron que relaciones C/N que se encuentran en el intervalo comprendido entre 3,2 y 12,4 (C/N: media: 8,7), son indicadoras de materia orgánica de origen predominantemente mixto, reflejando la contribución del suelo a los sedimentos del río, la degradación de la materia orgánica y la presencia de aguas residuales urbanas.

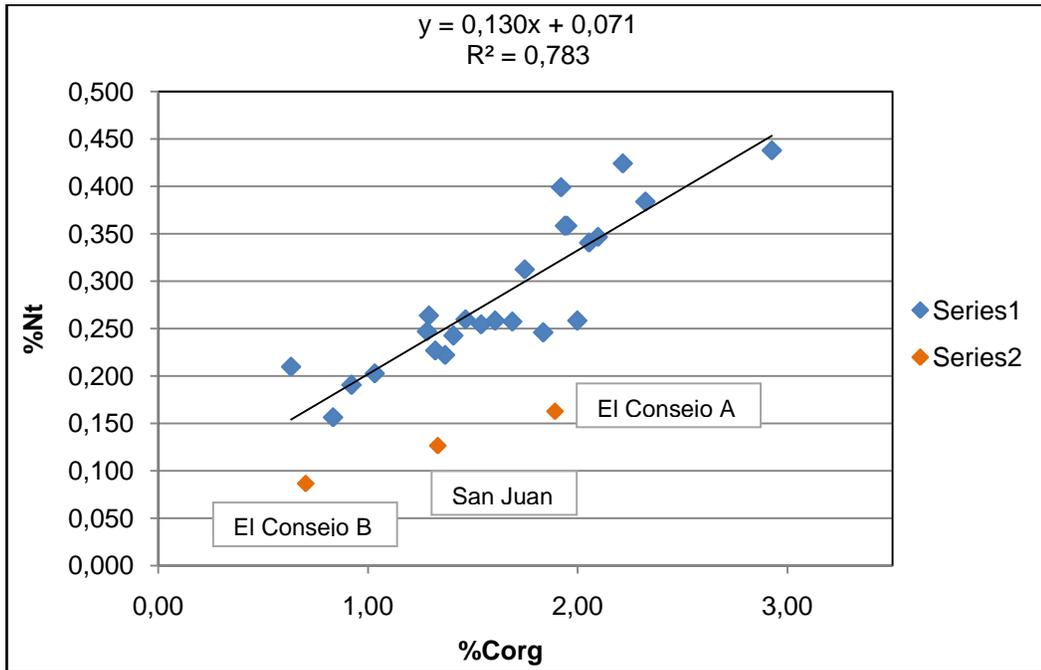
Según el rango de la relación C/N (3,01-11,63) obtenida en esta investigación, se puede inferir que la materia orgánica tiene su origen en las micrófitas según la clasificación convencional; Sin embargo, se puede mencionar que la materia orgánica

en la zona de estudio está siendo influenciada por factores antrópicos y puede tener un origen principalmente mixto, natural (micrófitas y fitoplancton) y antrópico (presencia de aguas residuales urbanas), similar a lo reflejado por Dinelli *et al.* (2005).

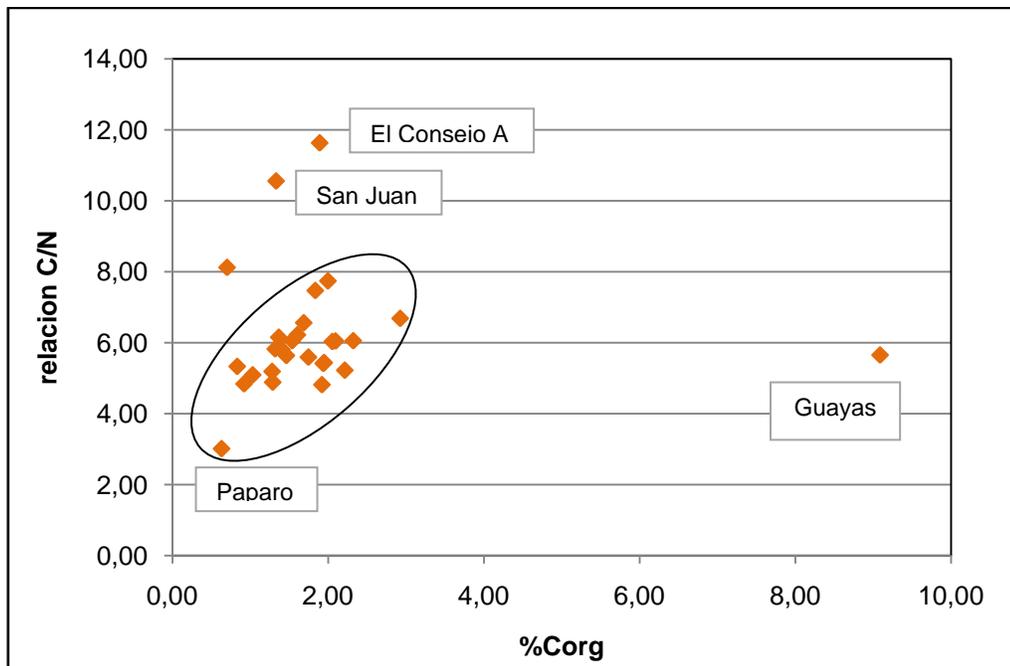
En general, los valores de C/N obtenidos en esta investigación son consistentes con los valores reportados por Nasser (2012), quien obtuvo relaciones C/N que oscilaron entre 1,09-12,10, con una media de 6,11 y de acuerdo con estos resultados concluyó que posiblemente la materia orgánica en la cuenca del Río Tuy está originada en el fitoplancton y micrófitas, con un importante aporte antrópico.

En la figura 24 se aprecia el gráfico de correlación entre Corg y Nt para las muestras de SS en la cuenca del Río Tuy, observándose una tendencia definida, exceptuando a las muestras recolectadas en Qda. Guayas, que no se incluyó en la figura, debido a que presentó un valor elevado y no permitía observar el comportamiento general de las muestras a esa escala de concentración, así como, la población de datos de la serie 2, los cuales presentan una tendencia diferente a la encontrada para la mayoría de los datos. El coeficiente de correlación lineal ( $r^2$ ) obtenido fue de 0,78, lo que corrobora que existe cierta relación entre estos elementos, lo que sugiere que el contenido de N en los SS de la cuenca del Río Tuy, está controlado principalmente por fuentes orgánicas. Dicho coeficiente es parecido al obtenido por Nasser (2012) para ambas especies ( $r^2$ : 0,79).

Con la finalidad de evaluar la tendencia que presentan las muestras El Consejo A-B y San Juan, se realizó un gráfico de correlación entre la relación C/N con respecto al Corg, visualizado en la figura 25. En el gráfico se observa claramente que las tres muestras (El consejo A, El Consejo B y San Juan) presentan una tendencia diferente al resto de la población de datos, esto se debe a que en estas zonas, probablemente la materia orgánica posee un origen distinto.



**Figura 24.** Gráfico de correlación de Corg con respecto a Nt.



**Figura 25.** Correlación entre C/N con respecto al Corg.

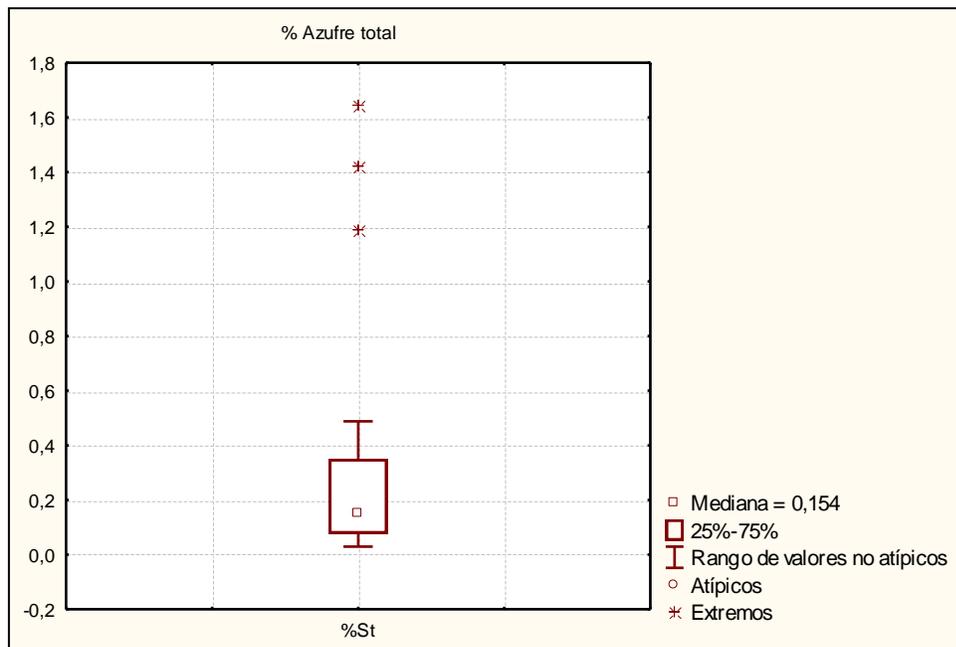
Las relaciones C/N obtenidas en las campañas de muestreo “A” y “C” pueden ser observadas en la tabla 11. La comparación de los dos períodos indica que las muestras pertenecientes a campaña “A”, presentan valores superiores a los obtenidos para la campaña “C”. Tal como en el caso del Corg, esta disminución en período 2013 (“C”), podría ser producto de las condiciones del sistema hidrográfico al momento de la toma de muestras, ya que probablemente fueron recolectadas en sitios donde el río presentaba mayor energía, generando mayor dispersión de los SS, causando un efecto de dilución del Corg, lo que conlleva a una disminución en la concentración de dicha especie y proporcional a esto, una disminución en la relación C/N.

**Tabla 11.** Relaciones C/N obtenidas para los períodos de muestreo “A” (2010) y “C” (2013).

<b>Muestra</b>	<b>C/N (2010) “A”</b>	<b>C/N (2013) “C”</b>
<b>Hacienda Buen Paso</b>	-	24,6
<b>Río Guaire</b>	6,05	-
<b>Qda. Cúa</b>	-	7,87
<b>Cúa</b>	6,56	4,72
<b>Paparo</b>	3,01	1,14
- No determinado		

### 6.5. Azufre total

El apéndice C muestra los valores correspondientes al porcentaje de St obtenido en las muestras de SS a lo largo del Río Tuy y sus afluentes. Las variaciones en las concentraciones de St estuvieron comprendidas dentro del intervalo de 0,03 y 0,49%, con una mediana de 0,15. Los afluentes Qda. Cúa, Qda. Guayas y Qda. Ocumarito arrojaron las mayores concentraciones con 1,65%, 1,42% y 1,19% de St, respectivamente. De manera general, las zonas que presentaron los valores más elevados de Ct, Corg y Ci, Nt y St corresponden a los afluentes Qda. Cúa, Qda. Guayas y Qda. Ocumarito lo que puede estar indicando el gran impacto que ejercen las actividades antrópicas que se desarrollan en dichas zonas en la concentración de cada una de los especies antes mencionadas. En la figura 26 son mostrados los datos de concentración obtenidos para St a través de una caja gráfica.

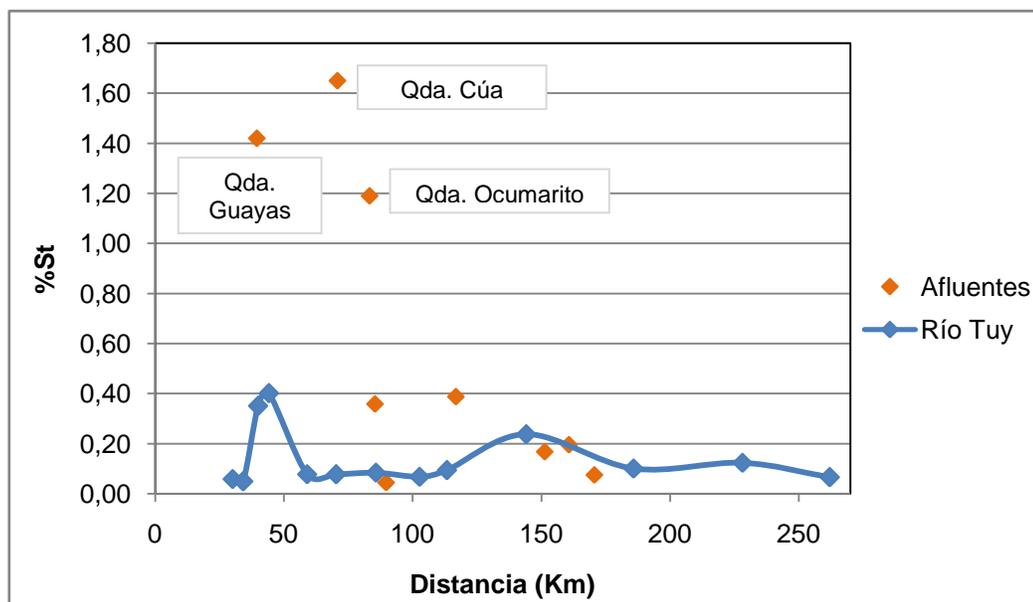


**Figura 26.** Gráfico de cajas y bigotes para St

El porcentaje de St determinado es elevado si es comparado con otros sistemas naturales que han sido estudiados, como los datos obtenidos por Dinelli *et al.* (2005) en

la cuenca del Río Arno, donde establecieron valores que fluctuaron en el rango de 0,01-0,44% de St. Sin embargo, exceptuando los puntos donde fueron obtenidas las concentraciones más elevadas (Qda. Cúa, Qda. Guayas y Qda. Ocumarito) en esta investigación, se obtiene un intervalo de concentración que varía entre 0,03 y 0,40% de St, muy parecido a lo reportado por Dinelli *et al.* (2005). Esto puede estar indicando que la concentración de S presente en las muestras correspondientes a Qda. Cúa, Qda. Guayas y Qda. Ocumarito, está siendo influenciado por las actividades antrópicas que tienen lugar en dichas zonas.

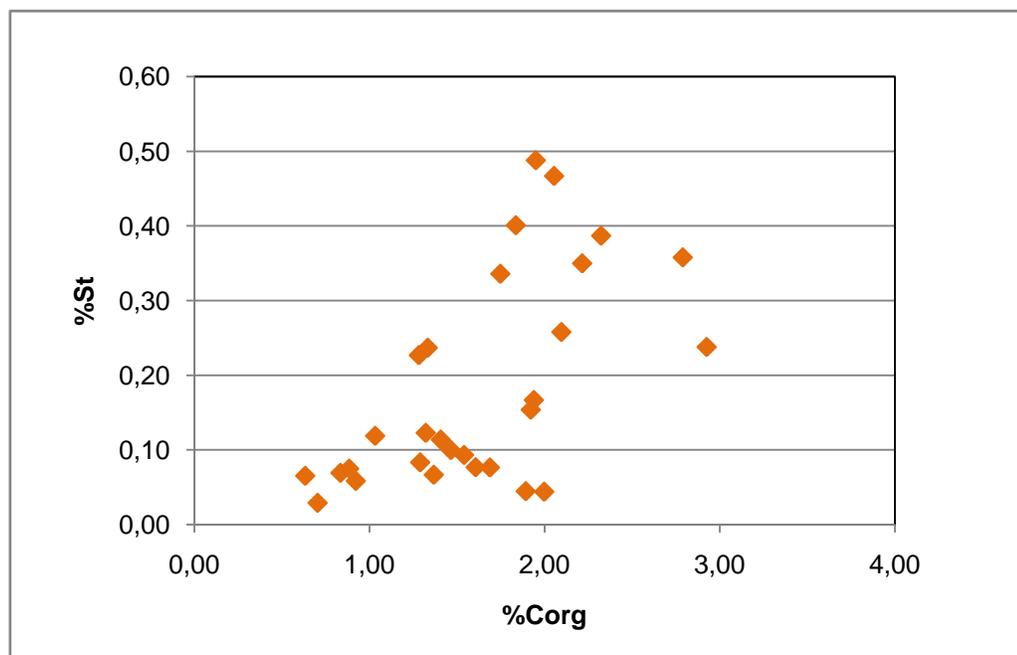
La distribución de St a lo largo de la cuenca del Río Tuy y sus afluentes es mostrada en la figura 27, observando como característica más resaltante las muestras asociadas a los afluentes Qda. Cúa, Qda. Guayas y Qda. Ocumarito, las cuales presentan las concentraciones más elevadas de dicho elemento, esto ocurre en lugares donde los valores para los otros elementos estudiados son igualmente elevados y donde se desarrollan actividades industriales, domesticas y agropecuarias.



**Figura 27.** Distribución de St en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes.

La correlación entre Corg y St en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes, es visualizada en la figura 28, donde se observa claramente que no hay correlación entre estos elementos, indicando que probablemente el S presente en lo SS está asociado principalmente a fases inorgánicas, contrario a lo reportado por Dinelli *et al.* (2005) quienes encontraron buenas relaciones entre estos elementos ( $r^2: 0,79$ ) y relacionaron el S principalmente con la materia orgánica.

El azufre inorgánico, probablemente proviene de fuentes naturales, donde hay ocurrencia de sulfuros como en la Formación Las Mercedes, en la cual hay presencia principalmente de piritita ( $FeS$ ) y a través de la cual drenan algunos de los principales afluentes del Río Tuy, como Río Aragüita, Qda. Cúa y Qda. Charallave. Así mismo, puede estar asociado a partículas de sulfato provenientes de fertilizantes utilizados en actividades agrícolas, las cuales abundan en algunas zonas de la cuenca. En la figura 29 se observa el mapa de distribución espacial de St en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes.



**Figura 28.**Gráfico de correlación de Corg con respecto a St.

En la tabla 12, se muestran las comparaciones entre las concentraciones de St obtenidas para las campañas de muestreo “A” y “C”. Las diferencias entre ambas épocas son muy pequeñas a excepción de la muestra recolectada en Qda. Cúa, donde se observa una disminución significativa en la concentración de S durante el período de 2010, producto del efecto de dilución generado por el aumento del volumen de agua.

**Tabla 12.** Concentración de St obtenida para los períodos de muestreo “A” (2010) y “C” (2013).

<b>Muestra</b>	<b>St (2010) “A”</b>	<b>St (2013) “C”</b>
<b>Hacienda Buen Paso</b>	-	0,14
<b>Río Guaire</b>	0,15	-
<b>Qda. Cúa</b>	1,65	3,49
<b>Cúa</b>	0,08	0,13
<b>Paparo</b>	0,07	0,05
- No determinado		

**Figura 29.** Mapa de la distribución espacial de St en la cuenca del Río Tuy y sus principales afluentes.

## **6.6. Relación entre C, N y S con los metales Al, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Fe, Ni, Mn, Pb y Zn**

Navarro (2011), en su estudio llevado a cabo en la cuenca del Río Tuy sobre los metales pesados en los sólidos suspendidos, realizó la determinación de los elementos Al, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Fe, Ni, Mn, Pb y Zn. En esta investigación las especies Co, Cu, Mn, Pb y Zn fueron extraídas preferencialmente con HCl 1M de las fases geoquímicas asociadas a carbonatos, oxi-hidróxidos amorfos y especies sorbidas superficialmente (e intercambiables), atribuyendo esto principalmente a factores litológicos. Por otra parte, los elementos Al, Cd, Cr, Fe, Ni y Zn mostraron tendencia a ser extraídos con HNO<sub>3</sub> concentrado y fueron asociados con la materia orgánica, oxi-hidróxidos cristalinos, especies fuertemente absorbidas, las arcillas y los sulfuros, atribuidos principalmente a las actividades domésticas, agropecuarias e industriales.

Una de las recomendaciones propuestas en la investigación de Navarro (2011), fue determinar la concentración de Corg con la finalidad de corroborar cuales metales pesados están asociados a dicha fase. En la presente investigación fue realizada la determinación de C, N y S en las mismas muestras analizadas por Navarro (2011).

Las relaciones entre los metales pesados determinados por Navarro (2011) y el Corg obtenido en la presente investigación, son mostradas la tabla 13. No se encontró correlación entre el Corg y los metales extraídos con ácido clorhídrico (HCl) y ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), por lo que pareciera que no existe un control de la materia orgánica sobre la distribución de los metales pesados en la cuenca del Río Tuy y por el contrario pudieran estar asociados a fases de oxi-hidróxidos cristalinos, especies fuertemente absorbidas y las arcillas, así como carbonatos, oxi-hidróxidos amorfos y especies sorbidas superficialmente. Sin embargo, como se mencionó en el apartado anterior, la técnica de extracción secuencial empleada por Navarro (2011) consistió solo en dos pasos, lo que puede generar que se encuentre solapada la asociación de metales con varias fases (oxihidróxidos cristalinos, materia orgánica, arcillas, carbonatos y oxihidróxidos amorfos), por lo tanto, no se descarta la posibilidad de que en algunos

casos exista un control de la materia orgánica sobre la distribución de metales en los SS de la cuenca del Río Tuy.

**Tabla 13.** Matriz de Correlación de Pearson para el Corg y la concentración de metales pesados determinadas por Navarro, para las muestras extraídas con HCl y con HNO3 (2011).

	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Hg	%Corg
Al	1											
Cd	0,930	1										
Co	0,890	0,921	1									
Cr	0,691	0,723	0,701	1								
Cu	0,724	0,827	0,834	0,597	1							
Fe	0,943	0,984	0,939	0,710	0,846	1						
Mn	0,840	0,810	0,904	0,562	0,656	0,833	1					
Ni	0,514	0,566	0,501	0,949	0,432	0,553	0,348	1				
Pb	0,187	0,309	0,051	0,190	0,275	0,279	0,015	0,287	1			
Zn	0,584	0,724	0,724	0,536	0,791	0,704	0,551	0,445	0,270	1		
Hg	0,210	0,348	0,201	0,351	0,431	0,338	0,115	0,425	0,741	0,488	1	
% Corg	-0,290	-0,242	-0,303	-0,341	-0,064	-0,219	-0,392	-0,280	-0,119	-0,166	-0,094	1

## 7. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos tanto en la etapa de campo como la de laboratorio, basándose en la discusión realizada previamente se pueden establecer las siguientes conclusiones.

- Las concentraciones de Ct en los SS a lo largo de la cuenca del Río Tuy y sus afluentes oscilaron entre 1,47 y 4,65%, los valores más elevados fueron encontrados en las muestras recolectadas en Qda. Ocumarito (17,83%) y Qda. Guayas (12,35%).
- El porcentaje de Corg obtenido mostró variaciones dentro del intervalo de 0,63 y 2,93%, las zonas que presentaron los valores más elevados fueron Qda. Cúa y Qda. Guayas con 16,2 y 9,09%, respectivamente.
- Los datos de concentración obtenidos para Ci estuvieron comprendidos entre 0,69 y 2,13%, donde los valores más elevados fueron encontrados para las muestras de Qda. Guayas y Boca de Cagua con 3,26 y 2,60%, respectivamente. Estos valores, pueden ser atribuidos a los aportes litológicos, especialmente en aquellas zonas donde existen rocas carbonáticas.
- El Nt mostró variaciones entre 0,09 y 0,44%, ubicándose el mayor valor en la muestra perteneciente a Qda. Guayas con 1,61%.
- El porcentaje de St estuvo en un intervalo comprendido entre 0,03 y 0,49%, donde los valores más elevados fueron encontrados en las muestras pertenecientes a Qda. Cúa, Qda. Guayas y Qda. Ocumarito con 1,65; 1,42 y 1,19%, respectivamente. El S presente en los SS está asociado principalmente a fases inorgánicas y se atribuye a fuentes litológicas, en particular a la presencia

de sulfuros. Así como también, a fuentes antrópicas como partículas de sulfato provenientes de fertilizantes utilizados en actividades agrícolas.

- La distribución de Ct, Corg y Nt en los SS de la cuenca del Río Tuy y sus afluentes, puede estar influenciada por el aporte de desechos que tienen su origen en las actividades industriales, domésticas y agropecuarias, que son inyectadas a dicho sistema natural.
- Las relaciones C/N obtenidas para cada una de las muestras analizadas oscilaron dentro del intervalo comprendido entre 3,01 y 11,63, con un promedio de 6,18. Con estos resultados se infiere que la materia orgánica presente en la cuenca del Río Tuy tiene un origen principalmente mixto, natural (micrófitas) y antrópico (presencia de aguas residuales urbanas).
- No se obtuvo correlación entre los metales determinados por Navarro (2011) y el Corg determinado en la presente investigación, por lo que pareciera que no existe un control de la materia orgánica sobre la distribución de los metales pesados en la cuenca del Río Tuy.

## 8. RECOMENDACIONES

- Realizar la extracción secuencial de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Fe, Ni, Mn, Pb y Zn por el método de Tessier en los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy, con la finalidad de determinar los metales específicos que pudieran estar asociados a la materia orgánica.
- Realizar la caracterización de la materia orgánica asociada a los sólidos suspendidos en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes, con la finalidad de discernir entre los posibles compuestos orgánicos que constituyen dicha materia orgánica y que tienen fuerte impacto ambiental en el sistema natural.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

- Arche, A. (2010). *Sedimentología*. España: Editorial Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 1290 p.
- Begon, M. Townsend, C. y Harper, J. (2006). *Ecology, from individuals to ecosystems*. (4ª Ed.). Blackwell Publishing. Australia. 738 p.
- Bifano, C. y Mogollón, J. (1995). Metallic contaminant profiles in sediment cores from Lake Valencia, Venezuela. *Environmental Geochemistry and Health*, 17, 113 – 118.
- Bilotta, G. y Brazier, R. (2008). Understanding the influence of suspended solids on water quality and aquatic biota. *Water Research*, 42, 2849 – 2861.
- Brown, G y Sallee, E. (1967). *Química cuantitativa*. Editorial Reverte. 759 p.
- Colina, A. Mogollón, J. Ramírez, A y Bifano, C. (1989). Determinación de nitrógeno, fósforo y carbono orgánico en ríos del norte de Venezuela. *Interciencia*, 14, 41-44.
- Cox, P. (1997). *The Elements on Earth*. Oxford University Press. New York. 286 p.
- Cushing, C. Cummins, K y Minshall, W. (1995). *River and Stream Ecosystems of the World*. Los Angeles: Editorial University of California. 826 p.
- Dinakaran, J. y Krishnayya, S. (2011). Variations in total organic carbon and grain size distribution in ephemeral river sediments in western India. *International Journal of Sediment Research*, 26, 239 – 246.
- Dinelli, E. Cortecchi, G. Lucchini, F. y Zantedeschi, E. (2005). Sources of major and trace elements in the stream sediments of the Arno river catchment (northern Tuscany, Italy). *Geochemical Journal*, 39, 531-545.

- Fassbender, H. y Bornemisza, E. (1987). *Química de los suelos con énfasis en suelos de América Latina*. (2ª Ed.). Editorial IICA. 420 p.
- FUNDAMBIENTE. (2006). *Recursos Hídricos de Venezuela*. Sky Visión Publicidad. Caracas-Venezuela.
- García, B. (1990). *Caracterización química y espectroscópica de ácidos húmicos y fúlvicos presentes en sedimentos contaminados y no contaminados de la cuenca del Río Tuy*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias Escuela de Química, Caracas.
- Guillen, R. (1982). *Análisis químico de los elementos: Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, As, Hg y Carbono orgánico en los sedimentos del Río Tuy*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas.
- González, C. Iturralde, J. y Picard, X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas*. Ediciones FONVIVES. Caracas. 1031p.
- Hecky, R. Campbell, P. y Hendzel, L. (1993). The stoichiometry of carbon, nitrogen and phosphorus in particulate matter of lakes and oceans. *Limnol. Oceanogr.* 38, 709-724.
- Henríquez, R. (2011). *Caracterización geoquímica de metales pesados en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica, Caracas.
- Hernando, V. y Cadahia, C. (1995). *El análisis de savia como índice de fertilización*. Instituto de Edafología y biología vegetal. Editorial Mundi- prensa. 256 p.

- Knödel, K., Lange, G. y Voigt, H. (2007). *Environmental geology: handbook of field methods and case studies*. Berlín: Springer. 1357 p.
- Kunkel, A. (2002). *Suspended Sediments in South San Francisco Bay*. [Documento en línea]. Disponible en: <http://www.crrw.utexas.edu/gis/gishydro03/Classroom/trmproj/Kunkel/Term%20Paper.htm>. [Consulta: 2012, Octubre 26].
- Lin, S. Hsieh, I. Huang, K. y Wang, C. (2001) Influence of the Yangtze River and grain size on the spatial variations of heavy metals and organic carbon in the East China Sea continental shelf sediments. *Chemical Geology*, 182, 377–394.
- Lü, X. Song, J. Li, X. Yuan, H. Zhan, T. Li, N. y Gao, X. (2004). Geochemical characteristics of nitrogen in the southern Yellow Sea surface sediments. *Journal of Marine Systems*, 56, 17– 27.
- Lugo, I. (1982). *Estudio geoquímico de los sólidos suspendidos transportados por el Río Tuy*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas.
- Manahan, E. (2001). *Frontmatter: Fundamentals of Environmental Chemistry*. Boca Raton: Editorial CRC Press LLC. 568 p.
- Manahan, E. (2007). *Introducción a la química ambiental*. Editorial reverté. 760 p.
- Meléndez, W. (1987). *Caracterización de la materia orgánica presente en los sedimentos de la cuenca del Río Tuy*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas.
- Méndez, J. (2006). *Petrología*. Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas-Venezuela. 363 p.

- Merck, J. (2012). *Sedimentation and stratigraphy*. Washington DC: University of Maryland. [Documento en línea]. Disponible en: <http://www.geol.umd.edu/~jmerck/geol342/>. [Consulta: 2012, Octubre 23].
- Mogollón, J. Ramírez, A. Guillen, R. y Bifano, C. (1989). Heavy metals and organic carbon in the sediments from the Tuy River basin, Venezuela. *Environmental Geochemistry and Health*, 12, 277.
- Mogollón, J. Ramírez, A. Bifano. (1994). Influence of sampling strategy, lithology, vegetation and rainfall on metal background concentrations in sediment of the tropical Tuy River basin, Venezuela. *Chemical Geology*, 121, 263-272.
- Muller, P. (1977). C/N ratios in Pacific deep-sea sediments: effects of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. *Cosmochim Acta*, 41, 765-776.
- Nasser, K. (2012). *Estudio de la distribución de carbono, nitrógeno, fósforo y azufre en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas.
- Navarro, A. (2011). *Estudio geoquímico de metales pesados en los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy*. Trabajo especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica, Caracas.
- Nichols, G. (2009). *Sedimentology and Stratigraphy*. (2<sup>a</sup> Ed.). Editorial Wiley-Blackwell. 419 p.
- Ogrinc, N. Markovics, R. Kanduc, T. Walter, L. y Hamilton, S. (2008). Sources and transport of carbon and nitrogen in the River Sava watershed, a major tributary of the River Danube. *Applied Geochemistry*, 23, 3685 – 3698.

- Paolini, J. (1995). Particulate organic carbon and nitrogen in the Orinoco River (Venezuela). *Kluwer Academic Publishers*, 29, 59 – 70.
- Raices, P. (1982). Determinación de Al, N-(NO<sup>-3</sup>, NH<sup>+4</sup>), P-(PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) y DQO en muestras de aguas de la cuenca del Río Tuy. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias Escuela de Química, Caracas.
- Ramírez A. y Andara A. (1993). Water chemistry and chemical weathering in northern Venezuelan drainages. *Chemical Geology*, 107, 317-318.
- Ramírez, A. (1990). Chemical weathering on the Tuy River basin, Venezuela. *Geochemistry of the Earth's surface and of mineral formation*. Second International Symposium. France. 122 – 123.
- Robards, K. Mckelvie, I. Worsfold, P y Casey, H. (1994). Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters. *Analytica Chimica Acta*, 287, 147-190.
- Schlesinger, W. (2000). *Biogeoquímica: un análisis del cambio global*. Barcelona: Editorial Ariel. 554 p.
- Stumm, W. y Morgan, J.J. (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. New York: Wiley.
- Tarback, E.J. y Lutgens, F.K. (2008). *Ciencias de la Tierra: Una introducción a la Geología Física*. (8<sup>a</sup> Ed.). Editorial Prentice Hall. 616 p.
- URM. Recinto Universitario de Mayagüez. Manual de biología: nutrientes y gases: azufre. [Documento en línea]. Disponible: <http://www.uprm.edu/biology/profs/massol/manual/p3-azufre.pdf>. [Consulta: 2012, Noviembre 16].

- Wu, Y. Zhang, J. Liu, S. Zhang, Z. Yao, Q. Hong, G y Cooper, L. (2006). Sources and distribution of carbon within the Yangtze River system. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 71, 13-25.
- Yanes, C. (1980). *Estudio Geoquímico de la Cuenca del Río Tuy-II (Al, Si, Cu, Zn, P y Mo)*. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias Escuela de Química, Caracas.
- Zambrano, S. (1970). *Estudio Fisiográfico Regional de la Cuenca del Río Tuy*. Boletín de Geología. Nº 21. Caracas. 206 p.
- Zhou, J. Wu, Y. Kang, Q. y Zhang, J. (2006). Spatial variations of carbon, nitrogen, phosphorous and sulfur in the salt marsh sediments of the Yangtze Estuary in China. *estuarine, Coastal and Shelf Science*, 71, 47 – 59.
- Zinck, A. (1982). *Ríos de Venezuela*. Cuaderno Lagoven. Caracas.

## APÉNDICE

**Apéndice A.** Metodología utilizada para la captación de las muestras de los sólidos suspendidos.

Lugar	Muestra	1 <sup>era</sup>	2 <sup>da</sup>
Hda. Buen Paso	TUYSS 1	x	
Hacienda Sta. Teresa	TUYSS 2	x	
Guayas	TUYSS 3	x	
Qda. Guayas	TUYSS 4	x	
Guare	TUYSS 5	x	
Tácata (vía Las Tapias)	TUYSS 6	x	
Cúa	TUYSS 7	x	
Qda. Ocumarito	TUYSS 8	x	
Qda. Charallave	TUYSS 9	x	
Qda. Cúa	TUYSS 10	x	
Ocumare 1	TUYSS 11	x	
Río Súcuta	TUYSS 12	x	
Lagartijo	TUYSS 13	x	
Sta. Teresa del Tuy	TUYSS 14	x	
Araguita	TUYSS 15	x	
El Consejo	TUYSS 16A		x
El Consejo	TUYSS 16B		x
Boca de Cagua	TUYSS 17A		x
Boca de Cagua	TUYSS 17B		x
Tácata (vía Las Tapias)	TUYSS 18A	x	
Tácata (vía Las Tapias)	TUYSS 18B	x	
Taguacita	TUYSS 19A		x
Taguacita	TUYSS 19B		x
Mopia (El Guaire)	TUYSS 20A		x
Mopia (El Guaire)	TUYSS 20B		x
Ocumare 2	TUYSS 21A	x	
Ocumare 2	TUYSS 21B	x	
San Juan	TUYSS 22A		x
San Juan	TUYSS 22B		x

**Apéndice A.** Metodología utilizada para la captación de las muestras de los sólidos suspendidos.

<b>Lugar</b>	<b>Muestra</b>	<b>1<sup>era</sup></b>	<b>2<sup>da</sup></b>
<b>Mendoza (Caucagua)</b>	TUYSS 23A		x
<b>Mendoza (Caucagua)</b>	TUYSS 23B		x
<b>Panaquire</b>	TUYSS 24A		x
<b>Panaquire</b>	TUYSS 24B		x
<b>Río Cuira</b>	TUYSS 25	x	
<b>Boca de Paparo</b>	TUYSS 26	x	
<b>Qda. Cúa C (2013)</b>	Qda. Cúa	x	
<b>Cúa C (2013)</b>	Cúa	x	
<b>Paparo C (2013)</b>	Paparo	x	
<b>Guaire C (2013)</b>	Guaire	x	
<b>Hda. Buen Paso C (2013)</b>	Hda. Buen Paso	x	

**Apéndice B.** Masa en gramo (g) para cada uno de los análisis realizados.

<b>Muestra</b>	<b>Masa (g) Ct</b>	<b>Peso (g) Corg</b>	<b>Peso (g) Nt</b>	<b>Masa (g) St</b>
<b>TUYSS 1</b>	0,203	ND	ND	ND
<b>TUYSS 2</b>	0,211	0,535	0,211	0,512
<b>TUYSS 3</b>	0,208	0,573	0,208	0,304
<b>TUYSS 4</b>	0,204	0,255	0,204	0,310
<b>TUYSS 5</b>	ND	ND	ND	ND
<b>TUYSS 6</b>	0,206	0,502	0,201	0,215
<b>TUYSS 7</b>	0,203	0,504	0,408	0,221
<b>TUYSS 8</b>	0,201	ND	ND	0,220
<b>TUYSS 9</b>	0,213	0,177	ND	0,206
<b>TUYSS 10</b>	ND	0,080	ND	0,206
<b>TUYSS 11</b>	0,205	0,509	0,204	0,212
<b>TUYSS 12</b>	0,201	0,501	0,205	0,205
<b>TUYSS 13</b>	0,208	0,502	0,401	0,234
<b>TUYSS 14</b>	0,202	0,504	0,412	0,241
<b>TUYSS 15</b>	0,201	0,259	0,204	0,209
<b>TUYSS 16A</b>	0,204	0,502	0,440	0,222
<b>TUYSS 16B</b>	0,203	0,507	0,407	0,206
<b>TUYSS 17A</b>	0,208	0,502	0,435	0,225
<b>TUYSS 17B</b>	0,208	0,210	0,627	0,225
<b>TUYSS 18A</b>	0,206	0,503	0,208	0,203
<b>TUYSS 18B</b>	0,201	0,502	0,446	0,216
<b>TUYSS 19A</b>	0,202	0,261	0,405	0,206
<b>TUYSS 19B</b>	0,208	0,263	0,206	0,208
<b>TUYSS 20A</b>	0,209	0,257	0,204	0,207
<b>TUYSS 20B</b>	0,207	0,256	0,407	0,130
<b>TUYSS 21A</b>	0,201	0,506	0,411	0,205
<b>TUYSS 21B</b>	0,206	0,502	0,408	0,201
<b>TUYSS 22A</b>	0,202	0,509	0,402	0,200
<b>TUYSS 22B</b>	0,209	0,504	0,404	0,202

**Apéndice B.** Masa en gramo (g) para cada uno de los análisis realizados.

<b>Muestra</b>	<b>Masa (g) Ct</b>	<b>Masa (g) Corg</b>	<b>Masa (g) Nt</b>	<b>Masa (g) St</b>
<b>TUYSS 23A</b>	0,207	0,500	0,400	1,198
<b>TUYSS 23B</b>	0,207	0,501	0,429	0,196
<b>TUYSS 24A</b>	0,209	0,507	0,208	0,205
<b>TUYSS 24B</b>	0,207	0,509	0,408	0,202
<b>TUYSS 25</b>	ND	0,243	ND	0,182
<b>TUYSS 26</b>	0,206	0,508	0,449	0,199
<b>Qda. Cúa C (2013)</b>	0,505	0,205	0,206	0,505
<b>Cúa C (2013)</b>	0,507	0,505	0,409	0,507
<b>Paparo C (2013)</b>	0,544	0,534	0,402	0,544
<b>Guaire C (2013)</b>	ND	0,501	ND	ND
<b>Hda. Buen Paso C (2013)</b>	0,443	0,507	0,403	0,443

**Apéndice C.** Concentraciones de Ct, Corg, Ci, Nt y St determinadas para los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy y sus principales afluentes.

Muestra	%Ct	% Corg	%Ci	% Nt	% St
TUYSS 1	2,34	ND	ND	ND	ND
TUYSS 2	2,40	0,92	1,48	0,19	0,06
TUYSS 3	4,14	2,21	1,93	0,42	0,35
TUYSS 4	12,4	9,09	3,26	1,61	1,42
TUYSS 5	ND	ND	ND	ND	ND
TUYSS 6	2,74	1,61	1,13	0,26	0,08
TUYSS 7	2,75	1,69	1,06	0,26	0,08
TUYSS 8	17,8	ND	ND	ND	1,19
TUYSS 9	3,89	2,79	1,10	ND	0,36
TUYSS 10	ND	16,17	ND	ND	1,65
TUYSS 11	2,23	1,29	0,94	0,26	0,08
TUYSS 12	2,69	2,00	0,69	0,26	0,04
TUYSS 13	2,32	1,37	0,95	0,22	0,07
TUYSS 14	2,29	1,54	0,75	0,25	0,09
TUYSS 15	4,61	2,93	1,68	0,44	0,24
TUYSS 16A	3,01	1,89	1,12	0,16	0,04
TUYSS 16B	1,83	0,70	1,13	0,09	0,03
TUYSS 17A	2,94	1,84	1,11	0,25	0,40
TUYSS 17B	4,65	2,05	2,60	0,34	0,47
TUYSS 18A	2,99	1,95	1,04	0,36	0,49
TUYSS 18B	2,84	1,75	1,10	0,31	0,34
TUYSS 19A	3,63	1,94	1,69	0,36	0,17
TUYSS 19B	3,85	1,92	1,93	0,40	0,15
TUYSS 20A	4,45	2,32	2,13	0,38	0,39
TUYSS 20B	3,63	2,10	1,54	0,35	0,26
TUYSS 21A	1,87	1,03	0,84	0,20	0,12
TUYSS 21B	1,60	0,83	0,76	0,16	0,07
TUYSS 22A	2,19	1,32	0,87	0,23	0,12
TUYSS 22B	2,28	1,33	0,95	0,13	0,24

**Apéndice C.** Concentraciones de Ct, Corg, Ci, Nt y St determinadas para los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy y sus principales afluentes.

Muestra	%Ct	%Corg	%Ci	%Nt	%St
TUYSS 23A	2,09	ND	ND	0,20	0,20
TUYSS 23B	2,44	1,28	1,16	0,25	0,23
TUYSS 24A	2,34	1,46	0,87	0,26	0,10
TUYSS 24B	2,47	1,41	1,07	0,24	0,11
TUYSS 25	ND	0,88	ND	ND	0,08
TUYSS 26	1,47	0,63	0,84	0,21	0,07
Qda. Cúa C (2013)	10,4	8,69	1,70	1,10	3,49
Cúa C (2013)	2,53	1,30	1,23	0,28	0,13
Paparo C (2013)	0,85	0,36	0,49	0,32	0,05
Guaira C (2013)	ND	5,84	ND	ND	ND
Hda. Buen Paso C (2013)	3,50	1,80	1,70	0,07	0,14

**Apéndice D.** Relaciones C/N obtenidas para los análisis realizados sobre los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy y sus afluentes. Campaña de muestreo “C” de 2013.

Muestra	C/N
Qda. Cúa	7,87
Cúa	4,72
Paparo	1,14
Hda. Buen Paso	24,6
Promedio	9,59

**Apéndice E.** Análisis de precisión y exactitud para %Ct y los valores obtenidos para el patrón certificado.

Muestra	% Ct	Promedio	Desviación estándar	%Coeficiente de variación (CV)	
TuySS6	2,47	2,45	0,04	1,65	
TuySS6	2,47				
TuySS6	2,40				
Patrón certificado	% Ct teórico	%Ct obtenido	Promedio	Desviación estándar	%CV
GBWN07309	1,61 ±0,08	1,69	1,71	0,02	1,18
GBWN07309	1,61 ±0,08	1,72			
GBWN07309	1,61 ±0,08	1,73			

**Apéndice F.** Análisis de precisión y exactitud para %Corg y los valores obtenidos para el patrón certificado.

Muestra	%Corg	Promedio	Desviación estándar	% Coeficiente de variación (CV)	
TUYSS 6	1,67	1,65	0,04	2,30	
TUYSS 6	1,67				
TUYSS 6	1,61				
Patrón certificado	%Corg teórico	%Corg obtenido	Promedio	Desviación estándar	%CV
GBW 07309	0,46±0,05	0,54	0,49	0,08	16,0
GBW 07309	0,46±0,05	0,43			

**Apéndice G.** Análisis de precisión para %Ci.

Muestra	% Ci	Promedio	Desviación estándar	% Coeficiente de variación
TuySS6	0,80	0,80	0,003	0,40
TuySS6	0,80			
TuySS6	0,79			

**Apéndice H.** Análisis de precisión y exactitud para %Nt y los valores obtenidos para el patrón certificado.

Muestra	% Nt	Promedio	Desviación estándar	%Coeficiente de variación (CV)	
TuySS 6	0,260	0,240	0,020	8,94	
TuySS 6	0,220				
TuySS 6	0,230				
Patrón certificado	% Ct teórico	%Ct obtenido	Promedio	Desviación estándar	%CV
Patrón para ríos	0,78 ±0,02	0,710	0,700	0,010	2,02
Patrón para ríos	0,78 ±0,02	0,690			

**Apéndice I.** Análisis de precisión para %St.

Muestra	% St	Promedio	desviación estándar	%Coeficiente de variación (CV)
TuySS6	0,080	0,080	0,003	3,28
TuySS6	0,090			
TuySS6	0,080			

