

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



DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CARBONO, NITRÓGENO
Y FÓSFORO ASOCIADOS A LA PLUMA DE SÓLIDOS SUSPENDIDOS
PROVENIENTES DE LA DESEMBOCADURA DE LA CUENCA DEL RÍO
TUY, VENEZUELA.

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por la **Br. Kizzy Nahir
Ramírez Cova** para optar al título de
Licenciada en Química.

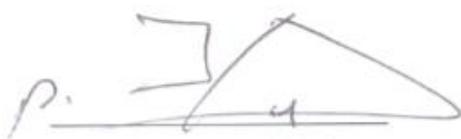
Caracas, septiembre de 2017

ACTA

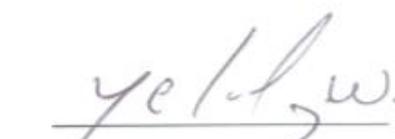
Aprobado en nombre de la Universidad Central de Venezuela por los miembros del Jurado Examinador.



Prof. Carlos Barrios
Tutor



Prof. Alonso Ojeda
Jurado



Prof. William Meléndez
Jurado

DEDICATORIA

En primera instancia, que toda mi obra y legado como ser humano sea en nombre del señor. Para ti, mi amado Dios, que moras en los cielos, omnipresente y omnipotente, que me diste la vida en el pasado, me das compañía en el presente y guías mis pasos con sabiduría hacia el futuro.

A mis padres, Marisol Del Valle Cova Calderón, para que, aunque tu mente no lo recuerde, en tu corazón que siempre sabrá cómo amarme se grabe eternamente... A mi padre, Norberto Esteban Ramírez Attona, para que te enorgullezcas de tu última hija hoy y siempre...

Los Amo infinitamente.

AGRADECIMIENTOS

Nuevamente a mis padres y a Dios. A mis padres porque han sido el principal reflejo de la obra de Dios en mi vida.

A todos mis profesores, en especial a mi tutor Carlos Barrios. Su trabajo es importante para la construcción de la nación.

A mis hermanos, Jackson Esteban Ramírez Cova y Edickson Esteban Ramírez Cova, que han sido guías y aprendices en este lazo complejo y hermoso que es la hermandad.

A María Eugenia Cabrera Viña, porque eres la hermana que me dio Dios en el piso de abajo. María, me has enseñado que a las amigas también se les ama de forma incondicional.

A Yonder José Hernández Suárez, porque definitivamente haz sido el mejor compañero de vida que me ha dado Dios en estos últimos meses de vida, tu apoyo incondicional me ha ayudado a alcanzar esta meta que veía lejos, espero sinceramente caminar a tu lado siempre hasta envejecer.

A la familia Viana Gallipolli, en especial a Juan Adolfo Viana Gallipolli, ustedes han sido un segundo hogar. Un pedacito de Dios en el mundo del baile es lo que para mí representa Sala Open Venezuela. A ti Juan, por el amor de padre que también te he desarrollado, gracias por todo y en especial por secar mis lágrimas con mi primer 01 en la vida, aquél del primer examen de física I en esta hermosa universidad, en esa época donde mi único amigo en la UCV eras tú. Gracias por aconsejarme y apoyarme siempre.

A la profesora Izaskun Petralanda, y a Red Ética UCV, usted profesora, enseña lo que todo científico debe saber antes que matemáticas, lo cual es ética, moral y reflexión de un científico, gracias por tanto.

A Gilkar Urbina, Daniela Antúnez, Lourdes Gotopo, Emily Tenías, Flor Romero, Jeniree Velásquez, Herliana Flores y Yennifer Martínez por ser mis fieles colegas desde que nos conocimos, siempre me dibujan en servilletas, las quiero.

A todos quienes fueron miembros del grupo **e'Kilibrio Analítico**, en especial a Kamal Nasser, a Gloria Escalona, Javier González, Rubén Martín y Yola Fakrhi por ser los primeros que me enseñaran qué era lo que debía hacer un Centro de Estudiantes, por enseñarme que nunca hay límites para darle a la universidad y que todo lo que le damos se queda infinitamente pequeño frente a lo que ella nos retribuye. A toda la Plancha Equilibrio Analítico, y a quienes ayudaron a construirla y me acompañaron, siendo miembro de un grupo único e inigualable.

A mí amado **Centro de Estudiantes de Química y Geoquímica**, las dos licenciaturas de una hermosa escuela. Son tantos los recuerdos que, sería ingrato no agradecer todo lo que una institución me enseñó siendo representante estudiantil.

A todo mi equipo de **Energía**, y en especial a Ana del Nogal, Víctor Alvino, Ronald Cuenca, Viviana Massi, Ramses Lessman, Francisco Ulloa, Luis Martínez, Jesús Camejo, Sofía Valentina, Daniela Mármoles, a Josmar Oliveros, José Alcántara, Ambar González. Aprendí más de ustedes, que ustedes de mí. Gracias por seguir con esa responsabilidad de llevar una institución que, aunque no lo hacemos perfecto, sé que todos lo hemos hecho con el corazón.

Al Diplomado de Liderazgo Social y Político de la UNIMET, en especial al profesor Werner Corrales y Tanya Miquilena, que Dios los Bendiga, a Tanya en el cielo y al querido profesor Werner, con nosotros, su legado ya es tangible.

A **Movimiento Ucvistas Comprometidos con Venezuela**, desde aquel primer grupo de estudiantes que lo fundamos, hasta el último integrante que se una mientras exista. Cuando te creamos, MUCV, lo hicimos, no para ganar elecciones, sino para formar líderes. Deseo que cada día sigas preparando a mejores estudiantes líderes, hasta que resuelvan no solo los problemas de forma, sino los verdaderos problemas de fondo de nuestra amada universidad. Una visión compartida de Universidad.

De este equipo en especial le agradezco a sus primeros líderes, Javier González, gracias por convencerme en de trabajar en este proyecto, que ni sabíamos cómo se iba a llamar, a Vannesa Elián, a Freddy Peláez, Israel Hernández, David Sosa, Ninfa Pérez, a Alfredo García, a Toni Vitola, a Sergio Barrantes, Oscar, David Sosa, Gerardo Nuñez, Daniel Picado, a Gilber Negrín, a Anne Bolívar que aunque de otra universidad eres parte de este proyecto de corazón, a Vianka Bejas, Mónica Verdi y Melannie Ventura.

A Víctor Hugo Hidalgo, José Alí Briceño, Jesús Hernández y en general, a todos aquellos que me enseñaron la dinámica natural de la UCV y a proteger a los de ciencias haciendo la política universitaria, por hacerme líder en distintos espacios y por mucho más, gracias.

A mi mamá Indira Pérez, que con Gloria y Yola se han convertido en una hermosa familia para mí.

Al todo equipo El Universitario, y a Moisés Escobar en especial, por haberme enseñado otro tipo de equipo, organizaciones como esta son las que mejoraran el rumbo de nuestro país.

Al equipo del cual formo parte en VP, por darme tiempo por terminar mi TEG y por abrirme las puertas.

A la **Universidad Central de Venezuela**, al Consejo Universitario, en especial a mis compañeros Eduardo Lovera, Michel Giraud, Francisco Mateus, Karla Moncada y Jesús Morales, a las autoridades universitarias y de sus respectivas facultades y escuelas, me han enseñado incontables cosas.

A todo aquel que me dejó una enseñanza... gracias.

RESUMEN

En el presente estudio, se propuso como principal objetivo determinar la concentración de carbono, nitrógeno y fósforo, en la fracción limo arcilla en los sólidos suspendidos en la desembocadura del río Tuy, Venezuela. Para ello, se utilizaron cuatro muestras recolectadas a lo largo de la pluma de sólidos suspendidos (SS), en una campaña de muestreo realizada por Rodríguez (2015), en enero del 2015.

De dichos puntos, tres están ubicados en la pluma de sólidos suspendidos de la cuenca río Tuy y un punto que corresponde a la zona de la cuenca baja del río Tuy, ubicada en la región Agua Clara hacia la vía de San José de Río Chico, la cual se encuentra a una distancia de 12 Km con respecto a la desembocadura del río Tuy al mar Caribe.

Para las cuatro muestras, se realizaron análisis elementales de carbono total CT, nitrógeno total NT y fósforo total PT respectivamente. Las concentraciones de carbono fueron determinadas a través de un equipo analizador marca LECO modelos C-144 para carbono total (CT), los cuales están basados en el método de la combustión seca. El nitrógeno total (NT) en las muestras fue determinado por la metodología planteada por Kjeldahl, modificado por Jackson (1976), el cual está basado en la conversión de nitrógeno a sulfato de amonio. Finalmente, fósforo total (PT), con el método de Watanabe y Olsen (1965).

En la fracción limo-arcilla de los SS, en la pluma de la desembocadura del río Tuy, las concentraciones de CT, NT y PT oscilaron entre los siguientes valores: 1,30 y $1,55 \pm 0,03$ %p/p, entre 0,31 y $1,54 \pm 0,09$ % p/p y 114 y 145 ± 7 mg/Kg, respectivamente. De manera general se encuentra que los valores para CT y NT, son mayores a los valores referenciales propuestos por Meléndez (1987), para zonas no contaminadas, siendo estos valores 0,27% y 0,12% p/p para CT y NT respectivamente. Lo cual revela que el efecto antrópico producto de la actividad, agrícola, industrial y urbana ha tenido un efecto notorio sobre la cuenca llegando hasta su desembocadura en el Mar Caribe, siendo los valores más altos asociados al punto P1, que corresponde al puente de Agua Clara.

También se evaluó que, la relación C/N aumenta progresivamente a medida que el punto de muestreo se aleja de la desembocadura pasando de 1,0 a $4,3 \pm 0,3$. Estos valores de C/N, se asocian a especies como el fitoplancton cuya relación abarca valores desde 5 a 8, rango para el cual se acerca el valor determinado para nuestro último punto, P4, al igual que para las miocrófitas, cuya relación C/N abarca desde 0 hasta 30. De la misma forma para los porcentajes de nitrógeno comprendidos entre 0 y 7, con una relación de C/N de 2, se tiene que pueden provenir de residuos de comida de mataderos, por lo cual se podría inferir que la materia orgánica de los SS está asociada a ecosistemas de la vida acuática y también de origen antrópico.

Finalmente, no se obtuvo una buena correlación entre la materia orgánica encontrada y la acumulación de metales determinado por Rodríguez (2015), por lo que la concentración determinada por dicho autor se atribuye entonces a arcillas y oxihidróxidos cristalinos.

PALABRAS CLAVES: carbono, nitrógeno, fósforo, río Tuy, materia orgánica, pluma de sólidos suspendidos, pluma, sólidos suspendidos, mar caribe, Venezuela.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	5
2.1. Objetivo General.....	5
2.2. Objetivo Especifico.....	5
3. MARCO TEÓRICO	6
3.1. Sistema fluvial.....	6
3.2. Erosión en sistemas fluviales.....	7
3.3. Sólidos en suspensión en sistemas fluviales.....	8
3.4. Transporte de sólidos en suspensión.....	9
3.5. Ambientes próximo-costeros.....	10
3.5.1. Origen de las costas.....	11
3.6. Depósitos de sedimentos en sistemas fluviales.....	13
3.7. Ciclos Biogeoquímicos.....	14
3.7.1. Ciclo biogeoquímico del carbono.....	14
3.7.2. Ciclo biogeoquímico del nitrógeno.....	16
3.7.3. Ciclo biogeoquímico del fósforo.....	18
3.8. Actividad antrópica y fuentes.....	20
3.9. Relación C/N.....	21
4. ANTECEDENTES	23
5. ZONA DE ESTUDIO	30
5.1. Ubicación y dimensión.....	30
5.2. Origen.....	30
5.3. Clima.....	31
5.4. Aspectos hidrológicos.....	31
5.5. Afluentes.....	32
5.6. Actividad humana.....	32
6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	34
6.1. Etapa de Campo	34
6.2. Etapa De Laboratorio	37
6.2.1. Análisis Físico.....	37

6.2.2. Análisis Químico.....	37
6.2.2.1. Determinación de carbono total (CT).....	37
6.2.2.2. Análisis de nitrógeno total (NT).....	38
6.2.2.3. Análisis de Fósforo total (PT).....	42
7. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	45
7.1. Consideraciones fisicoquímicas.....	45
7.1.1. Consideraciones de pH.....	46
7.1.2. Consideraciones de CE.....	50
7.2. Análisis elemental de C, N, y P en los sedimentos suspendidos de la desembocadura del río Tuy.....	50
7.2.1. Carbono Total.....	51
7.2.2. Nitrógeno Total.....	59
7.2.3. Fósforo Total.....	61
7.2.4. Relación Carbono – Nitrógeno.....	64
7.2.5. Relación Carbono – Fósforo.....	66
7.2.6. Relación Carbono Metales Pesados.....	70
7.2.7. Precisión De los Análisis.....	71
8. CONCLUSIONES.....	73
9. RECOMENDACIONES.....	76
10. BIBLIOGRAFÍA.....	77
APÉNDICE.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1. Costas Litorales del Caribe y del Atlántico, islas archipiélagos.....	12
Figura N°2. Ciclo de Carbono.....	16
Figura N°3. Procesos bacterianos asociados en el ciclo del nitrógeno.....	17
Figura N°4. Ciclo del nitrógeno.....	17
Figura N°5. Reacciones del nitrógeno.....	18
Figura N°6. Ciclo del fósforo en ambientes acuáticos y terrestres.....	19
Figura N°7. Transferencia de nutrientes entre la columna de agua y el sedimento.....	19
Figura N°8. Distribución de los puntos de muestreo.....	35
Figura N°9. Determinación de carbono total.....	36
Figura N°10. Esquema de Etapa de digestión para la determinación de nitrógeno usando el método de Kjendahl.....	41
Figura N°11. Esquema de Etapa de destilación para la determinación de nitrógeno usando el método de Kjendahl.....	41
Figura N°12. Esquema de Etapa de titulación para la determinación de nitrógeno usando el método de Kjendahl.....	42
Figura N°13. Esquema para la preparación de patrones de fósforo para la curva de calibración.....	43
Figura N°14. Esquema para la preparación de Reactivo A y Reactivo B para la determinación de fósforo (1965).....	44
Figura N°15. Esquema para la Cuantificación de Fòsforo Total, PT, por el método de Watanabe y Olsen (1965).....	45
Figura N° 16 Equilibrios de CO ₂ trifásicos en un sistema acuoso.....	48
Figura N° 17. Distribución de la concentración de los sólidos suspendidos, en la pluma de la desembocadura del río Tuy.....	49
Figura N°18. Caja gráfica para el CT en la fracción limo arcilla.....	52
Figura N°19. Caja gráfica para el NT en la fracción limo arcilla para la pluma de sólidos	

suspendidos en la desembocadura del río Tuy.....	55
Figura N°20. Caja gráfica para el NT en la fracción limo arcilla para la pluma de sólidos suspendidos en la desembocadura del río Tuy.....	60
Figura N°21. Relación CT/ NT.....	65
Figura N°22. Proporción de fósforo en la carga disuelta para Boca de Paparo en el río Tuy.....	67
Figura N°23. Relación CT/ PT.....	69
Figura N°24. Relación CT/ Metales Pesados Época de Sequía.....	71
Figura N°25. Relación CT/ Metales Pesados Época de Lluvia.....	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1: Contenido de nitrógeno y relación C/N en algunas materias. Datos sacados de ambientum.com Suelos y residuos	22
Tabla N°2. Relación C/N con la materia orgánica.....	22
Tabla N° 3. Coordenadas de los puntos de muestreo.....	35
Tabla N°4. Medidas de pH en los diferentes puntos de muestreo.....	47
Tabla N°5. Medidas de Concentración de Sólidos Suspendidos (mg/L).....	49
Tabla N°6. Medidas de conductividad eléctrica.....	50
Tabla N°7. Comparación de la concentración de CT % p/p muestreo.....	55
Tabla N°8. Comparación de la concentración de Cl y CO% p/p para ladesembocaduraen sedimentos de fondo y suspensión del río Tuy.....	58
Tabla N°9. Estados de oxidación del nitrógeno.....	62
Tabla N° 10. Distribución para fósforo.....	64
Tabla N°11. Relación de C/N.....	65
Tabla N°12. Relación de PT/NT.....	69

1. INTRODUCCIÓN

Se entiende por red o sistema fluvial, a un conjunto de canales interconectados que drenan agua y sedimentos, desde la parte más alta del sistema hacia el mar o una zona más baja. Cada río o canal que conforma al sistema de drenaje posee una dirección, un principio y un término. Es de nuestro interés particular, el estudio de los sistemas donde, estos canales en su fase terminal después de captar agua desde las partes más altas desembocan en el mar a través de un solo canal. El Río Tuy corresponde a esta descripción y el comportamiento químico de la materia orgánica en su desembocadura es el objeto de esta investigación ^[1]. Dentro de los sistemas fluviales, las corrientes juegan un papel importante, ya que, estas al erosionar sus cauces transportan gran cantidad de los sólidos que se generan en dicho proceso a lo largo de distancias importantes. Este transporte de sólidos puede hacerse de tres maneras: 1) en solución (carga disuelta); 2) en suspensión (carga suspendida o sólidos suspendidos) y 3) por tracción (carga de fondo) ^[2].

Los ríos además de erosionar el suelo y transportar todos los productos de la meteorización, son un componente importante en la formación del paisaje, ya que, luego de trasladar los sedimentos por grandes distancias estos llegan hasta aquellas zonas donde las características hidráulicas cambian, produciendo que parte de los sólidos trasladados se depositen, formando así distintos ambientes sedimentarios ^[3].

Al desembocar en el mar, los ríos introducen nutrientes, sedimentos y probablemente contaminantes provenientes de la actividad humana que se desenvuelve alrededor de los mismos. El agua descargada del río interactúa con el agua de mar generando altos gradientes de densidad, al mezclarse las diferentes masas de agua originan un patrón de circulación particular que se mantiene cerca de la superficie por acción de la fuerza que ejerce el mar como fluido, sobre los sólidos suspendidos que se sumergen gradualmente en él, cuando esto sucede la interacción de agua dulce y el agua de mar conforma una

mezcla que se mantiene en la superficie expuesta a la acción del viento, esto sucede ya que, a pesar de que esta corriente está cargada de gran cantidad de sólidos en suspensión la densidad que posee no es suficientemente alta como la del agua del mar, quedando así en superficie^[4]. Durante todo este proceso cuando un río descarga en el mar y difunde su agua dulce, menos densa, cubre un área de magnitud y formas variables dando lugar a lo que se conoce como una pluma de sedimentos ^[5].

Las plumas de sedimentos de un río, juegan un papel muy importante en muchos aspectos socio-económicos y ambientales en las áreas de influencia próximas a las desembocaduras, ya que representan un aporte importante de nutrientes, sedimentos y contaminantes para las aguas costeras, con las consiguientes implicaciones en la cadena trófica y en las pesquerías ^[6]. Ahora bien, el estudio de los nutrientes que transporten los ríos se hace importante debido a que en las costas existe un aproximado de 30% de producción primaria oceánica la cual se ve afectada por estos nutrientes y contaminantes introducidos por el río en su desembocadura ^{[7][8]}. Así mismo cualquier ecosistema marino, e incluso aquellos propiamente en la desembocadura de dicho río se puede ver afectados con estos elementos transportados en el agua y los sólidos afectando al ser humano y sus actividades.

En adición a esto, los ríos son moduladores importantes en los procesos costeros, y por esto su caudal y su interacción con otros factores como mareas y el oleaje ha sido utilizada para clasificar hidrográficamente a los sistemas costeros ^[9]. Aquellos sistemas costeros cuya actividad dependa del incremento o disminución de la descarga de los ríos y de su interacción con las mareas son llamados ríos de marea tropicales. Como las desembocaduras de los ríos tienen una importante influencia en la producción primaria oceánica y además en los sistemas costeros, estas son de sumo interés para el estudio científico y a su vez todos los fenómenos que allí ocurren adquieren relevancia para la geoquímica ambiental. La interacción de estos ríos con las masas de agua oceánicas ha sido ampliamente estudiada a través de los grandes ríos de América del Sur, como el

Río Amazonas en Brasil, o el Río Orinoco en Venezuela [8][9][10][11][12] [13][14][15]. Así como el Río Orinoco, Venezuela cuenta con otro río de marea tropical de menor caudal conocido como el río Tuy, el cual tiene gran importancia para la zona costera en la que drena. Esta cuenca hidrográfica está ubicada en la región norte central y parte de las aguas residuales que recibe provienen del área metropolitana de la ciudad capital, Caracas, además drena un área de aproximadamente 6.600 Km², incluyendo una extensa área industrial y agrícola [16].

Por otra parte, como el resultado del incremento de los problemas ambientales de manera local, regional y global existe en la actualidad un interés por estos problemas por parte de los científicos en el área de biogeoquímica, esto no es de extrañarse, ya que, dicha ciencia tiene particularmente una importante relación con este tipo de problemas. Los cambios climáticos, por ejemplo, son causados por el incremento del flujo de carbono y nitrógeno en el ciclo biogeoquímico como función de las actividades antropogénicas [17][18][19][20] [21]. Toda esta actividad humana que involucra a la cuenca del río Tuy afecta al sistema costero al cual pertenece, por esto es de suma importancia estudiar la composición de la pluma de sedimentos en su desembocadura y poder determinar a través de la composición de *carbono, nitrógeno y fósforo* su posible relación con fuentes antropogénicas y el posible efecto a la cadena trófica de ese ambiente.

Es importante resaltar que, a pesar de que ya se han realizado distintos estudios sobre la cuenca del río Tuy, específicamente en la composición química de los sólidos en suspensión y de fondo, tales como los realizados por Guillen (1982) [22] y Lugo (1982) [23], Meléndez (1987) [24], Herrera y Bone (2011) [25], Nasser (2012) [26] y Chacón (2013) [27], entre otros, actualmente no hay estudios recientes realizados en su desembocadura, y tampoco a lo largo de la pluma, que estén orientados a determinar la influencia de la actividad humana sobre los sedimentos que conforman la pluma y comparar con los reportados a lo largo de la cuenca.

Esta comparación es importante, debido a que, las condiciones de esta cuenca varían notoriamente en su desembocadura causado por el contacto directo con el agua de mar, modificando notoriamente propiedades físico-químicas como pH, salinidad del agua, temperatura, entre otros, lo cual puede afectar de manera determinante la composición de los sólidos que han sido arrastrados a través de toda la cuenca. Además de esto la influencia de la materia orgánica sobre la distribución de los metales pesados pudiese estar directamente relacionada, a pesar de que Chacón (2014) no determinó una relación, esta no descarta la posibilidad de que exista ^[27].

2. OBJETIVOS

Por todo lo antes mencionado, el presente trabajo se plantea alcanzar los siguientes objetivos y de esta manera contribuir con el ámbito de la química y geoquímica ambiental venezolana, apuntando a la preservación de los ecosistemas y de la calidad de vida humana:

2.1. Objetivo general: Determinar la concentración de carbono, nitrógeno y fósforo en los sólidos suspendidos en la desembocadura del río Tuy, Venezuela.

2.2. Objetivos específicos:

- Estudiar la concentración de carbono (C), nitrógeno (N) y fósforo (P) total de los sólidos suspendidos en la desembocadura y pluma del río Tuy.
- Identificar las posibles fuentes naturales y/o antrópicas de C, N y P en los sólidos suspendidos en la desembocadura del río Tuy a través de la relación C/N especificada por varios autores.
- Establecer la posible relación entre la concentración de C con la concentración de metales pesados en los sólidos suspendidos de la cuenca del río Tuy reportados en el trabajo de Rodríguez, con la finalidad de conocer si los metales se encuentran asociados a la materia orgánica.

3. MARCO TEÓRICO

A continuación, se presenta el contenido teórico relevante que facilitará la comprensión del estudio y la interpretación de resultados del trabajo a realizar, abarcando conceptos tales como: sistema fluvial, sólidos en suspensión, los ciclos biogeoquímicos de los elementos de interés, las actividades antrópicas, ambientes próximo costeros, la zona de estudio, entre otros.

3.1. Sistema fluvial.

Se entiende por red o sistema fluvial, canales de agua interconectados que drenan agua y sedimento, desde la parte más alta del sistema hacia el mar o una zona más baja ^[1]. En un sistema fluvial se diferencian áreas de drenaje en las cuales ocurre aporte, transporte y depósito de sedimentos (sedimentación). En las partes altas, se concentra la mayor cantidad de agua de lluvia las cuales son transportadas a los ejes de drenaje a través de infiltración o disección, posteriormente se encuentra la zona donde predomina el transporte y son escasos los casos de disección donde el material de fondo es removido, además también ocurre el aporte de sedimentos provenientes de las adyacencias del río que caen a consecuencia de los efectos de la gravedad, finalmente en las zonas más bajas del sistema de drenaje, conocidos como pie de montes o llanuras disminuye notoriamente la pendiente, la capacidad de carga y competencia dando espacio para la sedimentación ^[28].

Los sistemas fluviales constituyen uno de los medios continentales de mayor importancia estratigráfica, puesto que, en ellos se han acumulado gran cantidad de sedimentos, a lo largo del tiempo geológico, conservando registro sedimentario. Además de su papel como receptores de información geológica valiosa, los depósitos fluviales también son importantes en el aspecto económico, ya que son, desde proveedores de material para la construcción, hasta contenedores de yacimientos minerales y sirven de recarga a los cuerpos de aguas subterráneas ^[28].

Todos los sistemas de drenajes están compuestos por una red interconectada de corriente que juntas forman modelos concretos, y ciertamente según su forma recibirán una clasificación, ^[29]. Una forma de estudiar una corriente desde su área, es examinar su perfil longitudinal, el cual es simplemente un corte a lo largo de una corriente fluvial desde su área de origen denominada cabecera hasta su desembocadura, el punto aguas abajo donde el río se vacía en otro cuerpo acuoso ^[30]. Ahora bien, es de interés de la presente investigación estudiar el comportamiento del río Tuy, propiamente en su desembocadura, entendiendo las condiciones que producen la formación de la pluma de sólidos suspendidos en estudio.

Por los estudios realizados en estaciones sucesivas de aforo se sabe que el caudal de una corriente (cantidad de agua que atraviesa un determinado punto en una unidad de tiempo concreta) aumenta hacia la desembocadura. Esto se debe a que a medida que descendemos corriente abajo, más afluentes aportan agua al cauce principal provocando que aumente de manera sistemática la anchura, la profundidad y la velocidad. Dicho de otra manera, una corriente puede mantener una velocidad más elevada cerca de su desembocadura aun cuando tenga un gradiente menor, que corriente arriba debido al mayor caudal, al mayor cauce y al lecho más suave ^[30].

3.2. Erosión en Sistemas Fluviales.

Una corriente hace más que simplemente transportar material, ya que, en sí misma es un efectivo agente de erosión ^[31]. Las corrientes erosionan sus cauces de tres maneras, recogiendo los granos débilmente consolidados (arrastre), mediante abrasión y por disolución. La última de ellas es con mucho la menos significativa, aunque se produce algo de erosión por la disolución del lecho la mayor parte del material disuelto proviene de la entrada de aguas subterráneas ^[30].

En la recolección de granos, el flujo turbulento del agua juega un papel importante, este se desplaza a lo largo de caminos no paralelos al fondo, provocando que el agua se arremoline y en ocasiones le da la suficiente fuerza para desalojar partículas del cauce y levantarlas dentro de la corriente. El que esto suceda o no en una situación dada depende de un número de variables difíciles de medir, sin embargo, existen aproximaciones que nos permiten estimar las velocidades a las cuales una corriente erosiona, transporta y deposita. A medida que los fragmentos aumentan en tamaño, variando de la arena gruesa a los gránulos y guijarros se necesitan velocidades cada vez más altas para su desplazamiento, sin embargo, para erosionar partículas más pequeñas del tamaño arcilla y limo necesitas mayor velocidad esto puede ser debido a que por ser más pequeñas cuando se compactan más firmemente y cuando esto sucede resulta más difícil a su erosión. Para el arrastre de los sedimentos, se necesita menos velocidad para mantener una partícula en movimiento que para erosionarla e iniciar su movimiento ^[31].

Por otra parte, las partículas sólidas transportadas por una corriente pueden actuar por sí mismos como agentes erosivos, puesto que son capaces de desgastar el lecho o los fragmentos más grandes del fondo de la corriente. Cuando el lecho es desgastado por abrasión, generalmente desarrolla superficies curvas, tersas, cóncavas o convexas.

3.3. Sólidos en Suspensión en Sistemas Fluviales.

El material que transportan los ríos depende en gran medida de la fuente de rocas y sedimentos por donde el río mantiene su cauce. En áreas cercanas a su origen la corriente tiene la capacidad de transportar principalmente por la alta pendiente que posee y más con la fuerza del agua durante la época de lluvia, a gravas y bloques de gran tamaño. A medida que la pendiente disminuye, el porcentaje de gravas disminuye y aumenta el de arenas finas, limos y arcillas. En el curso inferior se encuentra la mayor selección en los granos y los mejores índices de madurez textural (tamaño, escogimiento, redondez de los granos) y química (aumento de los granos de cuarzo sobre los feldespatos) ^[32].

3.4. Transporte de sólidos en suspensión.

Los ríos constituyen el principal agente de transporte de los sedimentos. El agua, además de ser agente activo en la erosión de los suelos, constituye un factor importante en el transporte del mismo. Entender el movimiento de los sedimentos es importante para la navegación, el control de inundaciones y la comprensión dinámica fluvial. También puede ser importante en el entendimiento de los procesos de contaminación, sobre todo por la absorción por parte de los sedimentos y su transporte junto con estos. Los procesos de transporte de sedimentos suelen no ser continuos en el tiempo y en el espacio, usualmente se intercalan períodos de transporte y de sedimentación o almacenamiento con intervalos de tiempo irregulares y relativamente alto entre ellos. Para obtener registros de dicho transporte se mide la carga de sedimentos, que se encuentra conformada por la cantidad de partículas sólidas que se mueven por la acción del agua por unidad de tiempo. También se debe medir la concentración de sedimentos, que consiste en la relación entre la cantidad de agua, el volumen de agua y el volumen de la muestra [3].

La carga transportada por los ríos e inyectada a los lagos y océanos puede ser clasificada en tres fases, una fase disuelta, una fase suspendida y la carga de fondo la cual está directamente relacionada con los sedimentos activos del río. Las interacciones entre estas tres fases juegan un papel importante en las reacciones químicas y biológicas que ocurren en el cuerpo de agua y, que determinan su composición [2]. Comúnmente, se ha asociado a la carga suspendida con los aportes propios de la cuenca; en general está gobernada fuertemente por la capacidad de suministro, a través de la erosión de la propia cuenca y escasamente a las condiciones hidráulicas de la corriente. Las cargas de lecho ya en suspensión están gobernadas por la capacidad de transporte del flujo, estando por lo tanto estrechamente relacionadas con el caudal líquido [3].

3.5. Ambientes próximo-costeros.

Los procesos continentales y oceánicos convergen a lo largo de las costas creando paisajes que experimentan cambios rápidos. Cuando se trata del depósito de sedimentos, constituyen zonas de transición entre los ambientes marino y continental ^[33]. Las costas de Venezuela, con una situación geográfica privilegiada, se encuentran en la zona septentrional de América del Sur y representa conjuntamente con el arco de las Antillas Menores, el límite del Mar Caribe oriental y entrada de las principales corrientes marinas superficiales provenientes del océano Atlántico. Igualmente, Venezuela comparte con Trinidad el extremo noroccidental del Océano Atlántico sur, donde se desarrolla el delta más importante de América del Sur como lo es el delta del Orinoco ^[34].

En el Mar Caribe, se encuentran la mayor parte de las costas venezolanas, es un mar tropical tipo mediterráneo o interior, considerado en términos generales, conjuntamente con el golfo de México, como un brazo interior del Océano Atlántico. El mar Caribe, posee una superficie de 1.940.000 km² con una extensión aproximada de 2.415 km de este a oeste y entre 640 y 1.450 km de norte a sur. Excluyendo la forma de las plataformas continentales, el Caribe posee un promedio de 1.830 m de profundidad sin embargo muchas cuencas marinas internas superan los 3.660m, siendo las principales Cuencas de Venezuela, Colombia, Yucatán, Caimán y Granada ^[34].

Este mar está dominado por los vientos alisos del noroeste con dirección este-oeste y noreste-suroeste. La principal corriente oceánica es la corriente del Caribe la cual es una extensión de la corriente del Norte de Brasil y posteriormente en la corriente de Guayana, penetrando finalmente en el Caribe ^[34].

Las costas venezolanas situadas en el mar Caribe, en términos generales presentan una mayor variación morfológica y diversidad de características geográficas que las situadas en el golfo de Paria y océano Atlántico. Las razones están relacionadas con el origen geológico y evolución en el tiempo de ambos sistemas de costas ^[34].

3.5.1. Origen de las costas.

Como todo sistema de costas, las costas venezolanas poseen un origen complejo caracterizado por numerosos procesos geológicos, principalmente tectónicos, estructurales y sedimentarios, que a lo largo de millones de años han desarrollado una morfología característica. Las costas actuales, además de todas las características geológicas y morfológicas desarrolladas durante el tiempo geológico, están moldeadas por la transgresión del Holoceno o aumento del nivel del mar durante sus últimos 10.000 años. El análisis de la tectónica general de Caribe, específicamente del margen del sur, ha determinado que el movimiento de la placa del Caribe en dirección al este, a partir del Eoceno medio (aproximadamente 45 millones de años) y durante parte del Terciario y Cuaternario, las costas se han originado y modelado conjuntamente con la formación de sistemas de montañas como la cordillera de la Costa, islas archipiélagos, la formación de cuencas hidrográficas, distribución de sedimentos por las corrientes marinas, etc. Las costas pueden clasificarse tomando en cuenta la morfología general, la morfología específica, los ambientes sedimentarios, la extensión de la plataforma continental, etc. [34].

Las costas del Caribe se hallan en términos generales sobre un margen continental situado entre dos placas tectónicas: La placa de Caribe y la del Atlántico que se mueve en sentido contrario, esto es, hacia el oeste. Las costas sobre el Caribe están situadas en una zona tectónica convergente, con sistemas de fallas transcurrentes (falla de San Sebastián, falla El Pilar). Mientras que las costas Atlánticas están sobre una zona tectónica divergente o de margen pasivo [34].

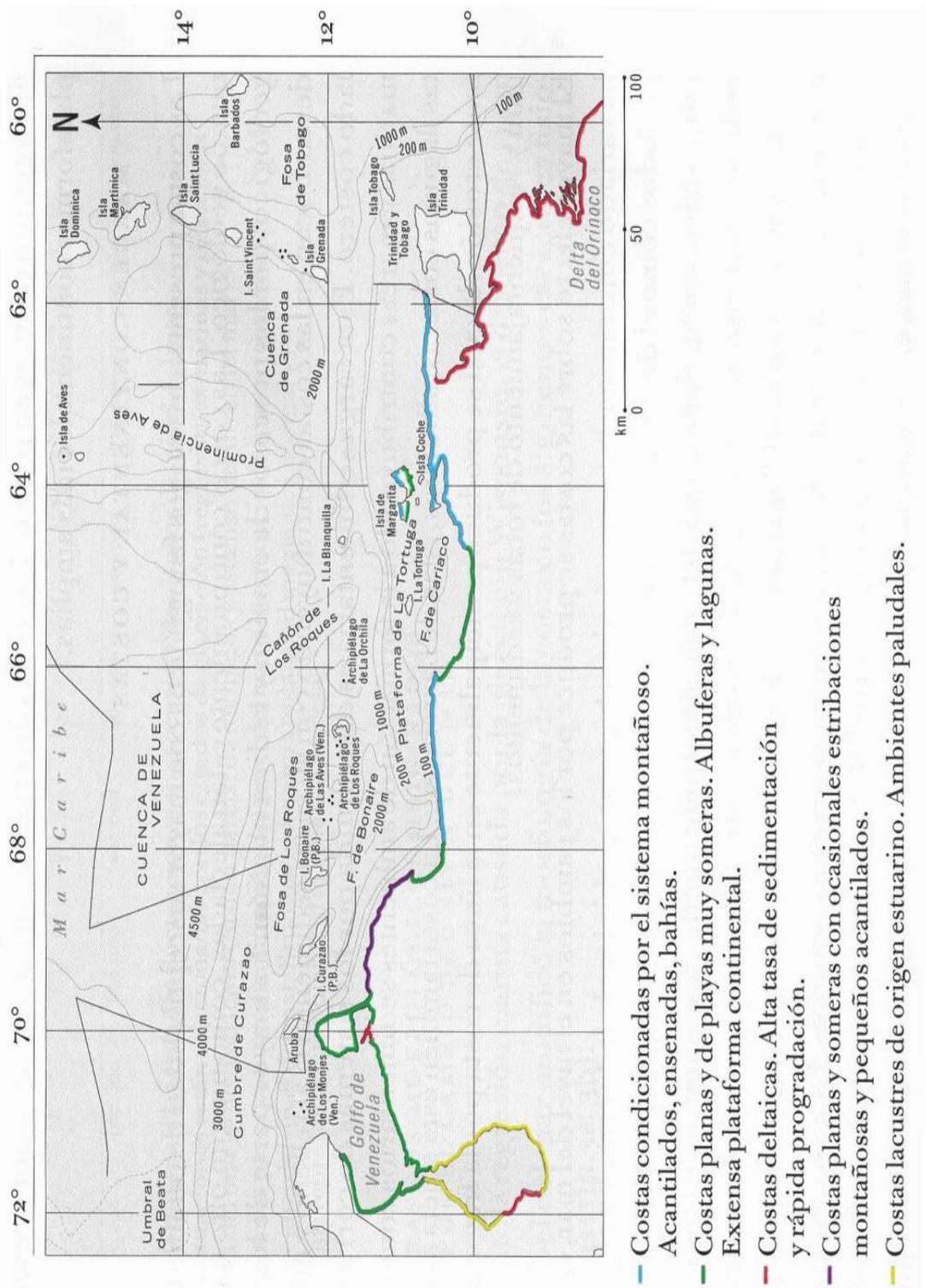


Figura N°1. Tomada del libro *Geo Venezuela, “Medio físico y recursos ambientales”* Capítulo12. *Costas Litorales del Caribe y del Atlántico, islas archipiélagos. Las profundidades marinas. Colaborador José Méndez Baamonde, Caracas 2007*^[34].

3.6. Depósitos de sedimentos en sistemas fluviales.

Los ríos presentan una serie de características a lo largo de su recorrido, las cuales dependen de las condiciones en cuanto al tipo de trazado del canal principal, de la pendiente sobre la cual fluye el río y de las características de los materiales rocosos que son erosionados por la corriente. Las facies varían y con ellas las estructuras sedimentarias y el tamaño de granos, dependiendo del estado del río durante el curso, por lo cual son diferentes en las fases de río joven, maduro y viejo. Las formas y facies más importantes en el curso de un río son las siguientes ^[32]:

Canal principal: cuyo ancho y profundidad dependen del volumen del líquido transportado de la pendiente y de la naturaleza de los materiales rocosos que atraviesa el canal. Puede transportar gravas (en el curso alto), arenas, limos y arcillas (en los cursos medios y bajos). El canal es un buen depósito de arenas y cuando es abandonado se rellena con limos arcillas ricas en materia orgánica hacia el tope.

Diques: son bandas de material, generalmente en el rango de arenas y limos, que bordean al canal de ambos lados. Los diques mantienen el flujo de agua en el canal durante las crecidas normales de los ríos, pero en época de inundación el agua del cauce puede atravesar los diques y extenderse por las llanuras fluviales.

Meandros: son inflexiones o curvaturas en el curso del río, principalmente en los cursos con pendiente muy baja y en zonas de llanuras. Los meandros son importantes depósitos de arenas.

Abanicos de rotura: son roturas que se producen en los diques del canal principal durante las crecidas fuertes de los ríos. Los sedimentos transportados se

depositan en la llanura fluvial en forma de un delta y pueden constituir importantes depósitos de arena en la llanura fluvial.

Llanuras fluviales o de inundación: son las áreas de llanura situadas a los lados del canal principal, y separados de éste por diques.

Islas y barras del canal: son depósitos de arena, limo y algo de arcilla que se desarrollan en el canal en forma de islas o barras, principalmente en las zonas de pendiente muy baja.

3.7. Ciclos biogeoquímicos.

Antes de definir propiamente a cada ciclo biogeoquímico en particular, es importante abordar qué son dichos ciclos y a qué se refieren. Todos los nutrientes fluyen desde los componentes no vivos hasta los vivos, y luego vuelven hasta los componentes no vivos del ecosistema siguiendo una vía más o menos cíclica lo cual es conocido como ciclo biogeoquímico (vivo de vivo, geo de rocas y suelo, y químico por los procesos implicados). Los elementos más importantes en todos los ciclos de los nutrientes son las plantas verdes, que organizan a los nutrientes en componentes biológicamente útiles; los descomponedores, que los devuelven a su estado simple inicial; y el aire y el agua, que transportan nutrientes entre los componentes abióticos y vivos del ecosistema. Sin estos factores no existiría el flujo cíclico de nutrientes. Hay dos tipos de ciclos biogeoquímicos; gaseoso y sedimentario. En los ciclos gaseosos los principales reservorios del nutriente están en la atmósfera y en disolución en el agua de los océanos. Por tanto, los ciclos gaseosos son de carácter global. En los ciclos sedimentarios el principal reservorio del elemento está en el suelo, las rocas y los minerales. El ciclo mineral varía de un elemento a otro, pero esencialmente consiste en dos fases: la fase de la solución salina y la fase de la roca ^[35].

3.7.3. El ciclo biogeoquímico de Carbono (C).

Enfocándonos ahora en la composición de los sólidos en suspensión en general, se sabe que la composición orgánica de los mismos expresada como carbono orgánico total y nitrógeno total, representa un importante reservorio para el ciclo global de carbono ^[37] ^[38]. Esto es relacionado con la diagénesis temprana ^[39] y juega un papel importante en la química del océano ^[40]. La mayor fracción de carbono arrastrado en sedimentos se genera por medio de la fijación de carbono inorgánico de CO₂ en la atmósfera por la fotosíntesis en la columna de agua (Lee, 1994) y únicamente una pequeña fracción (1,5% en la productividad primaria del océano abierto (PP), y más de 17% en la pendiente) ^[41].

Este ciclo es inseparable del flujo de energía. El carbono es asimilado por las plantas a partir de dióxido de carbono, consumido en forma de planta y tejido animal por los heterótrofos, liberado a través de la respiración, mineralizado por los descomponedores, acumulado como biomasa, y retirado en reservas de larga permanencia. La tasa a la cual circula el carbono a través del ecosistema depende de las tasas de productividad primaria y descomposición. Ambos procesos son más rápidos en ecosistemas cálidos y húmedos. En pantanos y marismas, la materia orgánica almacenada como humus o turba circula lentamente, formando petróleo, carbón y gas natural. Un ciclo similar al terrestre ocurre en ambientes de agua dulce y marinos ^[35].

La fuente de todo el carbono presente en los organismos vivos y en los depósitos fósiles es el dióxido de carbono (CO₂) de la atmósfera y el disuelto en las aguas de la tierra. La fotosíntesis toma CO₂ del aire y del agua y lo incorpora a los componentes vivos del ecosistema. De igual manera que la energía fluye a través de la cadena trófica de los herbívoros y carnívoros, el carbono pasa también a los productos primarios (algas y vegetales), a los herbívoros y de estos a los carnívoros. Los productores primarios y los consumidores liberan carbono de vuelta a la atmósfera por respiración en forma de CO₂ ^[35].

El carbono presente en tejidos de animales y plantas pasa finalmente al reservorio de materia orgánica muerta. Los descomponedores lo liberan a la atmósfera mediante respiración ^[35].

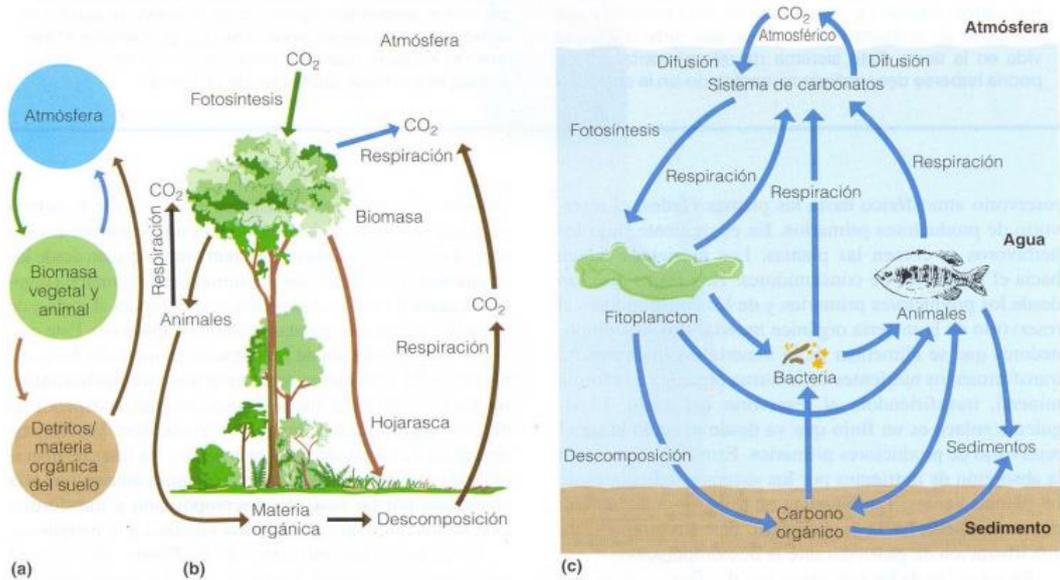


Figura N°2. Ciclo de Carbono a) En forma de diagrama mostrando sus reservorios y flujos; b) Ecosistemas terrestres y c) ecosistemas acuáticos.

3.7.3. El Ciclo Biogeoquímico de Nitrógeno (N).

El nitrógeno atmosférico es fijado por procesos físicos en la atmósfera y por bacterias fijadoras de nitrógeno tanto de vida libre como las que se hallan en simbiosis con las plantas, principalmente con las leguminosas, y por cianobacterias. El ciclo del nitrógeno incluye la amonificación, la nitrificación y la desnitrificación. Los humanos vierten óxidos de nitrógeno a la atmósfera, y utilizan nitratos en la agricultura que, en parte, se lixivian a los ecosistemas acuáticos. La principal fuente de óxidos de nitrógeno son los automóviles y la combustión de los combustibles fósiles. Grandes cantidades de nitratos van a parar a los sistemas acuáticos debido a los fertilizantes, los desechos animales y los efluentes de aguas residuales. El aumento de la deposición de nitrógeno en bosques de coníferas situados a gran altura sobre-estimula el crecimiento y produce desequilibrios nutricionales [35].



Figura N°3. Procesos bacterianos asociados en el ciclo del nitrógeno. Las anchuras de las flechas representan las tasas relativas de los procesos, Smith, R., and Smith, T. (2001). Ecología. Cuarta edición. Pearson Educación, S.A. Madrid. 664 p [35].

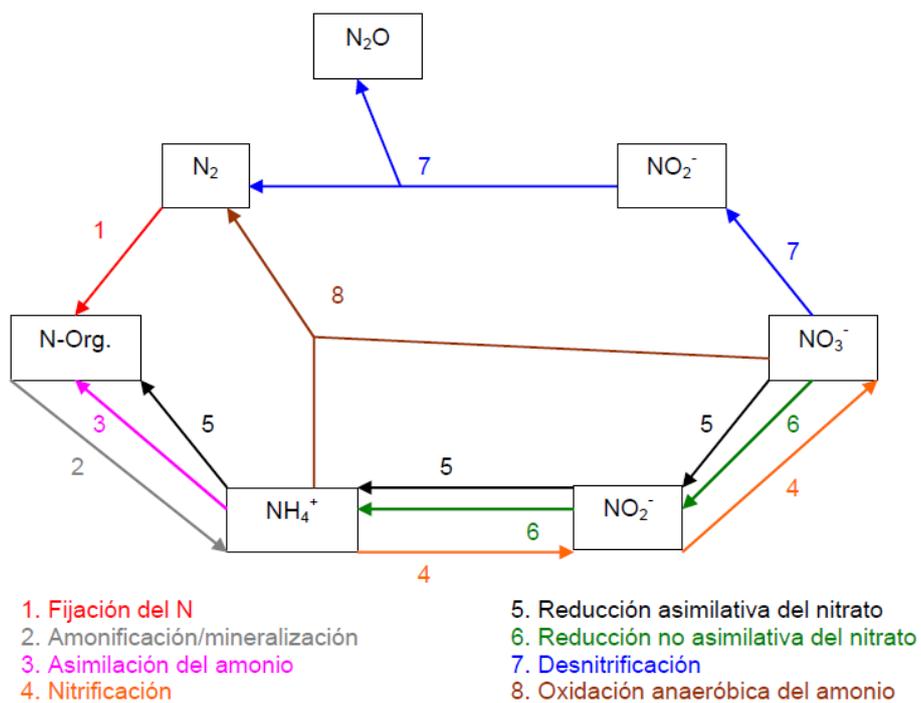


Figura N°4. Ciclo del nitrógeno; reacción en los sedimentos Jiménez, Maya 2008. Transferencia de nutrientes entre la columna de agua y el sedimento bajo condiciones anaerobias en el embalse Benairrés, Alicante-España. p1-19[36]

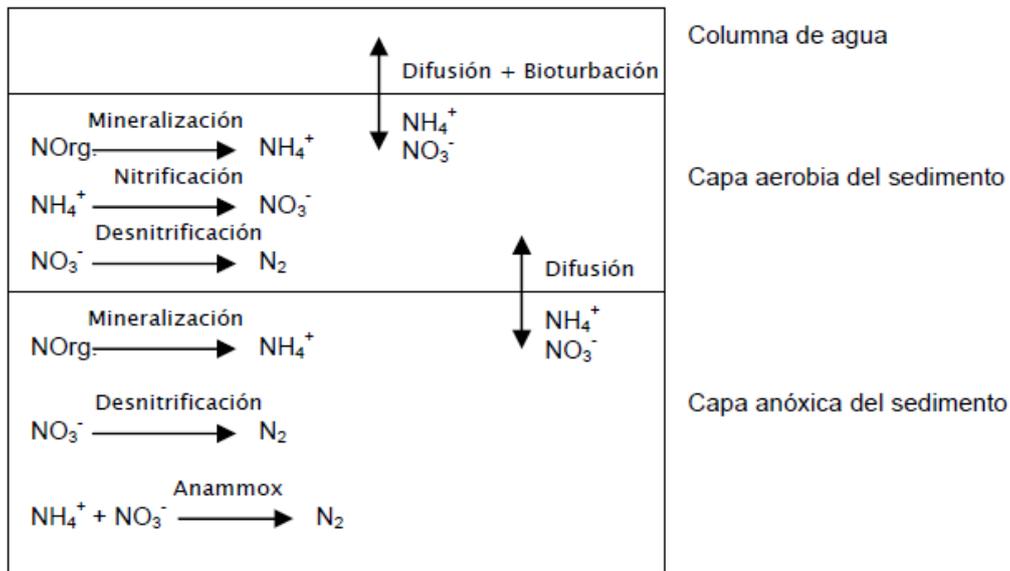


Figura N°5. Reacciones del nitrógeno. Jiménez, Maya 2008. Transferencia de nutrientes entre la columna de agua y el sedimento bajo condiciones anaerobias en el embalse Benairrés, Alicante-España. p1-19^[36].

3.7.3. El ciclo biogeoquímico de Fósforo (P).

El ciclo del fósforo es completamente sedimentario. Los principales reservorios de fósforo son las rocas y los depósitos naturales de fosfatos. El ciclo terrestre del fósforo sigue las típicas rutas biogeoquímicas. Sin embargo, en ecosistemas marinos y de agua dulce, el ciclo del fósforo se mueve a través de tres estados: fósforo orgánico particulado, fosfatos orgánicos disueltos y fosfatos inorgánicos. En su circulación están implicados el fitoplancton, el zooplancton, las bacterias y los organismos herbívoros del plancton. Los humanos sobrecargan el ciclo del fósforo por aplicación de fertilizantes fosfatados y a través de la retirada de los desechos urbanos e industriales. En ecosistemas acuáticos, este exceso contribuye a un abundante crecimiento algas y contaminación de las aguas hasta que lentamente va quedando inmovilizado en los sedimentos profundos ^[35].

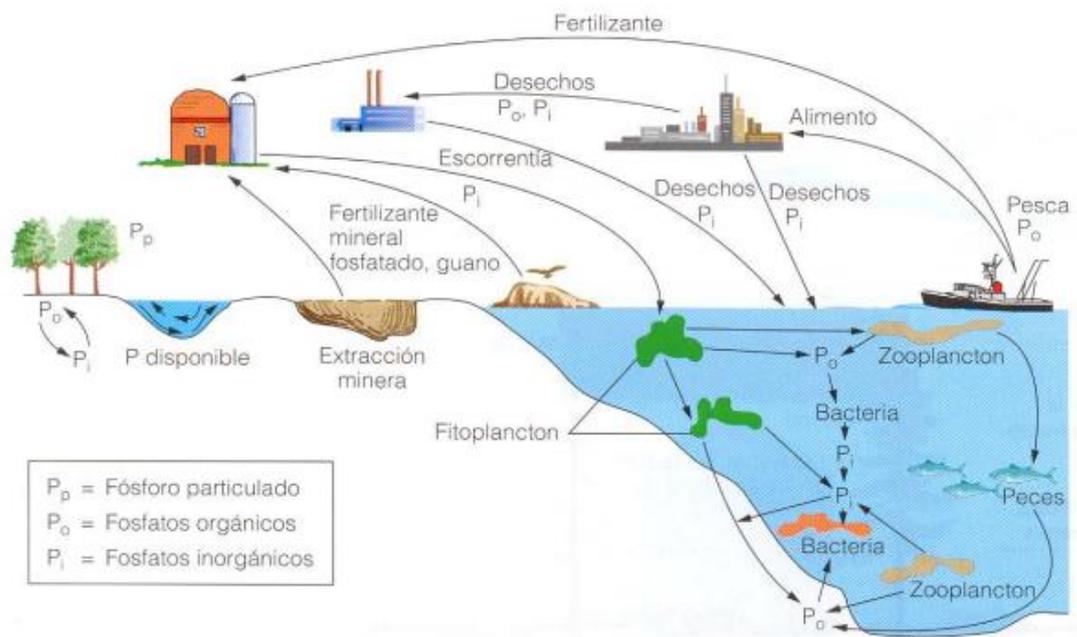


Figura N°6. Ciclo del fósforo en ambientes acuáticos y terrestres. Smith, R., and Smith, T. (2001). *Ecología*. Cuarta edición. Pearson Educación, S.A. Madrid. 664 p^[35].

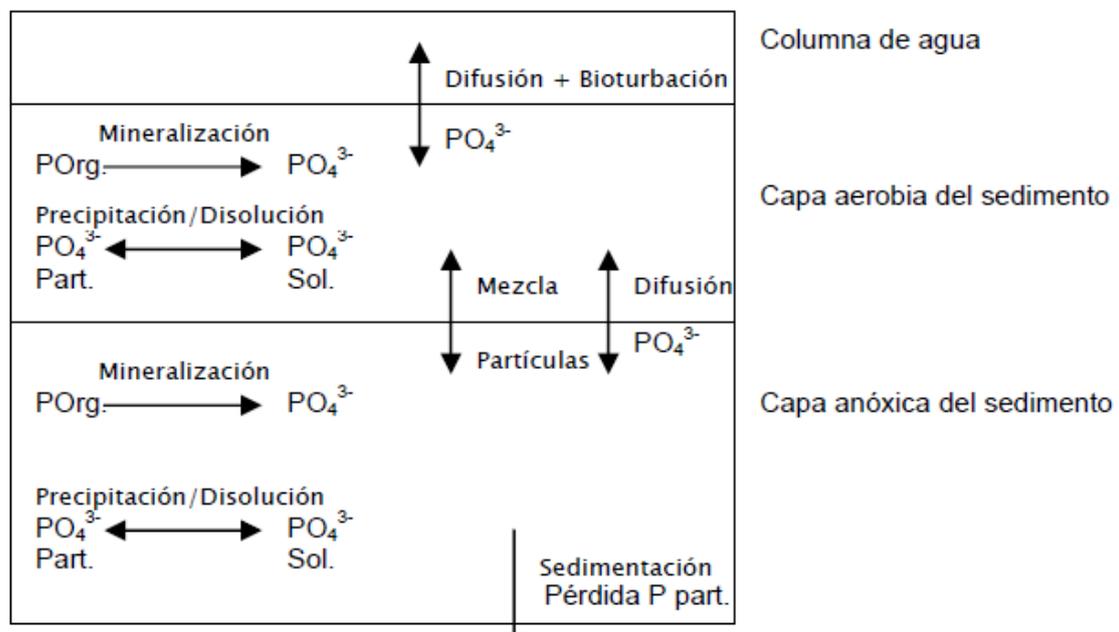


Figura N°7. Reacciones del fósforo Jiménez, Maya 2008. Transferencia de nutrientes entre la columna de agua y el sedimento bajo condiciones anaerobias en el embalse Benairrés, Alicante-España. p1-19^[36].

3.8. Actividad Antrópica y Fuentes.

Existen múltiples estudios que se enfocan en la calidad de las aguas de los cursos fluviales en uno de ellos realizados por científicos del “Instituto Argentino de Oceanografía” de Bahía Blanca en Argentina y de la “Facultad de Geografía e Historia Universidad de Sevilla” en España exponen que “el incremento de la población y sus consecuentes necesidades materiales de desarrollo imponen mayores exigencias a los sistemas hídricos, la intensificación del manejo del agua en una cuenca se traduce en trastornos ambientales que modifican los sistemas acuáticos, manifestándose sobre la productividad de sistemas naturales con actividad antrópica. Esta preocupación, existente desde hace algunas décadas, ha potenciado el estudio de los sistemas hídricos desde una perspectiva integral del manejo de cuencas hidrográficas, dando una especial significación a la dimensión ambiental, en particular a los aspectos vinculados a la calidad del agua de los cursos fluviales” [42].

Dentro de todos los estudios realizados a nivel mundial sobre las posibles causas del deterioro de la calidad de las aguas se encuentran principalmente la descarga a aguas superficiales de líquidos cloacales y pluviales, el vertido de efluentes industriales con nulo o escaso tratamiento, el aporte del arrastre del suelo con contenido de plaguicidas, fertilizantes, vertido de desechos orgánicos pecuarios y otras sustancias. Esto genera entonces cambios en la composición química y en las actividades físicas de las aguas afectando a las comunidades que se abastecen de estas fuentes [43][44][45]. En la contaminación de las aguas tienen una gran incidencia las actividades domésticas, agrícolas e industriales desarrolladas por el ser humano. Las actividades domésticas contribuyen mediante el aporte de restos orgánicos, tierra procedente del lavado de vegetales, detergentes, grasas, sales o jabones [46]. También los residuos fecales humanos que, además de microorganismos patógenos, contienen fosfatos y cloruros que contribuyen en gran medida a la pérdida de la calidad del agua [47].

El estudio de la calidad de agua tanto superficial como subterránea aporta información con respecto a sus posibles usos (consumo humano, animal, riego,

recreación, etc.). En la actualidad, la diversidad en calidad de cantidad de los desechos sólidos y efluentes vertidos en ambientes acuáticos es tal que exige un análisis de múltiples variables que interactúan entre sí ^[48]. Los usos agrícolas, industriales y urbanos son responsables de una gran parte de los contaminantes vertidos a las aguas de los sistemas hídricos. Entre ellos destaca el aporte de grandes cantidades de nitratos y nitritos. Según Goic y Rojas (2004) ^[49], estos nitratos y nitritos provienen en su mayoría de las explotaciones agrícolas circundantes a los cursos fluviales. De esta forma, la calidad del agua de los espacios naturales se ve alterada y el impacto sobre ella debe ser valuado.

3.9. Relación C/N.

El transporte de carbono y nitrógeno terrestre dentro y fuera de los ríos y eventualmente a los océanos es una importante etapa en ciclo global de estos elementos. Como resultado del aumento de los problemas ambientales a escala local, regional y mundial existe un particular interés en la biogeoquímica en la relación que hay con estos elementos y los distintos problemas ambientales. Cambios climáticos por ejemplo son causados por el incremento particular del flujo de carbono (C) y nitrógeno (N) en el ciclo biogeoquímico en gran medida como consecuencia de las actividades antropogénicas. La relación de C/N es un parámetro utilizado para indicar el efecto de la materia orgánica sobre la disponibilidad del nitrógeno ^{[17][18][19][20][21]}.

Por otra parte, la relación C/N indica la fracción de carbono orgánico frente a la de nitrógeno. Prácticamente la totalidad del nitrógeno orgánico presente en un residuo orgánico es biodegradable y por tanto, disponible. Con el carbono orgánico ocurre lo contrario ya que una gran parte se engloba en compuestos no biodegradables que impiden su disponibilidad para actividades como la agricultura ^[50].

En la Tabla N°1, se muestran valores de relación C/N para diversos residuos orgánicos, (datos de nitrógeno y carbono total de la fracción seca). Según el tipo de residuo orgánico, el cálculo de la relación C/N no es muy fiable ya que, aunque todo el nitrógeno esté disponible, o sea biodegradable, solamente una fracción

de carbono puede serlo. De este modo, la relación C/N puede variar (incluso duplicarse) según se considere el carbono orgánico total o el carbono orgánico disponible ^[50].

Tabla N° 1: Contenido de nitrógeno y relación C/N en algunas materias. Datos sacados de *ambientum.com Suelos y residuos* ^[50].

Nitrógeno y relación C/N en varias materias.			
Material.		%N	C/T
Residuos de comida.	Fruta.	1,52	34,80
	Mataderos.	7,0-0	2
Estiércoles.	Vacas	1,70	18
	Cerdos	3,75	20
	Aves	6,30	15
	Oveja	3,75	22
Fangos activados	Digeridos.	1,88	5,70
	Crudos.	5,6	6,30
Madera y Paja.	Serrín	0,10	200-500
	Paja trigo.	0,30	128
	Madera pino.	0,07	723
Papel	Mezclado	0,25	173
	Periódicos	0,05	983
	Revistas	0,07	470
Residuos de Jardín.	Césped	2,15	20,10
	Hojas caídas.	0,5-1	40-80
Biomasa.	General	1,96	20,90

Además, la relación C/N es utilizada para clasificar el origen de la materia orgánica como es mostrado en la Tabla N°2.

Tabla N°2. Relación C/N con la materia orgánica ^[50].

Relación C/N con la materia orgánica.	
Fuentes materia orgánica	C/N
Fitoplancton	5-8
Micrófitas	0-30
Plantas terrestres	>50

4. ANTECEDENTES

Como se mencionó anteriormente, distintos estudios han sido realizados sobre la cuenca del río Tuy, específicamente en la composición química de los sólidos en suspensión de elementos metálicos y no metálicos, dichos estudios arrojaron

conclusiones y datos relevantes a considerar en este trabajo de investigación. Algunos de los resultados y conclusiones de estos estudios nacionales e internacionales se muestran a continuación.

Guillén (1982) estudió los sedimentos recolectados en la cuenca del río Tuy, con el propósito de establecer el grado de contaminación en los elementos cobre, plomo, zinc, cadmio, cromo, níquel, manganeso, hierro, cobalto, arsénico, mercurio y carbono (orgánico), en la fracción de tamaño de grano menor de 120 mallas. Además, estudió la distribución de los diferentes tamaños de grano y de las concentraciones de cada uno de los elementos antes mencionados en las diferentes fracciones de sedimento. Determinó que existen dos zonas las cuales están siendo severamente influenciadas por la contaminación con estos elementos; dichas zonas son Guayas y Panaquire. 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 otra parte, también se estableció que el aporte de los elementos manganeso, cobalto, níquel, hierro y cromo es debido, al tipo de litología de la cuenca del río Tuy; mientras que los elementos cobre, plomo, cinc, cadmio, mercurio, arsénico y carbono (orgánico), son aportados por fuentes no naturales tales como industrias y aguas servidas de las diferentes poblaciones establecidas en dicha cuenca [22].

Lugo (1982) determinó la concentración y la abundancia de los elementos Cr, Cd, Fe, Co, Pb, Mn, Ni, Zn, Cu, As, Hg, y carbono orgánico en los sólidos en suspensión transportados por el río Tuy durante dos épocas estacionales del año desde marzo hasta agosto de 1981. Para el estudio se tomaron diez puntos de muestreo a lo largo del río Tuy desde la hacienda Buen Paso, Estado Aragua, hasta Boca de Paparo en el Estado Miranda y cuatro puntos correspondientes a afluentes del mismo. Los sólidos suspendidos fueron separados de las muestras de aguas por filtración a vacío, utilizando una membrana marca Gelman de 0,45 micras de tamaño de poro. Finalmente, los resultados obtenidos indicaron que las zonas comprendidas entre el Consejo y Guayas, y Santa Teresa del Tuy y Panaquire y los afluentes río Guaire y río Caucagua, presentan el mayor grado

de contaminación debido a las altas concentraciones presentes de sólidos suspendidos Zn, Pb, Cu, Cd, As, Hg y carbono orgánico. Por otro lado, el río Tuy, aguas arriba de El Consejo, presenta baja concentración de sólidos suspendidos y de los elementos antes mencionados, al nivel de lo que ocurre en el río Súcuta, el cual ha sido considerado río no contaminado. Elementos como Fe, Mn, Ni y Co no presentan variaciones significativas en sus concentraciones a lo largo del río Tuy, lo que indica que estos elementos son controlados por la litología del área drenada. También se encontró que la mayor carga de sólidos suspendidos, inyectada por el río Tuy en el mar Caribe, ocurre en la época de lluvia ^[23].

Meléndez (1987) determinó las concentraciones de las especies carbono orgánico (Corg), y nitrógeno (N), en la fracción menor de 0.125 mm de los sedimentos en seis sitios a lo largo del río Tuy (cinco considerados contaminados y uno no contaminado), recolectados en febrero de 1986. Los ácidos Húmicos y Fúlvicos, se extrajeron por una secuencia ácido-base, y se caracterizaron química (C, N, CO, OH, COOH, acidez total) y espectroscópicamente (I.R. y RMN). Los contenidos de Corg y N en sedimentos, así como de N en A.H, fueron mayores en las muestras contaminadas que en las no contaminadas, mientras que la acidez total y el contenido de fenoles en las muestras contaminadas es menor que en los sitios no contaminados. El análisis de I.R. indicó la presencia de grupos funcionales ácidos, cetonas, amidas, metilos y metilenos; mientras que los espectros de RMN 'H presentaron bandas asociadas a protones metílicos, metilénicos, aromáticos y unidos a grupos oxigenados. Al comparar los compuestos provenientes de zonas contaminadas y no contaminadas se observó que: Los ácidos húmicos y ácidos fúlvicos contaminados presentan menor porcentaje de protones unidos a C (Sp^2) mientras que los A.F. no contaminados presentan mayor porcentajes asociados a grupos oxigenados, que los A.F. contaminados. Además, el contenido de protones aromáticos es igual para ácidos Húmicos y Fúlvicos. Finalmente, el porcentaje de carbono para A.H. es mayor que el presentado por los ácidos Fúlvicos^[24].

Herrera y Bone (2011) examinaron en dos campañas de muestreo, las características físicas y químicas a nivel de agua y sedimento en ocho estaciones ubicadas a lo largo de la costa centro norte de Venezuela, el cauce de los ríos que allí desembocan (Tuy, Capaya, Curiepe), además del comportamiento de la pluma del río Tuy mediante sensores remotos y su influencia sobre las poblaciones de la almeja *Tivelamactroides* en cuanto a abundancia y estructura de talla. El río Tuy tuvo mayor predominio sobre la zona costera ($789,15 \pm 190,63 \text{ km}^2$), presentó el mayor aporte líquido ($246,39 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$), de nutrientes ($659,61 \pm 503,27 \text{ g s}^{-1}$ nitrógeno total; $52 \pm 53,09 \text{ g s}^{-1}$ fósforo total) y material sedimentario ($9320,84 \pm 9728,15 \text{ g s}^{-1}$). Además de esto se halló cierta influencia de la pluma del río con comunidades biológicas en el ecosistema costero de Venezuela, por ejemplo, *Tivelamactroides* presentó mayor biomasa y densidad ($9126,8 \pm 1562 \text{ g m}^{-2}$; $9222,22 \pm 1976,72 \text{ ind m}^{-2}$) en las estaciones lejanas de la desembocadura de los ríos, y presentó menores tallas ($< 13 \text{ mm}$) en estaciones cercanas a la desembocadura de los ríos. Se concluye que la pluma del río Tuy modula el funcionamiento del sistema costero, mediante el aporte de nutrientes y material sedimentario en el agua, distribuyéndose mediante las corrientes marinas y el transporte litoral. Esto es aprovechado por las poblaciones de *Tivelamactroides*, presentando altas abundancias y diferenciación en la estructura de tallas a lo largo de la costa [25].

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 tiene su origen en el 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 ^[26].

Chacón (2013) determinó carbono total (CT), carbono orgánico (Corg), carbono inorgánico (Ci), nitrógeno total (NT) y azufre total (ST) en los sólidos suspendidos (SS) de la cuenca del río Tuy. Utilizó 26 puntos de muestreo en los cuales se recolectaron un total de 40 muestras, durante tres campañas: 1) Campaña realizada por Navarro en 2010: 26 muestras, 2) Campaña del Laboratorio Nacional de Hidráulica (LNH, 2010): 9 muestras y 3) Chacón en 2013: 5 muestras. Es importante resaltar que los puntos de muestro de esta campaña no abarcaron los puntos pertenecientes a los sólidos en suspensión de la pluma de sedimentos proveniente de la desembocadura del Río Tuy, por lo cual es una zona importante de esta cuenca por estudiar y es la finalidad del presente trabajo de investigación. 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. En general, las zonas que presentaron los valores más elevados de los elementos estudiados corresponden a Qda. Ocumarito, Qda. Guayas y Qda. Cúa las cuales son zonas influenciadas por actividad industrial y doméstica. Las relaciones C/N 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, la materia orgánica en la zona de estudio es 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 Dinelliet *al.* (2005) ^[27]. Finalmente, Chacón no encontró una correlación entre el Corg determinado y los metales pesados

obtenidos por Navarro (2011). Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que esté solapada la asociación de metales con varias fases (oxihidróxidos cristalinos, materia orgánica, arcillas, carbonatos y oxihidróxidos amorfos); por lo que puede haber un control de la materia orgánica en la distribución de metales de los SS de la cuenca del río Tuy ^[27].

Meybeck et al. (1988) realizaron un estudio de los nutrientes orgánicos como carbono, fósforo, nitrógeno y silicio a lo largo del Río Loire y su desembocadura (Francia). Estos nutrientes fueron estudiados en 13 oportunidades mediante perfiles isocrónicos, desde 1982 hasta 1985, en épocas de marea baja. Los patrones de los nutrientes estudiados (NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , SiO_2 y Corgánico) son muy variables dependiendo de la estación, sección del estuario y la descarga del río. Los procesos biológicos son dominantes; en la eutrofización del Río Loire, la alta productividad de algas, provoca un severo agotamiento de PO_4^{3-} , SiO_2 y NO_3^- . La enorme biomasa es degradada en la zona de alta turbidez, puesto que la actividad bacteriana es intensa. En consecuencia, hay una regeneración de PO_4^{3-} y SiO_2 , un máximo marcado de NH_4^+ , mientras que la cantidad de NO_3^- es poca o agotada cuando la zona de alta turbidez es anóxica. Los otros procesos asociados que pueden ser considerados como contaminantes son los planes de fertilización que involucran NH_4^+ y PO_4^{3-} y la generada por una planta de energía hidrotérmica. En el estuario exterior donde la turbidez es menor, la cantidad de nutrientes es conservadora ^[51].

Briones et al, (2009) estudió la variabilidad en espacio y tiempo de los valores de contenido de carbono orgánico total (COT), nitrógeno total (NT) y la tasa de carbono-nitrógeno (C/N) en sedimento superficial recolectado en las campañas oceanográficas Sigsbee, Promebio y Dgomb en 115 localidades del Golfo de México, a profundidades en un intervalo de 1,025 a 3,795 m. La concentración promedio del COT fue de $0,9 \pm 0,3\%$, la del NT $0,12 \pm 0,03\%$ y la tasa de C/N $8,0 \pm 1,7$. De las muestras hemipelágicas ninguna registró contenidos de azufre. En contraste, las muestras de sedimento de localidades quimiosintéticas procedentes de las inmediaciones del volcán de asfalto Chapopote en la Bahía

de Campeche (3,300 m de profundidad) presentaron valores significativamente más elevados tanto en COT como en NT, y se caracterizaron por presentar azufre. Este estudio muestra que la composición elemental de los sedimentos abisales está controlada por la profundidad y sigue un patrón parabólico tanto para el COT como para el NT. Los valores promedio del talud continental fueron COT = $0,8 \pm 0,2$ %, NT = $0,11 \pm 0,04\%$ (n=39), y para la planicie abisal COT = $1,0 \pm 0,3\%$, NT = $0,12 \pm 0,03\%$ (n=44). La tasa C/N sugiere que la materia orgánica en los sedimentos superficiales tiene un origen mixto hemipelágico-terráqueo, que varía con distancia de la costa. Se demuestra la variabilidad interanual en el origen de la materia orgánica en la planicie abisal. Los valores de COT y NT disminuyen con la profundidad hacia el interior del sedimento y se atribuyen a condiciones de sedimentación variables ^[52].

Jiménez (2008): determinó entre múltiples estudios la transferencia de nutrientes nitrógeno y fósforo inorgánicos en condiciones anaerobias entre la columna de agua y los sedimentos, así como el efecto de la temperatura sobre la misma, en el embalse de Benaiarrés en la provincia Alicante (España). En este estudio se observó que la alta concentración de sólidos suspendidos (28,2 mgSS/l), entre otros factores, determinaron estado de eutrofia para dicho embalse. Además, determinó elevados contenidos en materia orgánica reportando un 7,25% g/100 g SS y 1,15 % en materia orgánica oxidable. Por otro lado, determinó que en la matriz sólida de sedimentos la concentración de nitrógeno es elevada arrojando una cantidad de 2312mg N / Kg SS, así como también un exceso de fósforo con 795,5mg P/ Kg SS. Además, realizó modelos matemáticos que reproduce la transferencia de fósforo inorgánico a la columna de agua, obteniendo que a 25°C se estimó la concentración de clorofila a que sería capaz de producir el fósforo transferido en todo el embalse de Beniarrés, y esta es de 8,387 µgCl_a/l ^[36].

5. ZONA DE ESTUDIO

En la descripción de la hidrografía y las cuencas más importantes en el territorio nacional, se adopta la división que realiza Vila en 1960, donde existen dos grandes vertientes, la Atlántica y del Caribe, dentro de la vertiente del Caribe encontramos 7 sistemas hidrológicos dentro de los cuales encontramos la cuenca de la vertiente interior de la cordillera del Litoral, conformada por la cuenca del río Tuy cuya pluma de sedimentos en su desembocadura es objeto

de estudio en esta investigación, a continuación daremos una breve descripción de dicha cuenca ^[34].

5.1. Ubicación y Dimensión.

La cuenca del río Tuy está ubicada, en la región centro norte de Venezuela, la cual comprende la parte centro oriental del estado Aragua y la parte central del estado Miranda. Su nacimiento se encuentra en la vertiente sur de la Serranía del Litoral a unos 2400 metros de altura sobre el nivel del mar, al norte de la Colonia Tovar, estado Aragua, luego cambia su rumbo a oeste-este, la cual es afectada por la falla de la Victoria, para finalmente desembocar en Boca de Paparo, estado Miranda ^[55]. Posee un área de drenaje de 6.600 Km². Presenta una longitud de aproximadamente 270 Km y una densidad de población de 500 hab/ Km². 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 ^[56].

5.2. Origen.

Existen valles que se consideran originados en el Terciario Superior tales como las cuencas de Santa Lucía, Ocumare del Tuy y Guarenas-Guatire, en las cuales se han descrito formaciones con sedimentos continentales que carecen de fósiles con diagnóstico de edad, sin embargo, las características sedimentológicas del Tuy y Guatire sugieren su origen bajo condiciones climáticas propias de los períodos de glaciación del Pleistoceno. El conglomerado de Pichao representa un abanico aluvial característico de condiciones morfo climáticas de aridez o subaridez ^[57].

Además de esto existen estudios que han reconocido un nivel de gravas torrenciales, heterogéneas y muy arcillosas, “producto de la erosión rápida del

área positiva que bordeaba la cuenca”. El carácter de estas gravas torrenciales, del conglomerado piemontino del Miembro Pichao y la presencia de arcillas laminadas del origen lacustre sugieren que la Formación Tuy se sedimentó durante períodos de variación climática del Pleistoceno, intercalándose sedimentos morfo climáticos áridos, subáridos y sedimentos pluviales. Un origen similar, posiblemente durante el Pleistoceno superior, se considera viable para los sedimentos de la cuenca Guarenas-Guatire ^[57].

5.3. Clima.

Comprende dos épocas principales, un período lluvioso, enmarcado entre los meses de mayo a octubre y un período de sequía, entre los meses de noviembre y abril. Las temperaturas promedias en esta cuenca van desde 25°C hasta 30°C ^[58].

5.4. Aspectos Hidrológicos.

Según algunas fuentes en el desarrollo del curso del río Tuy, se presentan tres etapas evolutivas fisiográficas: juventud, madurez y vejez las cuales coinciden en gran parte con las tres subregiones hidrográficas del Tuy como son:

- **Alto Tuy (Colonia Tovar-El Consejo):** Comprende el área drenada por el río Tuy y sus afluentes, desde su nacimiento en el Pico Codazzi, hasta su desvío en la población el Consejo.
- **Tuy medio (El Consejo o El Vigía):** Hidrológicamente comprende el área drenada por el Tuy desde El Consejo en el Estado Aragua, hasta la población de Araguaita en el Estado Miranda, unos 3.620 Km², de superficie, hasta la hidrométrica de El Vigía (sur de Santa Teresa). En este tramo la pendiente del curso es baja, notablemente menor: es decir, posee pendientes medias a suaves (entre 4% y 5 %).
- **Bajo Tuy (El Vigía o Boca de Paparo):** Luego de pasar por Santa Teresa, el Tuy atraviesa las estribaciones montañosas de la Selva de

Guatopo y al llegar a la Población de Araguaita entra en la llanura de Barlovento; y en este último tramo el río escurre lentamente y presenta en los alrededores del cauce, lagunas y zonas anegadizas. Luego de atravesar la llanura costera el Tuy desemboca en el Mar Caribe.

5.5. Afluentes.

Entre los principales afluentes, que drenan hacia el río Tuy, se encuentran los siguientes: río Guaire, río Tarma, río Ocumarito, río Sucuta, río Guaire, Río Taguacita, río Caucagua, río Taguaza, río Panaquirito, río Cuira, quebrada Yaguapo, quebrada Urba y quebrada Sapo, las cuales presentan una contribución significativa sobre la composición química del río Tuy, que es la corriente principal de esta cuenca hidrográfica ^[58].

5.6. Actividad Humana.

El río Tuy forma parte del Sistema de Producción del Acueducto Metropolitano de Caracas, el cual está específicamente formado por tres sistemas: Tuy I y Tuy II (río Tuy) y Tuy III (río Guárico). Existen diversas actividades las cuales hacen importante al río Tuy para el desarrollo humano en sus adyacencias, por ejemplo, desde 1957 es utilizado una de las fuentes superficiales para abastecer Caracas y su Área Metropolitana. Para aprovechar el agua del río Tuy se extrae a través de las Tomas I, II y III, cuyo caudal es de extracción es del orden $1,5 \text{ m}^3/\text{s}$ en el verano y aproximadamente unos $6,0 \text{ m}^3/\text{s}$ en invierno.

El río Tuy es un receptor de distintos ríos que transportan cantidades importantes de sedimentos, esto explica que el mismo termine en su desembocadura cargado con sedimentos en grandes proporciones potenciado adicionalmente con desechos sólidos de las poblaciones aguas arriba, producto de las innumerables construcciones y estructuras viales en ejecución. Sin duda, todo el conjunto de pasivos de explotación y aprovechamiento urbanístico e industrial termina descargando en el litoral barloventeño, específicamente en las playas de Carenero y Río Chico.

A lo largo de la cuenca en estudio existen zonas de explotación de agregados minerales no metálicos trabajadas por cuatro operadoras mineras, al sur de la Cordillera de la Costa, en su extremo oriental. Esta explotación de agregados minerales comienza a ser influenciada desde los municipios Plaza y Zamora, dentro de la subcuenca del río Grande o Caucagua, en el estado Miranda, pero se limita por ser ideal para medir las variables hidráulicas, desde Puente hacia Araguaita (actualmente distribuidor Aragüita), pasando por las areneras La Marrón y Avilarena, hasta las inmediaciones de la arenera (hoy inactiva), conocida como La Ponderosa, en cercanías de la población de Marizapa. Estas areneras explotan sedimentos recientes del cauce y sus riberas, como material granular, producto de los depósitos de la planicie de inundación del río Caucagua y las quebradas que pertenecen a la red hídrica que lo alimenta. Dicha cuenca, perteneciente a la cuenca del Tuy Bajo, se encuentra en explotación activa, enmarcada por ciudades dormitorio y polos urbanístico e industrial en creciente desarrollo, de acceso poco complicado y en cercanías del área metropolitana de Caracas, lo cual hizo viable su estudio y descartó limitaciones de traslado geográfico a la zona ^[59].

6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente estudio, se utilizaron las muestras recolectadas en dos campañas de muestreo realizadas por Rodríguez (2015), en las cuales se recolectaron cuatro muestras de cuatro puntos, tanto para la época de lluvia, como la de sequía, enero del 2015 y junio del 2014 respectivamente. De dichos puntos, tres están ubicados en la pluma de sólidos suspendidos de la cuenca río Tuy (Figura N°8) y un punto que corresponde a la zona de la cuenca baja del río Tuy, ubicada en la región Agua Clara hacia la vía de San José de río Chico, la cual se encuentra a una distancia de 12 Km con respecto a la desembocadura del río Tuy al mar Caribe. Al realizar las campañas respectivas, Rodríguez (2015), midió también el pH y la conductividad eléctrica, CE, de cada punto. A dichas muestras se les realizó cada uno de los correspondientes análisis elementales de la concentración total de C, N y P respectivamente. Es importante mencionar que para la época de sequía no fue posible realizar el análisis elemental de dichos elementos, ya que, la cantidad recolectada por Rodríguez (2015), en esta época, menor de 1g, solo fue suficiente para realizarle los análisis de determinación de metales pesados ^[63].

6.1. Etapa de Campo

Como se mencionó, se recolectaron sólidos suspendidos en cuatro puntos en la zona de interés, dichos puntos de muestreo están distribuidos de la siguiente forma: tres puntos ubicados en la pluma de sólidos suspendidos de la cuenca río Tuy y un punto que corresponde a la zona de la cuenca baja del mismo, ubicada en la región Agua Clara hacia la vía de San José de río Chico, la cual se encuentra a una distancia de 12 km con respecto a la desembocadura del río Tuy al mar Caribe, en la Tabla N°3 podremos observar las coordenadas de cada uno de los puntos.

Tabla N° 3. Coordenadas de los puntos de muestreo [63].

PUNTOS DE MUESTREO	COORDENADAS	
	Latitud	Longitud
P ₁	10°18'14"N	66°03'04"W
P ₂	10°23'42.96"N	65°59'8.57"W
P ₃	10°23'53.52"N	65°59'3.08"W
P ₄	10°24'8.54"N	65°58'54.89"W

En estos puntos (Figura N°8) se determinó la concentración de carbono total, nitrógeno total y fósforo total, en donde diversos parámetros fisicoquímicos, tales como pH, capacidad eléctrica también fueron medidos.



Figura N°8: Distribución de los puntos de muestreo [63].

La recolección de las muestras, se realizó en el mes de enero del 2015. Es importante resaltar que una primera etapa de muestreo fue realizada en el mes de junio del 2014 sin embargo en esta época corresponde a la época de sequía de la cuenca hidrográfica del río Tuy, por lo cual la cantidad de sólidos suspendidos recolectados fue escasa, específicamente menor a 1g siendo insuficiente para realizar los análisis elementales pertinentes asociados a la

materia orgánica ^[63]. El procedimiento de recolección de muestras, se realizó con el apoyo de un GPS con la finalidad de obtener las coordenadas exactas de cada punto de muestreo. El mismo se llevó a cabo en una lancha empleando bidones de 25 litros de capacidad, los cuales se llenaron hasta su máxima capacidad, esto con la finalidad de obtener en cada punto de muestreo una concentración de sólidos de suspendidos de aproximadamente 13775 mg/L de acuerdo a la concentración (551 mg/L) reportada por Navarro (2011), para la cuenca baja de río Tuy, específicamente en la zona de Boca de Paparo ^{[63][75]}.

Para la toma de muestra en el punto P₁, correspondiente a la zona de la cuenca baja del río, ubicada en la región Agua Clara, antes de la desembocadura del río Tuy al Mar Caribe, zona donde el caudal del río era muy alto, se procedió a captar la muestra sobre el puente de la misma, con ayuda de una cuerda, sujetando un recipiente plástico de 5 litros al cual se le colocó un peso para que el mismo pudiese penetrar 50 cm en el agua del río, posteriormente se transvasó al recipiente de 25 litros de capacidad y se repitió hasta alcanzar la capacidad del bidón de 25 litros ^[63].

Posteriormente, una vez se dejaron en reposo durante 24 horas en el laboratorio, los sólidos en suspensión se depositaron en el fondo de cada bidón y subsiguientemente, estos se decantaron para pre concentrar los sólidos. Además de esto, como ya se ha mencionado, durante el trabajo de campo se realizaron determinaciones in situ de los parámetros fisicoquímicos de pH y salinidad del agua con la ayuda de un medidor de pH marca Orión, modelo 3-Star Plus, el cual se calibró con soluciones de pH 4.0 y 7.0 respectivamente ^[63].

Adicionalmente, se tomaron en cada punto de muestreo una muestra de sólidos suspendidos en un recipiente plástico de 1 litro de capacidad, con la finalidad de cuantificar en cada punto la cantidad de sólidos suspendidos, así como también comparar, la cantidad de sólidos suspendidos transportados por el río y la cantidad de sólidos suspendidos que llegaron a su desembocadura ^[63].

6.2 ETAPA DE LABORATORIO

Posterior a todo el proceso de muestreo, estas se sometieron a una serie de tratamientos físicos y de análisis químicos para determinar la concentración total de carbono, nitrógeno y fósforo en las mismas.

6.2.1 Análisis Físico.

Esta parte, consistió, en la decantación sucesiva de cada una de las muestras, una vez que estas se dejaron reposar en el laboratorio durante 24 horas, con el objeto de pre-concentrar los sólidos. Posteriormente las muestras decantadas se pasaron por un tamiz de 230 mallas (62 μm) para separar la fracción de limo-arcilla, la cual era la fracción de interés, por último, se secaron a temperatura ambiente en envases plásticos debidamente tapados durante varios días.

Durante esta etapa se realizó la cuantificación de los sólidos suspendidos para cada punto de muestreo, para ello se procedió a filtrar las muestras captadas adicionalmente con los recipientes plásticos de 1L de capacidad, mediante filtración por succión, con la ayuda de un papel de filtro de 0,45 μm previamente pesado, por último, se dejaron secar a temperatura ambiente durante varios días. Una vez secos, se pesaron nuevamente y la diferencia de peso entre los filtros antes y después de la filtración dividida entre el volumen de muestra, representa la cantidad de sólidos suspendidos por unidad de volumen ^[63].

6.2.2 Análisis Químico

En este punto, se describirá el procedimiento que se siguió en cada uno de los experimentos durante la determinación elemental de carbono, nitrógeno y fósforo.

6.2.2.1 Determinación de carbono total (CT)

El método usado para la determinación de carbono total fue el de combustión seca. Para nuestro análisis se procedió a oxidar completamente la muestra mediante una combustión instantánea, de esta manera los gases resultantes de la combustión fueron transportados mediante un gas portador (Helio) a través de un horno de reducción y de una columna cromatográfica, donde se produce la separación de los mismos y finalmente el uso de un detector de conductividad térmica facilitó su cuantificación [60].

En el laboratorio se dispuso de un analizador de carbono marca LECO modelo C-144. Para el análisis se usaron muestras pulverizada y se pesó un aproximado de 0,1700 g de la misma, (en el apéndice A se pueden visualizar las cantidades exactas utilizadas para cada muestra), para luego colocarla en una capsula de madera de combustión junto a 0,2g de trióxido de tungsteno (WO_3), el cual se usó como catalizador. Luego de introducir la mezcla en el horno, el mismo se trabajó con una temperatura de $1500^{\circ}C$. El CO_2 liberado fue detectado con una celda infrarroja. Finalmente, el sistema computarizado del equipo dio el resultado en porcentaje de carbono total presente en la muestra [27].

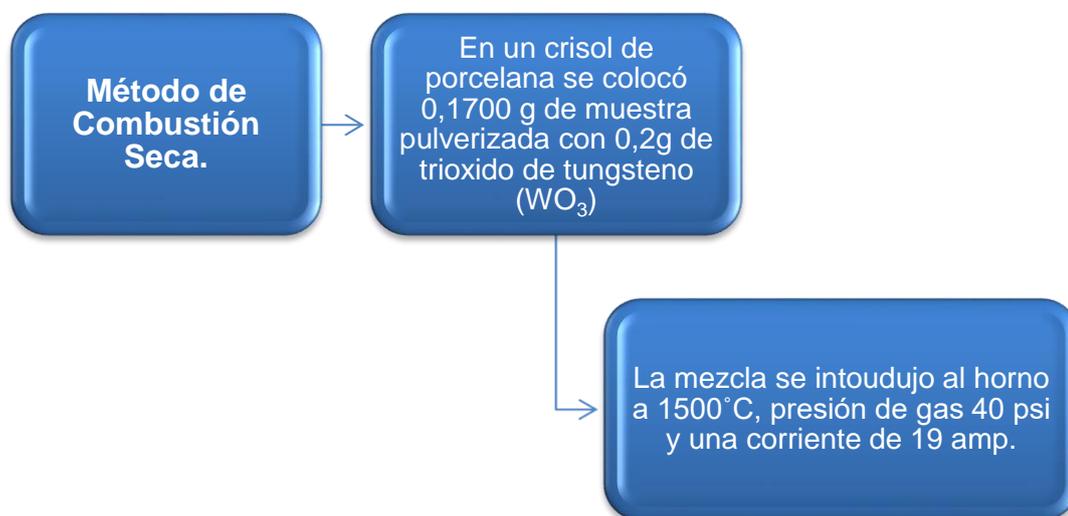


Figura N°9. Determinación de carbono total.

6.2.2 Análisis de Nitrógeno Total (NT).

Para la determinación del nitrógeno, se utilizó el método de Kjeldahl modificado por Jackson (1976), este es basado en la conversión de nitrógeno a sulfato de amonio. El método puede dividirse en tres etapas: 1) Digestión de la muestra con H_2SO_4 y un catalizador para convertir el nitrógeno en amonio; 2) Destilación y 3) Titulación del amoniaco destilado [62].

- 1. Digestión de la muestra.** Se agregó en los tubos de Kjeldahl 0,4 g de muestra; y se agregó 0.4 g del catalizador Kjeldahl (sulfato de potasio y sulfato de cobre II) a cada uno de los tubos digestores. Posterior a esto se añadió 6 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado y tres perlas de ebullición. El calentamiento fue realizado en un bloque digestor con la siguiente rampa de temperatura: paso 1: $90^{\circ}C$ -30 min; paso 2: $180^{\circ}C$ -30 min; paso 3: $270^{\circ}C$ -30 min; paso 4: $360^{\circ}C$ -90 min. Al transcurrir este tiempo los tubos se dejaron a temperatura ambiente hasta enfriar. Finalmente, las muestras se diluyeron con agua destilada, se filtraron y enrazaron a un volumen de 50 mL.
- 2. Destilación.** Se llevó a cabo en un equipo Kjeltec System 1002 Distillingunit-tecator. En este proceso el amonio (NH_4^+) es transformado en amoniaco (NH_3) y es liberado de la solución por destilación de vapor, en presencia de exceso de álcali ($NaOH$). Inicialmente se tomó una alícuota de 25 mL de la solución obtenida en la etapa de digestión y se colocó en el tubo digestor con 10 mL de $NaOH$ al 35%, se ensambló el aparato de destilación acoplado con un embudo y una fiola, que contendría 5 ml de ácido bórico (H_3BO_3) al 4% y tres gotas del indicador mixto (rojo de metilo y azul de metileno en una relación 2:1).

La destilación terminó cuando la coloración del beacker cambio de violeta a verde azulado, recogiéndose aproximadamente un volumen de 75 ml, se dejó reposar cinco minutos para la posterior titulación.

En las siguientes ecuaciones, se muestran en primer lugar la formación de amoniaco (NH_3) a partir de amonio (NH_4^+) obtenido durante la digestión

(ecuación I) y en segundo lugar la ecuación II) (2) entre el amoníaco (NH₃) y el Ácido Bórico (H₃BO₃).



Ecuación (I)



Ecuación (II)

3. Titulación ácido-base. Por último se llevó a cabo una titulación ácido-base empleando ácido clorhídrico (HCl) estandarizado 0,126 M, el ión borato se neutralizara con los protones del medio, formándose ácido bórico y cloruro de amonio, según la siguiente reacción (3):



Ecuación (III)

Mediante esta titulación, se determinó la cantidad de nitrógeno en la muestra directamente calculando los moles de ácido clorhídrico consumido durante la titulación (reacción IV) y relacionándolo con la masa inicial de la muestra utilizada (Jackson, 1976 y Sierra *et al.*, 2007). La relación para obtener el porcentaje de nitrógeno es la siguiente:

$$\%N = \frac{V(\text{L}) \times M(\text{mol/L}) \times 50 (\text{mL})}{25 (\text{mL}) \times 14,007 (\text{g/mol})} \times 100$$

Masa de muestra (g)

Ecuación (IV)

Dónde:

- V: volumen de ácido consumido en la valoración
- M: concentración del ácido clorhídrico en mol/L
- 25mL: Alícuota tomada de los 50 mL de solución total después de la digestión
- 14,007 g/mol: es el peso molecular del nitrógeno.

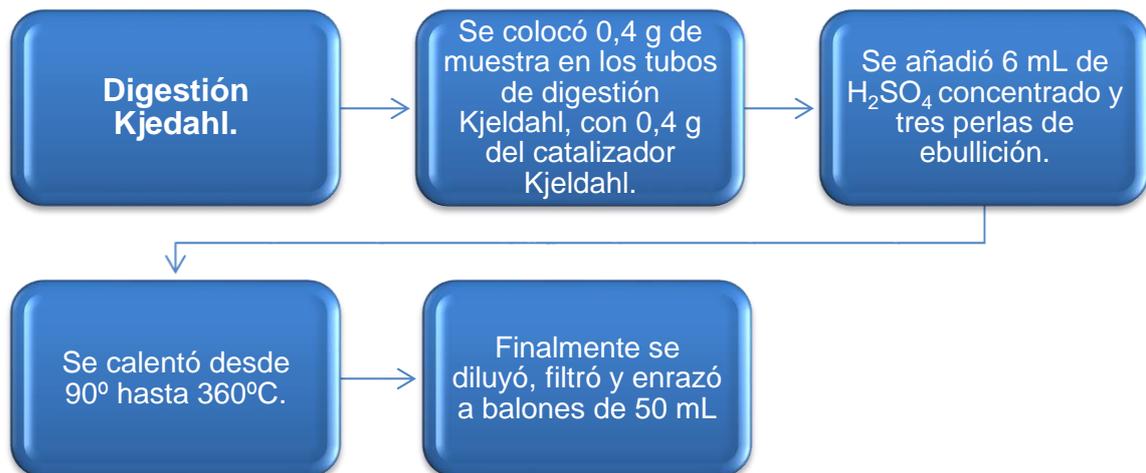


Figura N°10. Esquema de Etapa de digestión para la determinación de nitrógeno usando el método de Kjendahl.

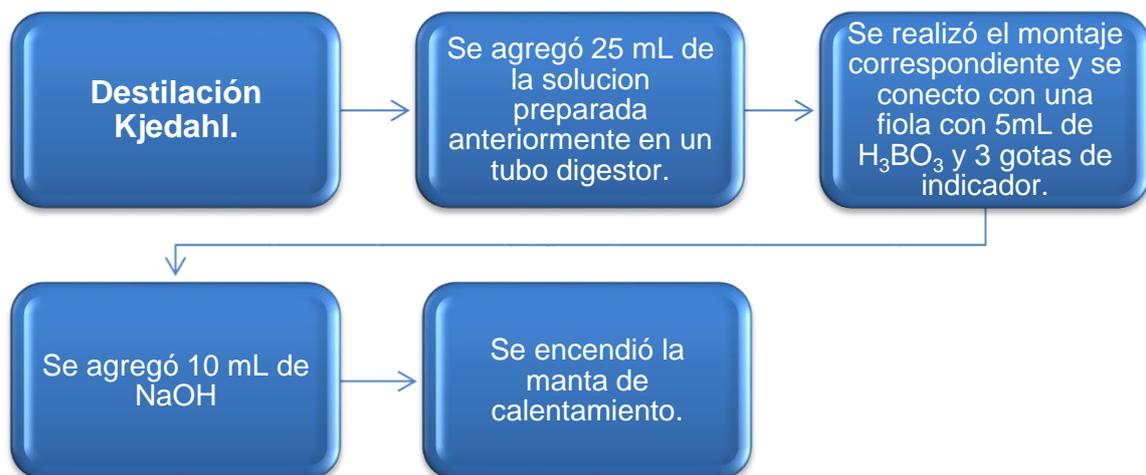


Figura N°11. Esquema de Etapa de destilación para la determinación de nitrógeno usando el método de Kjendahl.

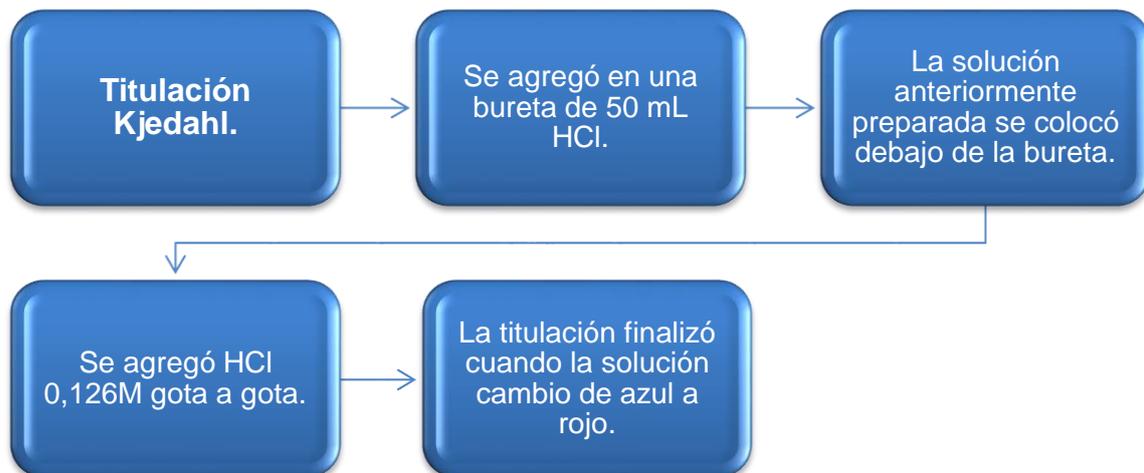


Figura N°12. Esquema de Etapa de titulación para la determinación de nitrógeno usando el método de Kjendahl.

6.2.3 Fósforo total (PT).

6.2.3.1 Elaboración de la Curva de Calibración.

Para la determinación del fósforo primero se preparó un patrón de fósforo, pesándose 2,1990g de la sal fosfato di-ácido de potasio (KH_2PO_4) y se disolvió en 0,5 litro de agua destilada, para obtener un patrón de 1000 mg/L. De la solución antes preparada se tomó una alícuota de 5ml para obtener el patrón de 25mg/L, a partir de esta solución se realizó las diluciones necesarias para la curva de calibración (Figura 12).

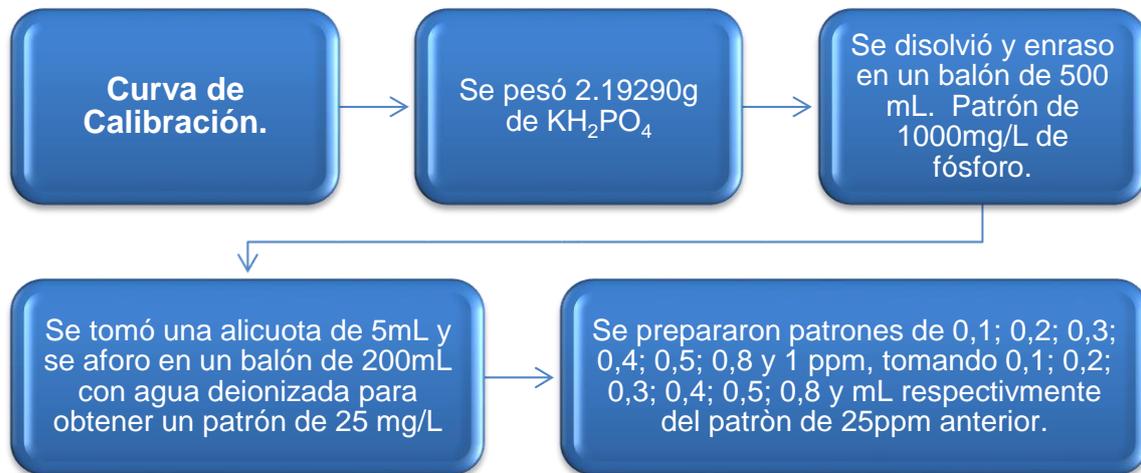


Figura 13. Esquema para la preparación de patrones de fósforo para la curva de calibración.

6.2.3.2 Metodología de Watanabe y Olsen (1965).

La concentración de PT en las muestras se determinó mediante un espectrofotómetro, de doble haz a 880 nm, marca VarianTechtron, serie S – 634, con un rango de longitud de onda entre 180 y 1100 nm, a partir de una curva de calibración elaborada desde un patrón primario de fósforo de 25 mg/L (Figura N°13). Para la digestión de la muestra se usó la misma empleada para la determinación de nitrógeno total (Figura N°10). La metodología usada para la determinación de P total en solución es la de Watanabe y Olsen (1965), basado en la reducción del complejo fosfomolibdato de amonio con ácido ascórbico, en presencia de antimonio [77].

Se disolvió 12 g de molibdato de amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) en 250 mL de agua desionizada, por otra parte se disolvió 0,2908 g de tartrato de antimonio de potasio (C₈H₄K₂O₁₂Sb₂·3H₂O) en 100 mL de agua destilada. Estas dos soluciones se añadieron a 1 L de H₂SO₄ 2,5M, y fue diluido hasta 2 L con agua desionizada (Reactivo A), la solución fue almacenada en una botella color ámbar. Para la preparación del Reactivo B se disolvió 1,056 g de ácido ascórbico

(C₆H₈O₆) en 200 mL de reactivo A (esta solución fue preparada al momento de la determinación de fósforo (Figura N° 14).

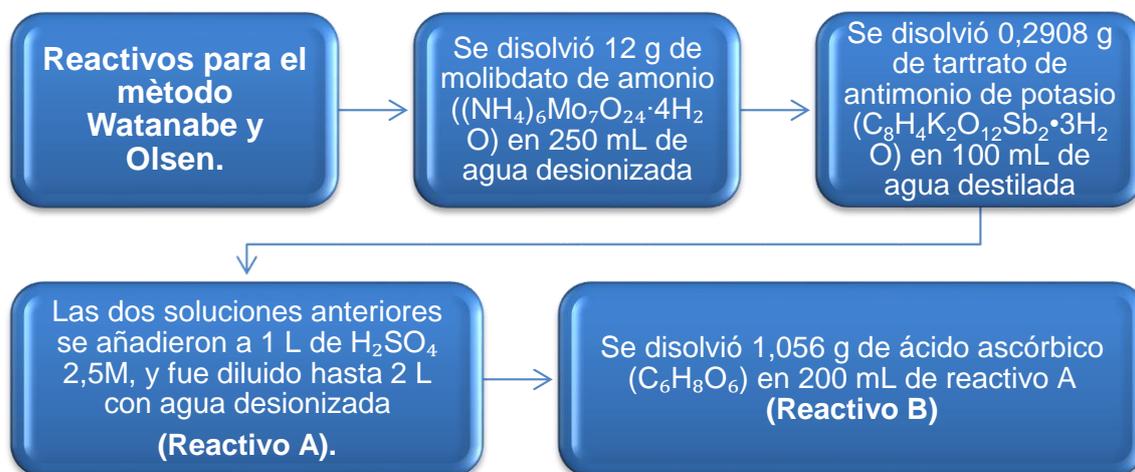


Figura N° 14. Esquema para la preparación de Reactivo A y Reactivo B para la determinación de fósforo por el método de Watanabe y Olsen (1965).

6.2.3.3 Cuantificación de fósforo Total, PT.

Se colocó 5 mL de la muestra en balones de 25 mL, se agregó un poco de agua desionizada y 3 gotas de P-nitrofenol, para ajustar el pH de la solución se agregó HCl 5M y NaOH 5M, finalmente se agregó 4 mL de reactivo B y se enrasó con agua desionizada. Se dejó reposar 15 min, transcurrido este tiempo la muestra se trasvasó a una celda de cuarzo para las mediciones de absorbancia en el espectrofotómetro (ver esquema en la (Figura N°15).

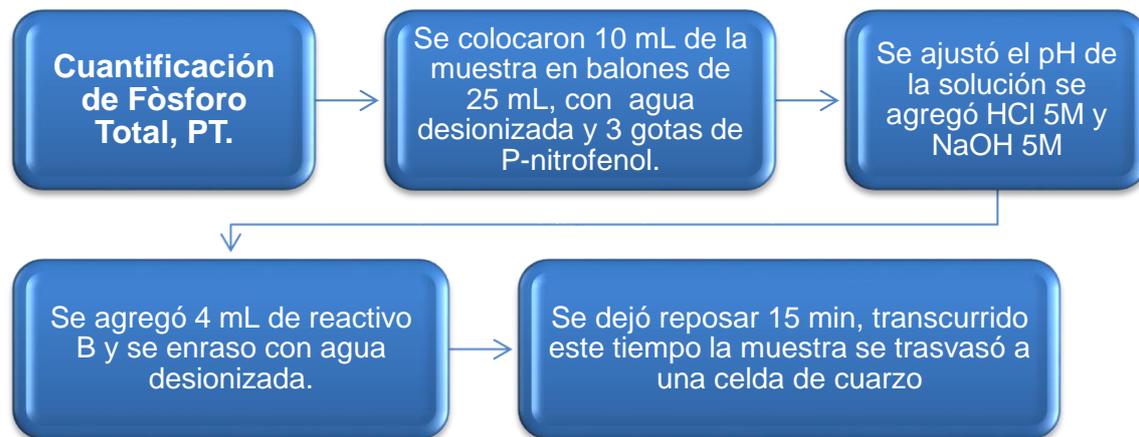


Figura Nº 15. Esquema para la Cuantificación de Fósforo Total, PT, por el método de Watanabe y Olsen (1965).

6.2.4 Tratamiento Estadístico Para Los Datos

Esta etapa consistió en el tratamiento estadístico de los datos que fueron obtenidos. Para esto se realizó 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 que fueron utilizados.

Estas replicas permitieron determinar la variabilidad de los valores mediante el cálculo de la media, desviación estándar y el coeficiente de variación para los resultados obtenidos. Por último, para el análisis de cada uno de los elementos que se estudió se analizada una muestra de un patrón certificado para ríos, con el objetivo de evaluar la exactitud de los métodos analíticos utilizados.

7. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo, se darán a conocer los resultados obtenidos en la determinación de elementos asociados a la materia orgánica de muestras provenientes de la pluma de sólidos en suspensión ubicada en la desembocadura del río Tuy. Dentro del estudio, también se analizan los parámetros fisicoquímicos del agua asociada a los cuatro puntos de muestreo, tales como pH y conductividad eléctrica, CE.

Iniciaremos principalmente con las condiciones fisicoquímicas, posteriormente con el análisis elemental de carbono, nitrógeno y fósforo, seguido con las relaciones entre sus concentraciones, C/N y C/P respectivamente y finalmente la correlación C/metales pesados (C/M) determinados también por Rodríguez (2015), cada uno con sus respectivos análisis y discusiones.

7.1. Consideraciones fisicoquímicas.

Las variables fisicoquímicas por analizar de los puntos en estudio, fueron determinadas por Rodríguez (2015) durante su campaña de muestreo. Tanto el pH como la conductividad eléctrica, CE, se mostrarán a continuación en la Tabla N°4 y 6. En el estudio ya mencionado, se consideran las variaciones fisicoquímicas durante dos épocas del año, tanto para la época de sequía en junio del 2014, como la de lluvia en enero del 2015, en donde se realizaron dos campañas de muestreo, obteniendo una variación en los parámetros mencionados, como también una notoria diferencia en la cantidad de sólidos recolectados.

7.1.1 Consideraciones de pH.

A continuación, se muestra en la Tabla N°4 los resultados obtenidos para las medidas de pH del agua asociada a los puntos de muestreo, obtenidos por Rodríguez (2015) tanto para la época de sequía como para la época de lluvia.

Tabla N°4. Medidas de pH en los diferentes puntos de muestreo. Datos tomados del TEG de Rodríguez 49p.

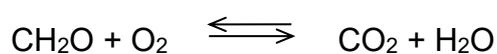
MEDIDAS DE pH EN LOS DIFERENTES PUNTOS DE MUESTREO

Ubicación	Época de Sequia	Época de Lluvia
Puente de Agua Clara	7,44	6,93
Desembocadura	7,43	7,52
Mitad de la Pluma	7,52	7,97
Final de la Pluma	7,76	8,11

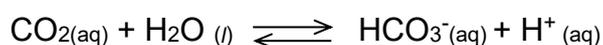
Según los datos de la Tabla N°4, se muestra que, para ambas épocas la tendencia del pH es aumentar hacia el final de la pluma, sin embargo, se observa una diferenciación más marcada para los valores de pH durante la época de lluvia que para la de sequía, donde se refleja que, en la época de lluvia el pH en el Puente de Agua clara, P1, estuvo en 6,93, mientras que en la época de sequía para el mismo punto éste fue de 7,44, lo cual nos hace inferir que, existe para la época de lluvia una fuente adicional que sede protones al medio haciéndolo más ácido. Este comportamiento es de esperarse, ya que, tal como infiere Rodríguez (2015), existe una relación entre estos resultados y la entrada de material orgánico oxidable a nuestro sistema.

En la época de lluvia, el ingreso de material orgánico está asociado con la presencia de carbono, el cual se oxida a medida que las condiciones del sistema tales como Eh, son las apropiadas para permitir la oxidación, por lo cual a mayores valores de Eh, mayor será la oxidación del sistema. Al liberarse el CO₂ en agua, este se hidroliza para formar parte de un equilibrio complejo que determina el pH del agua de sistemas acuáticos, donde principalmente interactúan el CO₂ y CO₃⁻² como especies principales de un buffer natural [63][64][65].

Esta variación del pH debido a la descomposición de la materia orgánica en el agua, está descrita por las siguientes ecuaciones:



Ecuación (IV) [65]



Ecuación (V) [66]

Esta ecuación de oxidación, se plantea suponiendo que la materia orgánica es un carbono hidrato polimérico, con la formula empírica que se muestra en la *ecuación (IV)*. Como se observa, con la ecuación IV y V existe una relación directa entre nuestra materia orgánica, el oxígeno, el dióxido de carbono y el pH.

De manera simplificada, en la siguiente Figura N°16 se muestran algunas de las diferentes reacciones que ocurren en un sistema acuático con aguas que han transcurrido sobre suelos calcáreos que generan sedimentos ricos en carbonatos por efectos de meteorización y erosión, y a su vez, dichos sedimentos según su densidad pueden estar suspendidos, como en este caso, tal como el que estamos estudiando, por lo cual se generan las variaciones de pH en presencia o ausencia de la materia orgánica y en general, del material en suspensión en estudio.

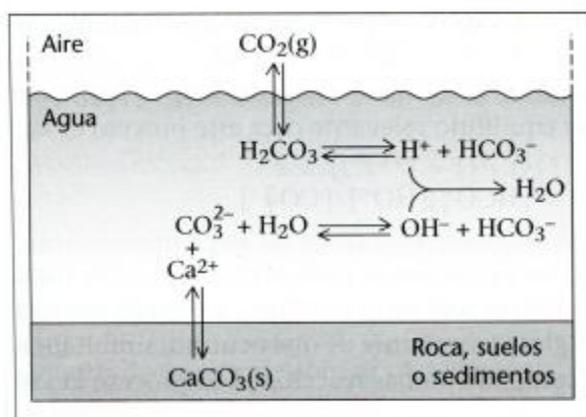


Figura N° 16 Equilibrios de CO₂ trifásicos en un sistema acuoso^[66].

Ciertamente, en la Tabla N°4, no solo se percibe que en el Puente de Agua Clara, P1, hay menor pH, sino que también a medida que el punto en estudio se aleja de la desembocadura hasta el final de la pluma, P4, el pH aumenta hasta alcanzar un valor mayor al obtenido en la época de sequía, esto puede ser porque para la época de lluvia, la carga disuelta que transporta el río, puede contener restos de carbono inorgánico en forma de carbonatos, como resultado de la meteorización de rocas calizas provenientes de la litología por la cual

transcurre el agua de río Tuy, contribuyendo finalmente con el carbonato perteneciente al agua de mar aumentando así el pH para este último punto.

Adicionalmente, como se observa en la Figura N°17 y en la Tabla N°5, existe una notoria diferencia en la cantidad de material suspendido para ambas épocas, sequía y lluvia respectivamente, por otra, parte la cantidad de SS disminuye para el final de la pluma, P4, para ambas épocas, reduciendo con ello el aporte de material orgánico oxidable y a su vez contribuyendo a que el pH aumente.

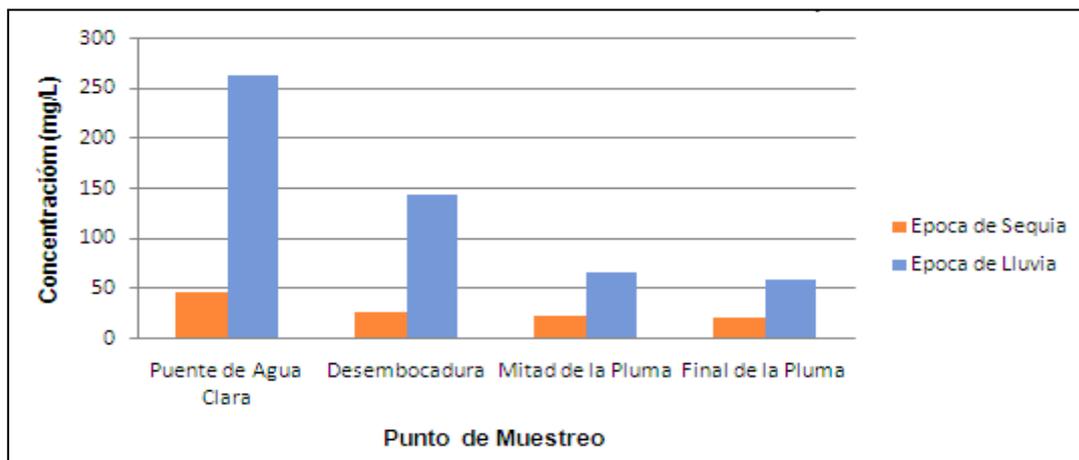


Figura N° 17. Distribución de la concentración de los sólidos suspendidos, en la pluma de la desembocadura del río Tuy (Rodríguez, 2015). [63].

Tabla N°5. Medidas de Concentración de Sólidos Suspendidos (mg/L) para época de sequía y lluvia de pluma de sólidos suspendidos en la desembocadura del río Tuy.

Ubicación	Concentración de Sólidos Suspendidos (mg/L)	
	Época de Sequía	Época de Lluvia
Puente de Agua Clara	47	263
Desembocadura	27	143
Mitad de la Pluma	23	66
Final de la Pluma	20	59

7.1.2 Consideraciones de Conductividad Eléctrica, CE.

A continuación, en la Tabla N°6, se observarán los resultados de la medida de conductividad eléctrica, tanto para la época de sequía y de lluvia determinados en el agua asociadas a las muestras en estudio por Rodríguez (2015).

Tabla N°6. Medidas de conductividad eléctrica en los diferentes puntos de muestreo. Rodríguez (2015) 49p.

Conductividad Eléctrica en los diferentes puntos de muestreo (ms/cm)		
Ubicación	Época de Sequía	Época de Lluvia
Puente de Agua Clara	0,70	0,91
Desembocadura	0,72	2,22
Mitad de la Pluma	17,48	41,70
Final de la Pluma	40,20	48,90

Como se ve en la Tabla N°6, para la época de lluvia, hay un aumento de la CE a medida que nos alejamos de la desembocadura y nos adentramos en el agua de mar para todos los puntos, en comparación con los valores para el período de sequía, por lo que se deduce que, la carga disuelta transportada por el río en época de lluvia, posee mayor contenido de sales disueltas, lo cual contribuye al aumento de la CE durante esta época. Es importante mencionar que, en época de lluvia ocurre mayor meteorización y transporte de sedimentos, lo cual se traduce en el aumento de la capacidad erosiva del agua, y puede a su vez remover sólidos del fondo del río como también, disolver con mayor facilidad a los minerales que componen a las rocas sobre las que el agua transcurre.

Por otra parte, tal como lo expuso Rodríguez (2015), el aumento hacia el final de la pluma, para ambos casos, se debe a la presencia de mayor cantidad de sales disueltas lo cual es propio de los ecosistemas marinos. Ahora bien, para el punto P1 y P2 se aprecia en menor grado debido a que, son puntos donde la composición del agua del sistema estudiado, está conformada mayoritariamente o casi en su totalidad por el agua dulce proveniente el río. Como se aprecia, en la zona de mezcla la conductividad eléctrica aumenta notoriamente y finalmente para el último punto alcanza el máximo valor, sin embargo, en este punto de mezcla P3, ya prevalece el agua de mar y finalmente, para el punto P4 ya es completamente dominado por las condiciones propias del agua marina, razón por la que el aumento de un punto a otro no es tan marcado como para la

transición desde la interface, P2, hasta la zona de mezcla P3, donde en P2, hay mayor cantidad de agua dulce.

7.2. Análisis elemental de C, N, y P en los sedimentos suspendidos de la desembocadura del río Tuy.

A continuación, se mostrarán los resultados obtenidos en el análisis elemental de carbono, nitrógeno y fósforo. Se podrá ver a lo largo de la discusión resultados de este estudio en comparación con los obtenidos por otros autores. Adicionalmente, todas las concentraciones obtenidas se encuentran en el apéndice B, así como también las cantidades utilizadas para realizar los estudios pertinentes, resaltando que el análisis realizado se efectuó en la fracción limo-arcilla (<230 mallas) de los sólidos en suspensión recolectados de la desembocadura y pluma del río Tuy Venezuela.

7.2.1 Carbono Total, CT.

En el análisis realizado con el equipo LECO-C144 en el laboratorio, los resultados obtenidos para la concentración de carbono Total (CT) varían desde $1,30 \pm 0,03\% p/p$ hasta $1,55 \pm 0,03 \% p/p$, siendo 1,33 % y 1,55 % los valores correspondientes al último y primer punto de muestreo, es decir al extremo marino final de la pluma y al Puente de Agua Clara, respectivamente.

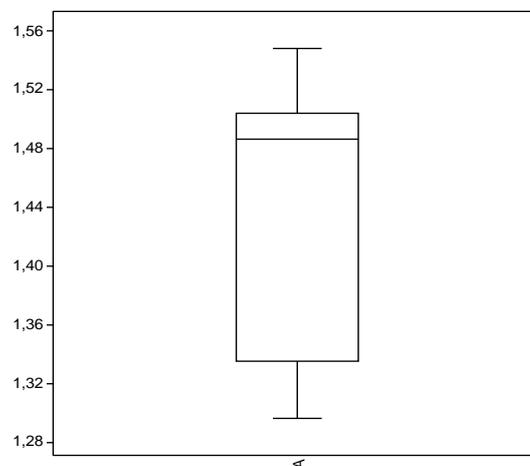


Figura N°18. Caja gráfica para el CT en la fracción limo arcilla.

Como se observa en la Figura N°18 anterior en el gráfico de caja para CT, dentro de todos los valores obtenidos no hay valores anómalos. En particular, se puede decir que, incluso el valor más alto determinado en el presente estudio, P1 $1,55 \pm 0,02$ % p/p, está dentro del intervalo que se ha determinado a lo largo de la cuenca del río Tuy en estudios anteriores. Dentro de estos estudios, se encuentran los resultados obtenidos por Nasser (2012), quien analizó sedimentos de fondo igualmente para la fracción limo arcilla, obteniendo 3 valores anómalos considerados contaminados los cuales son, quebrada Cúa con 3,76 % p/p, quebrada Guayas, con 2,92 % y río Ocumarito con 3,37% p/p respectivamente.

Resalta Nasser (2012) que, estos 3 puntos responden afluentes donde la población oscila entre cien mil hasta un millón de habitantes, alrededor de zonas con actividad industrial, como también a zonas de cultivo, lo cual apunta a pensar que dichas zonas presentan un control antropogénico sobre el sistema. Es importante destacar que, en el estudio de este autor, estos puntos contaminados responden a afluentes del sistema hidráulico y a pesar de estar contaminados, según lo determinado por el autor, no parecieran incidir de manera importante sobre el comportamiento de la concentración de CT en el cauce del río Tuy propiamente, sin embargo, hacia el extremo final del mismo, el nivel de CT dentro del cauce determinado por el autor, alcanza sus máximos valores para la carga de fondo siendo 1,90% p/p el porcentaje determinado en Boca de Paparo, lo cual aún está por encima del valor obtenido en el presente estudio.

Por otra parte, Chacón (2013), estudió la fracción limo-arcilla de los sólidos en suspensión a lo largo de la cuenca del río Tuy, obteniendo para gran parte de los puntos estudiados a lo largo de la cuenca y sus afluentes, valores aproximadamente entre dos y once veces más altos en comparación a los de la desembocadura a lo largo del río. Para el cauce, dichos valores oscilan entre 1,47 y 4,65% con una mediana de 2,74, sin embargo, para los afluentes obtuvo 2 valores extremos, los cuales son quebrada Ocumarito y quebrada Guayas, con 17,83 y 12,35% de CT, respectivamente, es notorio que para el cauce del río el

valor que se obtuvo en este estudio está contenido dentro del rango, siendo incluso menor que la mediana de 2,74 obtenido por esta autora.

Estos resultados expuestos por Nasser (2012) y Chacón (2013), para el comportamiento del porcentaje en peso de CT en el cauce y en sus afluentes, infieren que el río Tuy posee una cierta capacidad de autorregulación frente a la contaminación que introducen estos afluentes a través de los SS y la carga de fondo, sin embargo, esta capacidad no ha sido suficiente para evitar que la zona de desembocadura presente valores considerados contaminados como se expondrá a continuación respecto a los valores de CT, tal como se muestra con los porcentajes en peso determinados este estudio para esta zona.

Adicionalmente se tiene que, el valor más bajo de CT 1,47 % p/p determinado por Chacón (2013), corresponde a la Boca de Paparo, ubicado en la desembocadura del sistema en estudio, por tanto, se observa que dos autores reportan concentraciones similares de CT para la desembocadura, tanto para los SS como para la carga de fondo, ambos para la fracción limo-arcilla, lo cual coincide con los resultados del presente estudio, dónde en el Puente de Agua Clara en Boca de Paparo, se obtuvo un valor de $1,55 \pm 0,03$ % para la época de lluvia.

Es importante mencionar que, los valores obtenidos por Nasser (2012), están por debajo de los valores de Chacón (2013), tanto para el cauce como para los afluentes, esto nos lleva a pensar que un porcentaje importante de la materia orgánica asociada a nuestra cuenca viaja en la superficie como partículas suspendidas, donde para el final una parte importante pareciera depositarse en el fondo. Adicionalmente, se observa cómo a pesar de que el cauce del río recibe aportes importantes de CT, en la fracción limo arcilla de sus afluentes, hacia la desembocadura este elemento pareciera degradarse, tanto para los SS, como para la carga de fondo, lo cual nos hace inferir que dicho elemento está pasando considerablemente a la columna de agua del río en estudio, o que está siendo diluido por el caudal del cauce que es mucho mayor que el de sus afluentes.

Para el caso de la disolución del carbono en el agua, podemos observar que, concuerda con la tendencia observada en los valores obtenidos en esta investigación, donde para P1, P2 y P3 se percibe una clara disminución progresiva en el porcentaje de CT que compone a los SS. Lo cual hace inferir que, este carbono puede estar pasando a la columna de agua.

Por otra parte, es de suma relevancia mencionar que, según las investigaciones hechas por Meléndez (1987), en donde se caracterizó la materia orgánica presente en el río Tuy para sedimentos de fondo, se determinó también la concentración de CT en sitios que fueron considerados no contaminados, tal como la Hacienda Buen Paso, obteniendo un valor referencial de 0,27% p/p [24].

Tabla N°7. Comparación de la concentración de CT % p/p para la naciente, del río Tuy, dos de sus afluentes más contaminados y su desembocadura en sedimentos de fondo y suspensión del río Tuy [26] [27][67].

Punto de Muestreo	Autor y Fecha de Muestreo	Tamaño de sedimento ó SS	CT % p/p
Hda. Buen Paso	Nasser 2010	Carga de Fondo Limo Arcilla	0,76 ± 0,02
Hda. Buen Paso	Chacón 2013	Suspendido Limo Arcilla	2,34 ± 0,04
Hda. Buen Paso	López 2013	Carga de fondo Arena fina	0,90 ± 0,03
Hda. Buen Paso	Meléndez 1987	Carga de fondo Arena fina	0,27
Quebrada Guayas	Nasser 2010	Carga de Fondo Limo Arcilla	2,92 ± 0,02
Quebrada Guayas	Chacón 2010-2013	Suspendido Limo Arcilla	12,35±0,04
Quebrada Guayas	López 2013	Carga de fondo Arena fina	3,09 ± 0,03
Quebrada Cúa	Nasser 2010	Carga de Fondo Limo Arcilla	3,76 ± 0,02

Quebrada Cúa	Chacón 2010-2013	Suspendido Limo Arcilla	$\geq 16,17 \pm 0,0$
Quebrada Cúa	López 2013	Carga de fondo Arena fina	$1,38 \pm 0,03$
Quebrada Cúa	Meléndez 1987	Carga de fondo Arena fina	2,41
Boca de Paparo	Nasser 2010	Carga de Fondo Limo Arcilla	$1,91 \pm 0,02$
Boca de Paparo	Chacón 2010-2013	Suspendido Limo Arcilla	$1,47 \pm 0,04$
Boca de Paparo	López 2013	Carga de fondo Arena fina	$1,04 \pm 0,03$
Boca de Paparo	Ramírez* 2015	Suspendido Limo Arcilla	$1,55 \pm 0,03$

**Este estudio*

Como bien explica Chacón (2013), los valores determinados por su estudio en comparación con este valor referencial de 0,27% p/p para zonas no contaminadas, se han incrementado notoriamente, sin embargo, los sólidos estudiados por Meléndez (1987), corresponden a la fracción de arenas muy finas <0,125mm de la carga de fondo, por lo cual resulta más apropiado compararlos con los resultados reportados por López (2013), quien halló un porcentaje de 0,90 p/p, representando igualmente un aumento importante, tanto como 3 veces mayor para la concentración máxima considerada como no contaminada. Según estos autores, se infiere que, ha habido un incremento importante en los porcentajes de CT a lo largo de todo el sistema fluvial del río Tuy, lo cual se refleja también para su desembocadura en el presente estudio, donde el valor determinado en esta investigación de 1,55 % p/p en Boca de Paparo, representa un aumento de 5,5 veces al valor considerado por Meléndez (1987) para zonas no contaminadas.

Como se ve en la Tabla N° 7, la Hacienda Buen Paso ha aumentado notoriamente su porcentaje en peso de CT, así mismo sucede con los puntos considerados más contaminados por Chacón (2013), Nasser (2012) y López (2013). Chacón (2013), particularmente, reportó los valores más elevados en comparación con los otros autores, tales como 12,35% y $\geq 16,17\%$ (mayor a este valor debido a que solo corresponde al carbono orgánico); sin embargo, para el

final de la pluma, tanto para los SS como para la carga de fondo para fracciones limo-arcilla y arenas muy finas, se ha mantenido constante la composición de los sólidos en estudio para CT, donde como se mencionó, valores muy similares para los SS de la fracción limo-arcilla obtenidos son de 1,47% y 1,55% obtenidos por Chacón y por el presente estudio respectivamente.

Chacón (2013), propone para esta baja concentración de CT, 1,47% p/p, en la desembocadura, puede ser consecuencia del aporte de los afluentes considerados no contaminados como río Cuira y quebrada Sapo, río Taguaza y Panaquirito. Ciertamente esta puede ser una hipótesis acertada, sin embargo, hay que tomar en cuenta los resultados de Nasser (2012), evidencian lo opuesto para la carga de fondo de la desembocadura, donde el porcentaje en peso de CT aumenta en el cauce hacia la desembocadura, a lo largo de los puntos estudiados para la cuenca. Una posible explicación para esto es que los sólidos del fondo determinados por Nasser (2012) para Boca de Paparo, provienen de Araguaita, donde según Chacón (2013) se observa en los sólidos suspendidos un mayor porcentaje en peso de CT que en Boca de Paparo. Por tanto, la razón de un menor porcentaje en CT para la desembocadura puede ser una combinación de varios factores, donde por lixiviación el agua de los afluentes no contaminados la materia soluble de los sólidos se extraiga y pasa a la fase acuosa y que parte de estos sólidos de Araguaita se estén depositando en el fondo del río por cambios de energía en el sistema.

Adicionalmente, es posible la descomposición de la materia orgánica que conforma a los sólidos suspendidos, se degraden con mayor velocidad por las condiciones de aireación hacia el final de la cuenca, como también por la corriente de turbidez, lo que facilita la incorporación de oxígeno al sistema y con ello acelera la descomposición de la materia orgánica, a nivel superficial.

Finalmente, se observa según los resultados que, el porcentaje tiende a disminuir en los primeros tres puntos de muestro siendo la única excepción a esta tendencia el punto final de la pluma en su extremo marino, P4, pasando de 1,30

% en la zona de mezcla en la mitad de la pluma, P3, a un porcentaje final de 1,33%, P4.

En particular, para bajas concentraciones de oxígeno se obtienen valores bajos de Eh, lo cual corresponde a ambientes reductores ^[65]. Este parámetro puede disminuir la oxidación de la materia orgánica por lo cual se observa para el final de la pluma, P4, que el valor de CT aumenta respecto al punto anterior. Esta disminución de oxígeno puede ser debido a la presencia de bacterias que lo consuman ^[65].

7.2.1.1 Concentración de Carbono Orgánico, CO y Carbono Inorgánico, CI.

Ahora bien, en el presente estudio no fue posible determinar el porcentaje en peso de carbono orgánico CO, ni carbono inorgánico CI, por lo cual es pertinente resaltar que los autores ya mencionados, han realizado análisis de CO y CI para sólidos en la desembocadura del río Tuy, determinando los siguientes valores.

Tabla N°8. Comparación de la concentración de CI y CO% p/p para la desembocadura en sedimentos de fondo y suspensión del río Tuy ^[26] ^[27] ^[67].

Autor y Fecha de Muestreo	Tipo de sedimento	CT % p/p	CI% p/p	CO % p/p
Nasser 2010	Carga de Fondo Limo Arcilla	1,91 ± 0,02	0,7 ± 0,1	1,19 ± 0,02
Chacón 2010	Suspendido Limo Arcilla	1,47 ± 0,04	0,84 ± 0,03	0,63 ± 0,04
López 2013	Carga de fondo Arena fina	1,04 ± 0,03	0,48 ± 0,03	0,56 * ± 0,03
Ramírez* 2015	Suspendido Limo Arcilla	1,55 ± 0,03	ND	ND

ND: No Determinado

Como se ve, para López (2013) y para Nasser (2012) los valores del CO son mayores que los del CI, mientras que para Chacón (2013) sucede el caso contrario, sin embargo, más adelante se observa como la relación CT/NT evidencia que el carbono de las muestras está ampliamente relacionado con el nitrógeno, por lo que se infiere que este es de origen orgánico, ya que, el nitrógeno inorgánico, en forma de amonio, nitritos y nitratos es ampliamente soluble y debe estar disuelto en la columna.

De la Tabla N°8, cada autor determinó la presencia de sustancias orgánicas tales como ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y huminas caracterizados por López (2013), siendo las huminas la mayor parte de las sustancias húmicas; como también Guerra (2013) reportó presencia de hidrocarburos policíclicos aromáticos, tales como fluoranteno, benzo(a)antraceno y benzo(b)fluoranteno, todos estos compuestos para la Boca de Paparo. Por lo cual, estimamos que el carbono orgánico de asociado a las muestras puede contener sustancias como las descrita por estos autores.

Para el CI, se tiene que, Chacón (2013) propone que, puede ser atribuido 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 Nasser (2013), expone que de manera general se observa una distribución poco uniforme entre los valores del porcentaje de CI para los afluentes, los cuales están distribuidos por todo el sistema y sin una tendencia definida. Así mismo concluye que, dentro de las muestras pertenecientes al río Tuy es observada una uniformidad entre los datos en donde la mayoría de ellos se encuentran dentro del rango 0,65-0,85 %, llamando la atención el punto máximo (1,18%), el cual pertenece a los sedimentos recolectados en Tacata, ubicada aproximadamente a 60 km de la naciente del río y cuya concentración elevada se atribuye al aporte litológico de la zona.

Ahora bien, como ya se mencionó, para la composición de los SS de este estudio, se infiere que el mayor porcentaje en peso del CT, corresponde a

carbono orgánico, esto debido a su buena correlación con el nitrógeno, como se explicará más adelante.

7.2.2 Nitrógeno Total, NT.

En el análisis realizado con el equipo *KJELTEC SYSTEM 1002 DISTILLING UNIT-TECATOR* en el laboratorio, los resultados obtenidos para la concentración de nitrógeno total (NT) varían desde $0,31 \pm 0,09\% p/p$ hasta $1,54 \pm 0,09\% p/p$, siendo 0,31 % y 1,54 % los valores correspondientes al último y primer punto de muestreo, es decir al extremo marino final de la pluma y al Puente de Agua Clara, respectivamente.

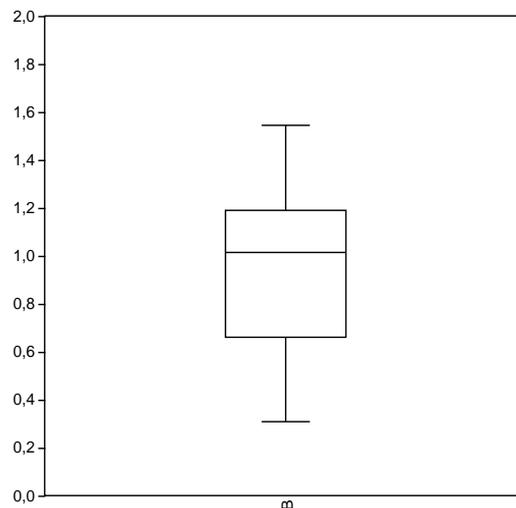


Figura N°19. Caja gráfica para el NT en la fracción limo arcilla para la pluma de sólidos suspendidos en la desembocadura del río Tuy.

Como se observa, no hubo valores anómalos en los porcentajes en peso de NT hallados. Por otra parte, el comportamiento del elemento en estudio muestra una disminución de porcentaje en peso a medida que el punto se encuentra más lejos de la desembocadura, disminuyendo desde 1,54 % hasta 0,31% p/p lo cual corresponde al Puente de Agua Clara, P1, hasta el final de la pluma, P4.

Esta tendencia, en disminución de porcentaje en peso, puede deberse a la descomposición de las sustancias húmicas de la materia orgánica rica en nitrógeno, lo cual concuerda, ya que, en general el contenido de nitrógeno puede

ser más alto en el material húmico marino que en el terrestre, ya que, la principal fuente de materia orgánica marina son los organismos planctónicos, compuestos principalmente por proteínas, carbohidratos y lípidos, mientras que para la terrestre son las plantas superiores, compuestas principalmente por lignina, celulosa y taninos ^[71].

Para el último punto, P4, se asume que ocurre una mayor descomposición de NT, diferencia de lo que ocurre con el carbono. Este hecho, de que el nitrógeno disminuya su porcentaje en peso más que el carbono para el último punto de muestra, puede deberse a que, dentro de las sustancias húmicas los ácidos fúlvicos son solubles tanto para pH ácido como para básico, mientras que para los ácidos húmicos se tiene que son solubles solo a pH básico, así mismo estos últimos en general poseen un contenido más alto en nitrógeno que los ácidos fúlvicos, por lo que al disolverse en un pH de 8,11 como el que se tiene en el punto P4, puede entonces disminuir una mayor cantidad de nitrógeno de la muestra que en los puntos anteriores, a pesar de que el comportamiento de CT no resulte igual ^[71]. Así mismo, el nitrógeno puede estar siendo degradado por microorganismos que necesiten de este elemento para su desarrollo.

Por otra parte, se tiene que el valor de 1,54% p/p, sobre pasa los límites establecidos por otros autores como Meléndez, (1987), quien estableció una línea base tentativa para la concentración de NT en sitios considerados no contaminados, en este caso dicho valor es de 0,12 % p/p y ha sido asociado a muestras del sedimento de fondo de la cuenca ^[24]. Por esta razón, ya inferimos que la actividad antrópica de estos últimos 20 años se ve reflejada para la desembocadura, dónde el valor hallado de 1,54 % p/p sobre pasa en aproximadamente doce veces al valor referencial de Meléndez (1987).

Ahora bien, el porcentaje en peso de NT en este estudio también sobrepasa el límite superior de 0,44% p/p hallado por Nasser (2012) en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de la cuenca ^[26]; sin embargo, no es mayor al límite superior de 1,61% p/p para los sólidos en suspensión reportado por Chacón

(2013), siendo este último asociado a la quebrada Guayas, uno de los puntos más contaminados considerados a lo largo de la cuenca [26]. Es importante resaltar que, Chacón (2013) halló altos niveles de carbono orgánico para el mismo punto con alto porcentaje en peso de nitrógeno, asociando a dichos niveles altos de nitrógeno con la materia orgánica, razón por la cual se infiere que nuestro alto nivel de nitrógeno también puede estar relacionado con la presencia de materia orgánica en los SS en estudio [27]. Por otra parte, la vida en el agua aporta materia orgánica que al descomponerse se libera como amoníaco, tal como se explicó anteriormente con el ciclo biogeoquímico de nitrógeno, dónde además todas las especies inorgánicas asociadas a este elemento son ampliamente solubles en agua o se encuentran de forma gaseosa, estando presente en la columna de agua y no en la fase sólida, tal como se muestra las distintas especies el nitrógeno involucradas en su ciclo biogeoquímico [35].

Tabla N°9. Estados de Oxidación del Nitrógeno [65].

Estado de agregación	ESTADO DE OXIDACIÓN DEL NITRÓGENO					
	-3	0	1	2	3	4
Disolución acuosa	NH ₄ ⁺				NO ₂ ⁻	
	NH ₃					
Gas	NH ₃	N ₂	N ₂ O	NO		NO ₂

Por todo esto se estima que, el nitrógeno inorgánico en la muestra debe corresponder a una fracción minoritaria, la cual puede estar retenida en las arcillas o en la materia orgánica, esta última podrían corresponder con las sustancias húmicas que reportó López (2013), asociadas a los sólidos de fondo en Boca de Paparo, esto gracias a que estas sustancias húmicas poseen una estructura molecular compleja y grupos funcionales que pueden adsorber contaminantes, dentro de los cuales se puede hallar el NH₄⁺, siendo principalmente los grupos oxigenados tales como carboxilo (-COOH), hidroxilo de alcoholes y fenoles (-OH), carbonilo en cetonas y 3 quinonas (C=O) y metoxi (-OCH₃) los encargados de generar dichas interacciones [68][67] [70] [71].

Por otra parte, no solo la pequeña fracción de nitrógeno inorgánico es retenido por la materia orgánica ya sea adsorbiéndolo o intercambiándolo en forma de amonio, sino que también los minerales de los suelos arcillosos tienen dicha capacidad, donde ya varios autores han encontrado así, las siguientes secuencias de selectividad ^[69].

- ✓ **Ilita** Al > K > Ca > Mg > Na
- ✓ **Caolinita** Ca > Mg > K > Al > Na
- ✓ **Montmorillonita** Ca > Mg > H > K > Na
- ✓ **Materia orgánica** Mn > Ba > Ca > Mg > NH₄ > K > Na

Como se observa existe cierta afinidad en la materia orgánica frente al amonio respecto a los cationes de sodio y potasio, lo cual pudiese favorecer la adsorción del amonio en sistemas donde estén presentes alguno de estos iones.

7.2.3 Fósforo Total, PT.

En el análisis realizado con el equipo *espectrofotómetro de doble haz varian techtron, serie s-634* del laboratorio, los resultados obtenidos para la concentración de fósforo total (PT) varían desde 114 ± 7 mg/Kg hasta 145 ± 7 mg/Kg, siendo 136 mg/Kg y 145 mg/Kg los valores correspondientes al último y primer punto de muestreo, es decir al extremo marino final de la pluma y al Puente de Agua Clara, respectivamente.

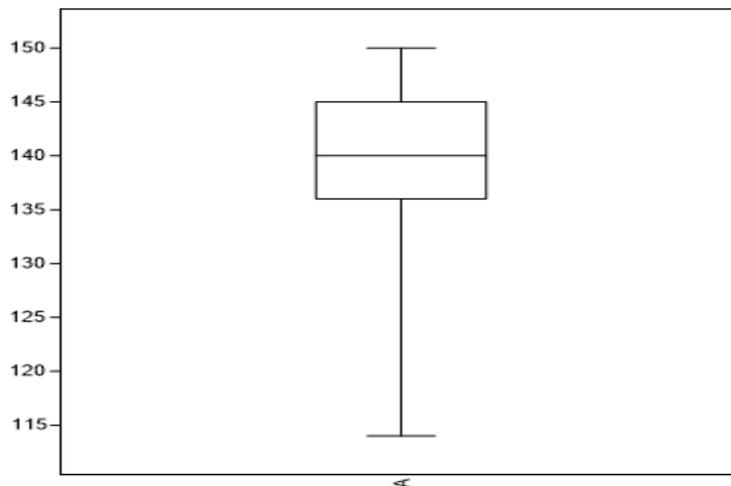


Figura N°20. Caja gráfica para el PT en la fracción limo arcilla para la pluma de sólidos suspendidos en la desembocadura del río Tuy.

Como se ve en el apéndice B, el comportamiento del PT disminuye desde el Puente de Agua Clara, P1, hasta la mitad de la pluma en la zona de mezcla, P3, y finalmente aumentar a 136 mg/Kg en el extremo marino final de la pluma, siendo el último punto de estudio en nuestro sistema, sin embargo, esta variación es poco pronunciada, así como también la concentración en general es muy baja.

Otros autores como Nasser (2012), hallaron valores más elevados para la carga de fondo los cuales oscilaron entre 315 y 1802 ppm, con un valor promedio de 727ppm en especial para la desembocadura 860ppm; sin embargo, tal como expone este autor, en las aguas superficiales, el PT es agotado por su asimilación hacia el fitoplancton y su incorporación a la materia orgánica que sedimenta por agregación en partículas grandes, las cuales son remineralizadas en el fondo. Esta, podría ser una razón por la cual los sólidos que han sido transportados de manera superficial en la cuenca y en su desembocadura, presenten una concentración más baja para fósforo en los sólidos suspendidos a comparación con los de fondo [72].

La Tabla N° 10, muestra la distribución de fósforo en el ambiente, donde se ve que el fósforo para aguas superficiales y aguas dulces es muy bajo, aunque para el fondo es mayor. Esto concuerda con el hecho de que Nasser (2012) haya determinado valores más altos para PT en los sólidos del fondo.

El fósforo, al igual que el nitrógeno, es uno de los elementos de mayor importancia para el crecimiento de los organismos acuáticos, principalmente en el ciclo del ácido nucleico y los fosfolípidos de las membranas celulares, mediante los procesos de la actividad metabólica para transferir energía entre moléculas.

Tabla N° 10 Distribución para fósforo [26].

DISTRIBUCIÓN DE FÓSFORO	
LUGAR	
Corteza terrestre:	1000 ppm
Agua de mar :	
Aguas superficiales	1,5 ppb
Aguas profundas	60 ppb
Aguas dulces	Muy bajo
Cuerpo humano :	
Promedio	1,1%
Huesos y dientes	7%

Por otro lado, Betancourt (2017) determinó en su estudio que, la carga disuelta de fósforo para la desembocadura del río Tuy, tuvo una concentración de 184 µg/L que equivale a 0,184 ppm, valor que se encuentra por encima del valor establecido por la agencia de protección medio ambiental de 16 µg/L PID, por lo cual esta autora consideró contaminado al río Tuy al igual que otros ríos de la costa centro norte de Venezuela, siendo el río Tuy el que más aporta fósforo al Mar Caribe [73].

7.2.4 Relación Carbono – Nitrógeno, CT/NT.

La relación entre carbono y nitrógeno, es un parámetro ampliamente usado para indicar el efecto de la materia orgánica sobre la disponibilidad del nitrógeno y a su vez para estimar la procedencia de la materia orgánica que compone a la muestra en estudio [50]. A continuación, se muestran los valores obtenidos para las muestras de los SS provenientes de la desembocadura del río Tuy.

Tabla N°11. Relación de C/N en los sólidos en suspensión de la pluma de sedimentos de la cuenca del río Tuy con variaciones de pH y CE.

RELACIÓN CARBONO NITRÓGENO		
Punto muestreo	Punto muestreo	C/N \pm 0,3
P4	Final de la Pluma	4,3
P3	Zona de Mezcla	2,0
P2	Interface río Tuy	1,5
P1	Puente Agua Clara	1,0

Como se muestra en la Tabla N°11, se puede observar que la relación C/N aumenta progresivamente a medida que el punto de muestreo se aleja de la desembocadura, esta tendencia se puede observar de igual manera en el gráfico carbono/nitrógeno de la Figura N°21.

De manera general, existen autores que han establecido parámetros muy útiles para poder clasificar a los sólidos suspendidos según la disponibilidad de NT que presenta la muestra, estos intervalos se consideran en función de la limitación de N, como se muestra a continuación: a) $C/N < 8,3$; cuando existe un crecimiento algal en un intervalo donde el N no es un limitante fisiológico; b) $8,3 < C/N < 14,6$; indica un grado moderado de N; y c) $C/N > 14,6$; indica una limitación importante de NT ^[74]. Sin embargo, las muestras en estudio no poseen una limitación de nitrógeno, por lo cual esta clasificación no es aplicable a nuestro estudio.

Ahora bien, existen pocas fuentes a las que pueda asociarse valores tan bajos de C/N, sin embargo, especies como el fitoplancton abarca valores desde 5 a 8, rango para el cual se acerca el valor determinado para nuestro último punto, P4, al igual que para las microfitas, cuya relación C/N abarca desde 0 hasta 30.

De la misma forma, para los porcentajes de nitrógeno comprendidos entre 0 y 7, con una relación de C/N de 2, se tiene que la materia orgánica puede provenir de residuos de comida de mataderos, por lo cual se podría inferir que la materia orgánica de los SS en estudio está asociada a ecosistemas de la vida acuática,

a fuentes de origen antrópico y a ecosistemas de la vida acuática tal como se dijo anteriormente.

Por otra parte, el coeficiente de correlación lineal (r^2) obtenido para el CT y NT (0,8051), confirma que el comportamiento de ambas especies es básicamente el mismo, por lo cual tiene sentido asociar el nitrógeno medido a sustancias húmicas, tal como lo estudió López (2013) para el río Tuy y en especial para su desembocadura. Ahora bien, en cuanto a esta correlación encontramos cierta similitud obtenida por Meléndez (1987) el cual fue de 0,985, y mucho más cercano al obtenido por García (1990) para la misma zona de estudio teniendo este un valor de 0,806 lo cual concuerda con el presente trabajo [77].

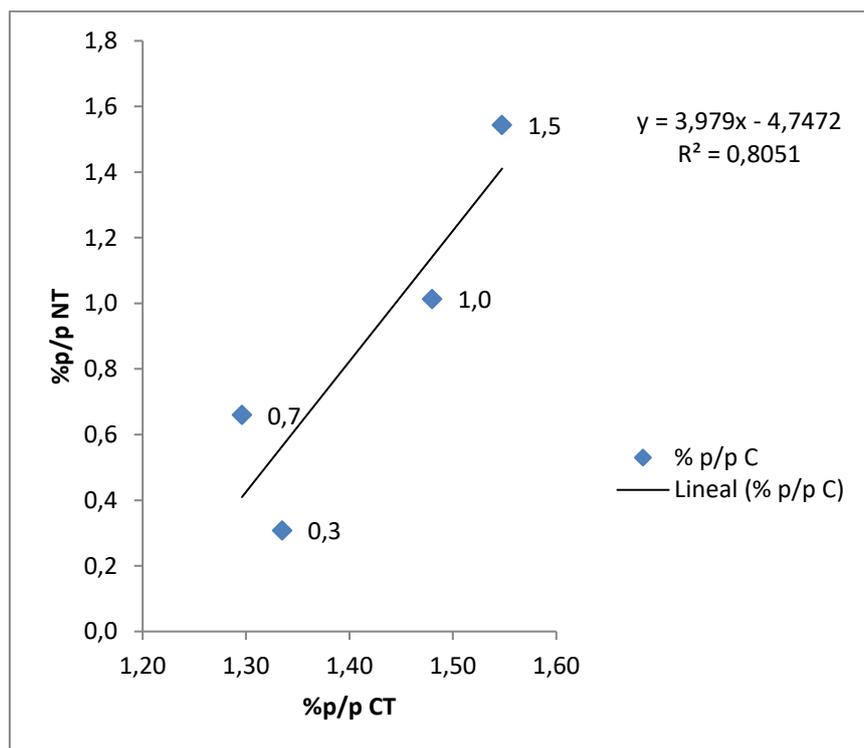


Figura N°21. Relación CT/ NT correspondiente a la fracción limo-arcilla la pluma de sólidos en suspensión en la desembocadura del río Tuy.

7.2.5 Relación Carbono – Fósforo CT/P.

Los valores obtenidos para esta relación son bastante altos, esto debido a que la concentración de PT hallada es baja en comparación con la del CT, los valores obtenidos van desde 98 hasta 114, la literatura propone diversas fuentes para relaciones C/P más bajas que las determinadas en la presente investigación, donde la materia orgánica se puede originar a partir de bacterias si la relación C/P oscila entre 5 y 8, es de origen animal si dicho valor está entre 10 y 30 y puede ser de origen vegetal (hongos) si dicha razón está dentro del rango 15 a 50.

Sin embargo, como se observan los valores de esta investigación se encuentran por encima de los reportados por la literatura, lo que puede llevar a pensar que el fósforo determinado en este estudio no tiene relación directa con el CT, el cual para este estudio posee mayoritariamente CO, por lo que se puede presumir que según los datos obtenidos, el PT, puede provenir de fuentes inorgánicas, lo cual coincide con lo hallado por Betancourt (2017), quien determinó que el fósforo disuelto en el agua para la desembocadura del río Tuy está fuertemente predominado por el fósforo inorgánico, para ilustrar esto de una forma más práctica se puede observar la Figura N°22, tomada de la investigación realizada por esta autora.

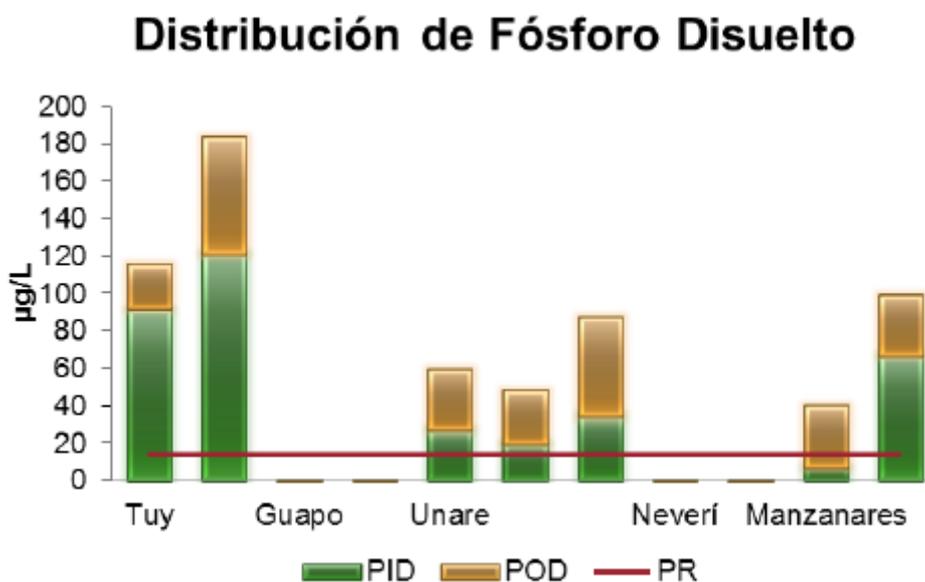


Figura N°22. Proporción de fósforo en la carga disuelta para Boca de Paparo en el río Tuy determinada por Betancourt (2017).

Donde PID es fósforo inorgánico disuelto, POD corresponde a fósforo orgánico disuelto, Franja roja es el valor referencial, propuesto por la agencia de protección medio ambiental. La segunda barra para el río Tuy corresponde a Boca de Paparo.

Así mismo Betancourt (2017), infiere que estos valores de fósforo son debido a descargas de aguas residuales domésticas, que contienen detergentes a base de fósforo, descargas industriales, y el uso excesivo de fertilizantes en la agricultura. Así mismo otros autores, como Hernández (2011) han reportado al río Tuy, como uno de los sistemas fluviales más contaminados en la región centro-norte del país [78].

Como se ve a continuación, en la Figura N° 23, el valor de r^2 no es tan alto, por lo cual no se le atribuye al fósforo determinado una relación directa con el CT hallado en este estudio.

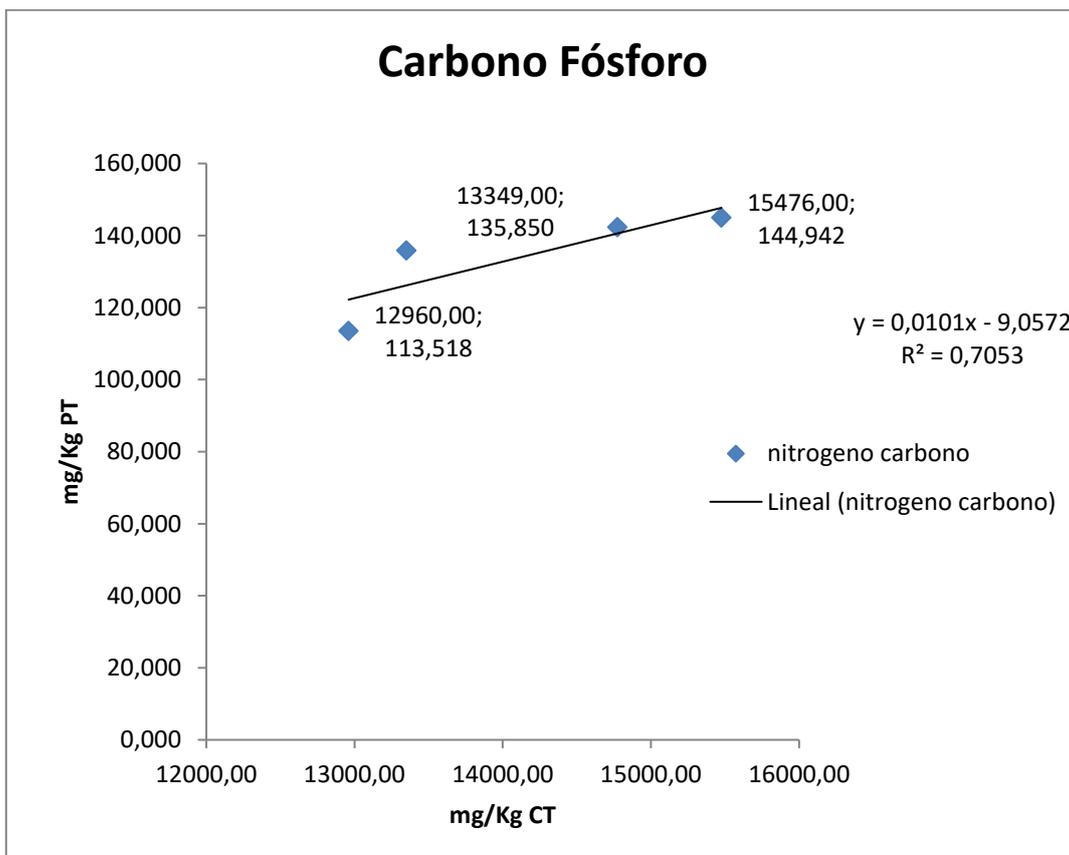


Figura N°23. Relación CT/ PT correspondiente a la fracción limo-arcilla la pluma de sólidos en suspensión en la desembocadura del río Tuy.

Tabla N°12. Relación de PT/NT en los sólidos en suspensión de la pluma de sedimentos de la cuenca del río Tuy.

RELACIÓN CARBONO FOSFORO		
Punto muestreo	Zona	C/P ± 7
P4	Final de la Pluma	98
P3	Zona de Mezcla	114
P2	Interface el río Tuy	104
P1	Puente de Agua Clara	107

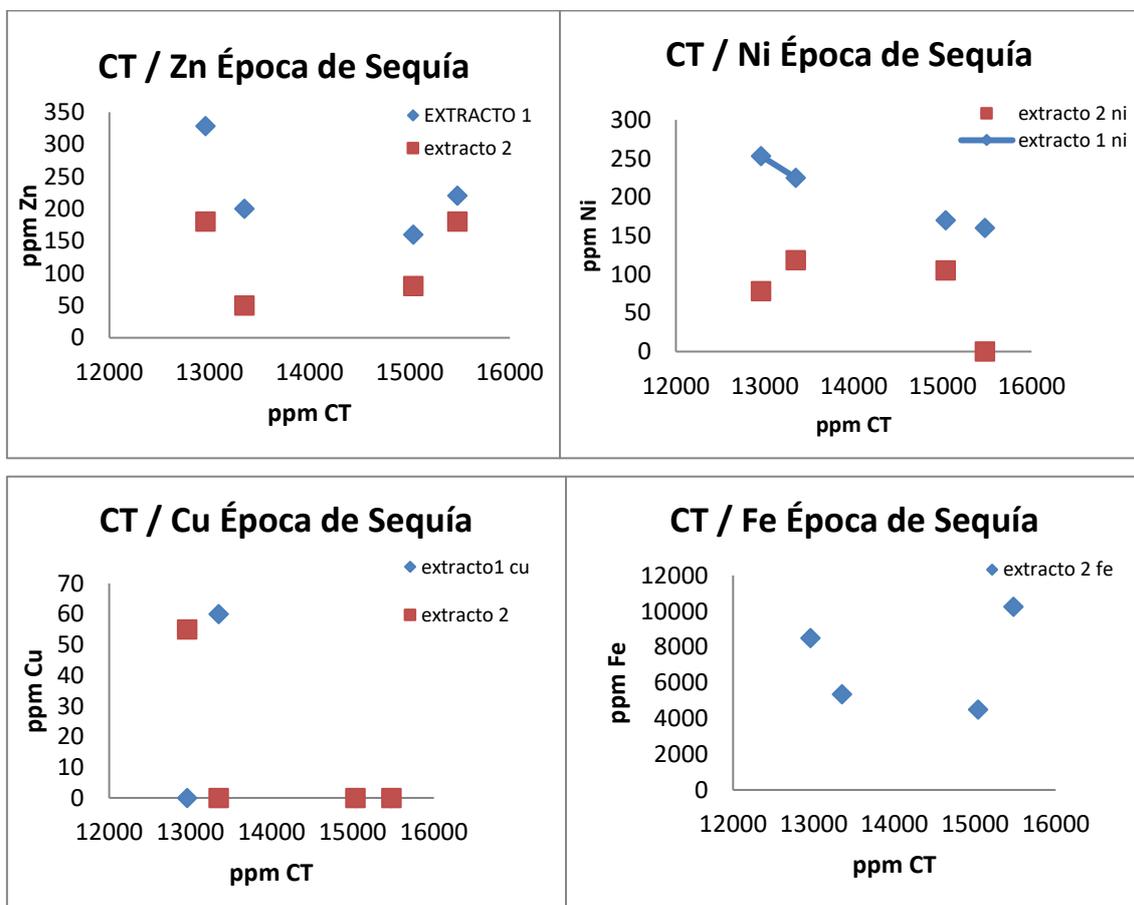
7.2.5 Relación Carbono – Metales Pesados CT/M.

Rodríguez, (2015) determinó las concentraciones de los metales pesados correspondientes a la fracción limo-arcilla. De estas muestras recolectadas se hizo el análisis elemental de las relaciones entre el CT de las muestras.

Este estudio se hace importante ya que, Arrieche (1980) indica que en la zona de mezcla agua de río - agua de mar, del río Tuy podría estar ocurriendo el fenómeno de adsorción para los elementos Cu, Pb y Zn. Además, propone que el aumento de la salinidad al mezclarse agua de río con agua de mar trae como consecuencia el fenómeno de desorción. Rodríguez (2015), por su parte determinó la concentración de los metales pesados; Pb, Cd, Zn, Cu, Co, Ni, Fe, Mn, Cr, en las fases (intercambiables, carbonatos, óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn) presentes en los sólidos suspendidos de la pluma de la desembocadura del río Tuy. Es importante resaltar que de los valores obtenidos por Rodríguez (2015), solo algunos metales obtuvieron una concentración mayor a los 50ppm, los cuales fueron utilizados para elaborar la correlación con CT, tanto para la época de lluvia, como para cada uno de los extractos ^{[76][63]}.

A continuación, la en la Figura N°24 y 25, se presentan los gráficos obtenidos para la relación CT/M para la época de lluvia y sequía, en particular para el caso de sequía se hace como un valor referencial, debido a que para esa época la masa obtenida en gramos fue suficiente solo para realizar la determinación de los metales pesados, y no para realizar el análisis elemental asociado a la materia orgánica.

De forma general, no se halla una buena correlación para le CT y los Metales pesados, por lo cual se asume que estos están asociados a la litología del río, tal como ya lo han inferido otros autores que han estudiado la relación entre la materia orgánica y los metales pesados de la cuenca del, río Tuy.



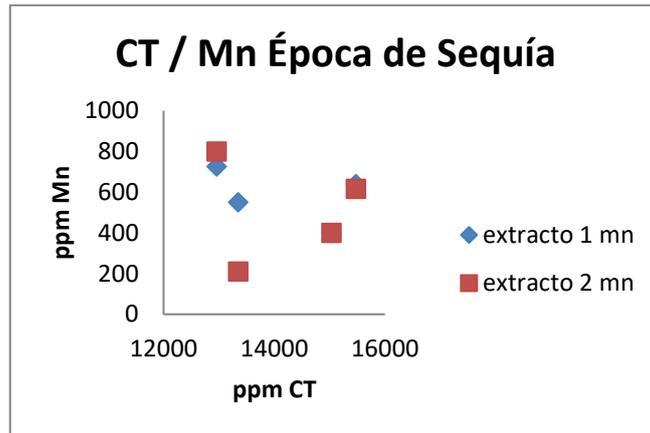


Figura N°24. Relación CT/ Metales Pesados Época de Sequía.

Como se ve en ambas Figuras N° 24 y 25, respectivamente, no se obtiene una distribución lineal de las relaciones obtenidas entre el CT determinado en este estudio y los metales determinados por Rodríguez (2015) para las mismas muestras. Esto nos hace inferir que, los metales pesados hallados en los SS provenientes de la desembocadura del río Tuy no están asociados a la materia orgánica, esto ya que, como se mencionó anteriormente, se infiere que el CT determinado en este estudio posee mayor cantidad en peso de carbono orgánico, por lo cual la relación negativa entre CT/M nos hace deducir que posiblemente los metales están asociados a la fase inorgánica de los SS provenientes de la litología por la cual transcurre el río, tal como arcillas y oxihidróxidos cristalinos o de los contaminantes que transporta el río tales como desechos industriales y domésticos.

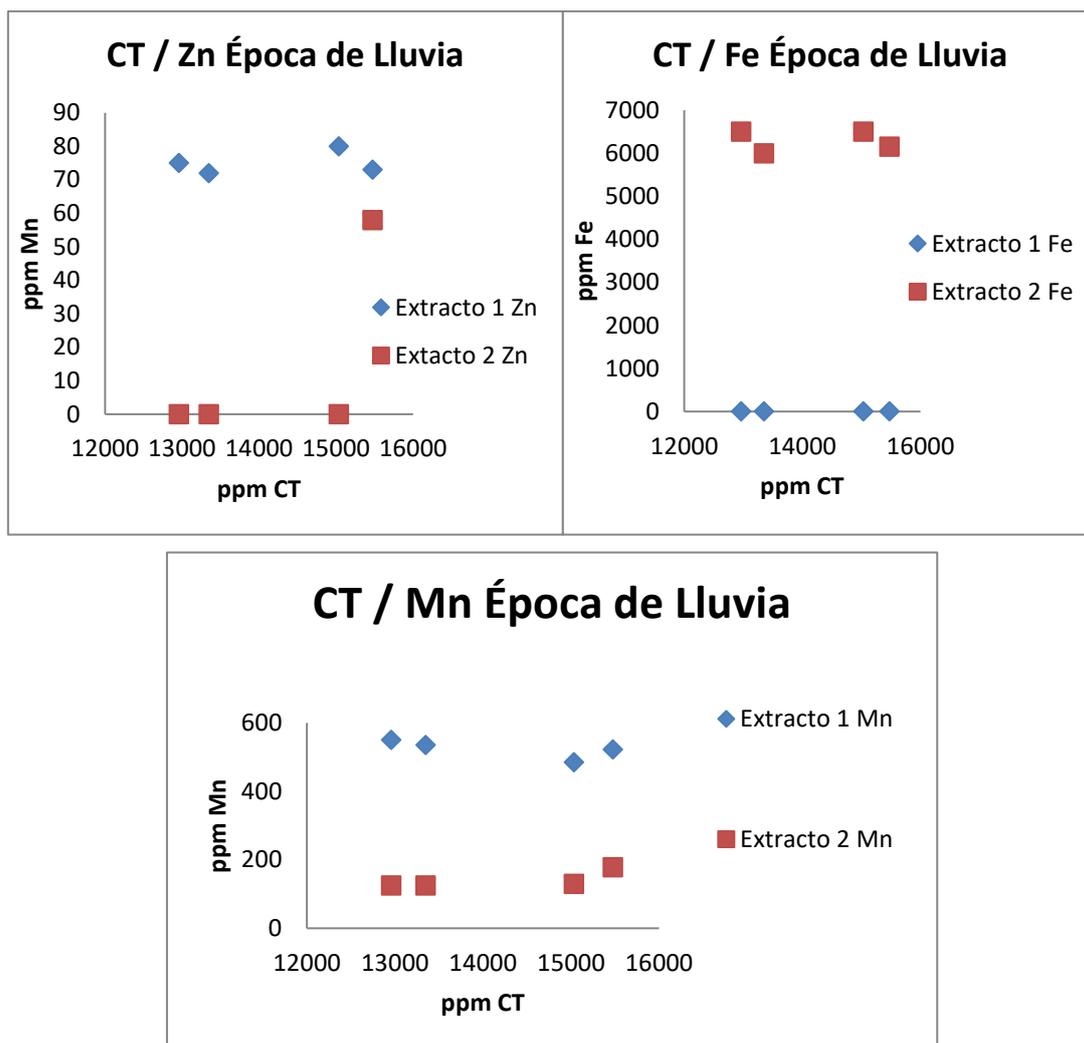


Figura N°25. Relación CT/ Metales Pesados Época de Lluvia.

7.2.6 Precisión de los Análisis.

Con la finalidad de medir la precisión analítica, desviación estándar y coeficiente de variación de los métodos analíticos para los análisis elementales de carbono total, nitrógeno total y fósforo total, se realizó dichos análisis de la misma manera por triplicado a una muestra de sedimento escogida aleatoriamente, donde los valores correspondientes a la media, desviación estándar y el porcentaje de coeficiente de variación se pueden observar en los apéndices P21, P22, P23;

para todos los análisis elementales de la presente investigación indicaron un menor grado de dispersión de los resultados respecto al valor promedio deduciéndose buena reproducibilidad de los resultados. De esta manera los métodos analíticos son confiables.

En cuanto al análisis de la exactitud, ésta solamente se realizó para las medidas de CT y NT a partir del análisis de estas especies con patrones de referencia certificados. Para carbono total, CT, se realizó el análisis de la misma manera para un patrón certificado de suelos (apéndice E) con estos resultados se corroboró que los métodos utilizados son precisos y exactos. De igual manera para el nitrógeno se determinó el porcentaje de N en NH_4Cl de alta pureza, para poder establecer la confiabilidad del método empleado. Los valores obtenidos arrojaron un menor grado de dispersión en cuanto al valor teórico asociado a dichos patrones, de manera que se infiere buena confiabilidad de las medidas obtenidas por los métodos de análisis empleados. Los resultados del análisis de exactitud.

8. CONCLUSIONES

- Para el período de lluvia, las condiciones de pH y conductividad eléctrica aumentan a medida que el punto se aleja de la desembocadura, esto principalmente por el cambio de sistema de agua dulce de río al agua de mar.
- La incorporación de materia orgánica oxidable, puede modificar el pH del sistema mediante el cambio de concentración de CO_2 principalmente, el cual

interactúa en el buffer natural de sistemas acuáticos con contenido de carbonato.

- El carbono total determinado osciló entre 1,30 y $1,55 \pm 0,03$ %p/p, siendo el punto de mayor porcentaje en peso P1, en el Puente de Agua Clara y el menor para el punto P3, que corresponde a la zona de mezcla. Para P3, la mayor descomposición de la materia orgánica asociada a carbono se relaciona indirectamente con las condiciones fisicoquímicas, tales como el Eh, que a su vez está asociado a la concentración de oxígeno disuelto.
- El carbono determinado para la desembocadura del río Tuy, es mayor a los valores referenciales de otros autores, siendo 5,5 veces mayor que el valor determinado para las zonas consideradas no contaminadas por Meléndez (1987) teniendo un valor de CT 0,27% p/p, por lo cual se considera a la desembocadura una las zonas contaminadas de la cuenca, afectada por la actividad antrópica de los últimos 20 años.
- El nitrógeno total determinado, osciló entre 0,31 y $1,54 \pm 0,09$ % p/p, siendo el mayor el asociado al punto P1 en el Puente de Agua Clara y el menor para el punto P4, que corresponde al final de la pluma. La tendencia en la degradación progresiva del nitrógeno se asoció a la descomposición de materia orgánica, posiblemente asociada sustancias húmicas, como también a la asimilación por parte de microorganismos marinos para su desarrollo.
- El porcentaje de NT determinado en este estudio, sobre pasa al valor referencial hallado por otros autores, siendo de 1,54% p/p, aproximadamente 12 veces mayor que el valor de 0,12% p/p para NT determinado para las zonas consideradas no contaminadas por Meléndez (1987), por lo cual se considera a la desembocadura una las zonas contaminadas de la cuenca, afectada por la actividad antrópica de los últimos 20 años.
- La relación C/N aumenta progresivamente a medida que el punto de muestreo se aleja de la desembocadura pasando de 1,0 a $4,3 \pm 0,3$. Los

valores, se asocian a especies como el fitoplancton cuya relación abarca valores desde 5 a 8, rango para el cual se acerca el valor determinado para el punto, P4, al igual que para las microfitas, cuya relación C/N abarca desde 0 hasta 30.

- Igualmente, para porcentajes de nitrógeno comprendidos entre 0 y 7, con una relación de C/N de 2, se tiene que la materia orgánica puede provenir de residuos de comidate mataderos, por lo cual se podría inferir que la materia orgánica de los SS, tienetambién un origen antrópico.
- El coeficiente de correlación lineal (r^2) obtenido para el gráfico CT/NT (0,8051), confirma que el comportamiento de ambas especies es básicamente el mismo, por lo cual tiene sentido asociar el carbono a materia orgánica con contenido de nitrógeno.
- El fósforo total determinado osciló entre 114 y 145 ± 7 mg/Kg, siendo el punto de mayor concentración P1 y el menor 114 mg/Kg para el punto P3. Los valores son bastante bajos en comparación con Nasser (2012), por lo que se asume que parte importante de fósforo pasó a carga disuelta, lo cual es confirmado por Betancourt (2017), quien determina que para la zona costera centro norte de Venezuela el río Tuy es el que aporta mayores cantidades de fósforo y nitrógeno al año.
- Los valores CT/PT obtenidos van desde 98 hasta 114 con un r^2 de 0,7 siendo este último bajo, por lo cual su relación con CT se descarta y se asume que no proviene mayoritariamente de la materia orgánica estudiada. Por los datos obtenidos se infiere que, dicho elemento puede provenir de fuentes inorgánicas, lo cual coincide con lo hallado por Betancourt (2017), quien determinó que el fósforo disuelto en el agua para la desembocadura del río Tuy está fuertemente predominado por el fósforo inorgánico.

- El fósforo se asocia a descargas de aguas residuales domésticas que contienen detergentes a base de fósforo, descargas industriales, y el uso excesivo de fertilizantes en la agricultura.

- De forma general, no se halla una buena correlación para el CT y los metales pesados, por lo cual se asume que estos están asociados a la litología del río, tal como ya los han inferidos otros autores que han estudiado la relación entre la materia orgánica y los metales pesados.

9. RECOMENDACIONES

- Realizar estudios hidrogeoquímicos, y comparar valores entre zonas contaminadas, no contaminadas o menos contaminadas, a lo largo del río Tuy, acompañado del estudio correspondiente de sólidos en suspensión esto con el fin poder.
- Estudiar otros parámetros físicos químicos como la temperatura y la demanda bioquímica de oxígeno, ya que, este último es utilizado como un parámetro referencial de contaminación para sistemas acuáticos también.
- Hacer una recopilación de los resultados obtenidos sobre la concentración de carbono orgánico, carbono inorgánico, nitrógeno fósforo y azufre, tanto en la carga suspendida como en la disuelta a lo largo del río y comparar con el crecimiento de la población y la actividad industrial, esto con el fin de hacer proyecciones a largo plazo del impacto antrópico sobre la calidad del agua y de los sólidos transportados por los ríos, de la costa centro norte de Venezuela.
- Relacionar el impacto antrópico que ha sido determinado hasta ahora con posibles enfermedades que haya adquirido la población que hace vida alrededor del río Tuy y hacer proyecciones a futuro de la incidencia de la contaminación de este río, sobre la calidad de vida en salud de la población alrededor del mismo.

10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Elliott Muro S, 2010, El Río y la Forma. Capítulo I El Río y la Energía, 24p.
- [2] Kennedy, V., Zellweger, G., 1974, Filter pore-size effects on the Analysis of Al, Fe, Mn and Ti in water. *WaterResources Research*.10 (4): 790-785p.
- [3] Montoya Jaramillo; Montoya Ramírez, 2005, Transporte de Sedimentos en las Corrientes del Departamento de Antioquia, 129p.
- [4] Macdonald, D, 2003, Mixing Processes and Hydraulic Control In A Highly Stratified Estuary. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology and Woods Hole Oceanographic Institution.
- [5] Ballesteros, 2003, Estudio De la Pluma de Sedimentos Del Río San Juan Ensayos Pedagógicos Universidad Nacional. Costa Rica, 17p.
- [6] Mössner, C., Mestres, M., Sánchez-Arcilla, A., Sierra, J.P., González Del Río, J., Rodilla M. And López, F. 2003, RiverPlumeBehaviour In TheSpanishMediterraneanCoast. Hydro-Morphodynamic Controls, River, Coastal and Estuarine Morphodynamics, Book of Abstracts, 935-945p.
- [7] Holligan, P., W. Reiners, 1992, Predicting the Responses of the Coastal Zone to Global Change. *Adv.Ecol. Res.*, 22: 211-220p.
- [8] Alongi, D., 1998, Coastal Ecosystem Processes. Crcpress, Florida, 419p.
- [9] Dronker, J., Jansson, B. (Ed.). 1988. Inshore/Offshore Water Exchange Inshallow Coastal Systems. In: Coastaloffshore Ecosystem Interactions Springer-Verlag, Berlin, 3-39p.
- [10] Ryther, J, Menzel D, & Corwin, N., 1967. Influence Of The Amazon River Outflow On The Ecology Of The Western Tropical Atlantic I: Hydrography And Nutrient Chemistry. *J. Mar. Res.*, 25: 69-83p.
- [11] Cochrane, J, 1969, Low Sea-Surface Salinity off Northeastern South America inSummer 1964. *J. Mar. Res.*, 27: 327-334p.

- [12]Edmond, J., E. Boyle, B. Grant, Stallard, R., 1981, The chemical Mass Balance in the Amazon Plume I: The Nutrients. *Deep-Sea Res.*, 28A: 1339-1374
- [13]Bonilla, J., W. Senior, J. Bugden & R. Jones Zafiriou. 1993. Seasonal Distribution of Nutrients and Primary Productivity on The Eastern Continental Shelf Of Venezuela As Influenced By The Orinoco River. *J. Geophys. Res.*, 98(C2): 2245-2257p.
- [14]Signorini, S., Murtugudde R., McClain, C., Christian, J., Picaut J., Busalacchi, J. 1999, Biological and Hysical Signatures In The Tropical And Subtropical Atlantic. *J. Geophys. Res.*, 104: 18.367-18.382.
- [15]Mann, K.H., Lazier, J.R.N., 2006, Dynamics of Marine Ecosystems: Biological-Physical Interactions in the Oceans. Blackwell Publishing, Oxford, 496p.
- [16]Jaffe, R., Leal I., Alvarado, J., Gardinali P. y J. Sericano, 1995, Pollution Effects Of The Tuy River On The Central Venezuelan Coast: Anthropogenic Organic Compounds And Heavy Metals In Tivela Mactroidea. *Mar. Pollut. Bull.*, 30: 820-825p.
- [17]Degens, E. T., Kempe, S.; Richey, J., 1991, Biogeochemistry of Major World Rivers (SCOPE 42). Chichester: John Wiley & Sons, 356p.
- [18]Jordan, T. E., Weller, D. E., 1996, Human Contributions to Terrestrial Nitrogen Flux. *Bioscience*, V.46, 655-664p.
- [19]Mackenzie, F. T., Ver, L. M., Sabine, C., Lane, M., Lerman, A., 1993, C, N, P, S Global Biogeochemical Cycles and Modeling Of Global Change. In: Wollast, R.; Mackenzie, F. T.; CHOU, L. (Org.). *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change*. Berlin: Springer-Verlag, 1993. 1-61p.
- [20]Richey, J. E., Hedges, J. I., Devol, A. H., Quay, P. D., Victoria, R., Martinelli, L., Et Al., 1990, Biogeochemistry of Carbon in the Amazon River. *Limnol. Oceanogr*, V. 35, N. 2, 352-371p.

[21] Vitousek, P. M., 1994. Beyond Global Warming: Ecology And Global Change. V. 75, 1861-1876p.

[22] 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.

[23] 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.

[24] 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.

[25] Herrera and Bone. 2011. Influence of Riverine Outputs on Sandy Beaches of Higuerote, Central Coast of Venezuela. DOI: 10.3856/Vol39-Issue1-Fulltext-6

[26] 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.

[27] Chacón. Y., 2013, Estudio de la Distribución Espacial de Carbono, Nitrógeno, y Azufre en los Sólidos Suspendidos de la cuenca del Río Tuy, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas.

[28] Flórez, A, 2003, Colombia: Evolución de sus Relieves y sus Modelados. Universidad Nacional de Colombia. Red de Estudios de Espacio y Territorio, RET.

[29] Méndez, J., 2006. Petrología. Instituto de Ciencias de La Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas-Venezuela. 363p.

[30]Edward J. Tarbuck, Frederick K. Lutgen. Lutgens, Frederick K., 2006, Ciencias de La Tierra: Una Introducción a la Geología Física; Traducción, Ana María Rubio.

[31]Leet 1999. Fundamentos De La Geología Física. Editorial Limusa España.

[32]Méndez, J. (2006). Geología Física. Instituto de Ciencias de La Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas-Venezuela. 363p

[33]Tarbuck, Frederick K. Lutgen. Lutgens, Frederick K., 2008, Ciencias De La Tierra: Una Introducción A La Geología Física.

[34]Méndez, J., 2007. Costas Litorales Del Caribe Y Del Atlántico, Islas Y Archipiélagos. Las Profundidades Marinas. Fundación Polar. GEO Venezuela, Tomo 2. Caracas. 184-237p.

[35]Smith, R., Smith, T, 2001. Ecología. Cuarta edición. Pearson Educación, S.A. Madrid. 664p.

[36]Jiménez, Maya 2008. Transferencia de nutrientes entre la columna de agua y el sedimento bajo condiciones anaerobias en el embalse Benairrés, Alicante, España, 1-19p.

[37]Hedges, J.I., Keil, R.G., 1995, Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis: Marine Chemistry, 49, 81-115p.

[38]Weston, N.B., Joye, S.B., 2005, Temperature-driven decoupling of keyphases of organic matter degradation in marine sediments: PNAS, 102, 17036–17040p.

[39]BordovskiyBordovskiy, O.K., 1965, Transformation of organic matter in bottom sediments and its early diagenesis: Marine Geology, 3, 83-114p.

[40]Lee, C., 1994, Controls on carbon preservation – New perspectives: Chemical Geology, 114, 285-288p.

[41]Seiter, K., Hensen, C., Schröter J., Zabel, M., 2004, Organic carbon in surface sediments – defining regional provinces: Deep-Sea Research I, 51, 2001–2026.

- [42]Carbone, M.E.,GarcíaB., Martínez, J.,Marcovechio, Piccolo, M.C., Perillo M., 2013. Impacto Antrópico En la Calidad del Aguas superficial de la Cuenca Media DelarroyoClaromecó, Argentina, 391-404p.
- [43]Perona, E., Bonilla, I., Mateo, P., 1999, Spatial and temporal changes in water quality in a Spanish river. *The Science of the Total Environment*, 241, 75-90.
- [44]Marquez, A., Martínez, G. 2000. Concentración y comportamiento de metales pesados en una zona estuarina de Venezuela. *Interciencia*, 25, 284-291.
- [45]Mencio, A., Maspla, J., 2008, Assessment by multivariate analysis of ground water surface water interactions in urbanized Mediterranean streams. *Journal of Hydrology*, 352, 355-366p.
- [46]Herzer, H., Celis, A., Bartolomé, M., Rodríguez, C., Caputo, G. 2003. El manejo de cuencas y su impacto en áreas urbana: el caso de la llanura pampeana, Argentina. III Congreso Latinoamericano de manejo de cuencas hidrográficas. INRENA-FAO, Arequipa, 12 pp.
- [47]Mason J.P., Miller, K., 2004, *Water Resources of Sweetwater Country, Wyoming*. ScientificInvestigationsReport 2004-5214, 21-44 p.
- [48]Mancini, M., Rodríguez, C., Prospero, C., Finola, M., 2003, Monitoreo de reservorios del centro de Córdoba (Argentina) como base para una adecuada gestión ambiental. En *Actas del Congreso Argentino de Saneamiento y Medio Ambiente*, AIDIS, Buenos Aires, 1-19p.
- [49]Goic, L., Rojas, C., 2004, Sistemas de crianza, de recría y engorda en la zona sur. En *Manual de producción de bovinos de carne para la VIII, IX y X regiones*, C.M. Rojas, Doussoulin, A. Olivares A. (eds.). Instituto de Investigaciones Agropecuarias, Centro Regional de Investigación Carillanca y Fundación para la Innovación Agraria, Temuco, 107-120p.
- [50]Enciclopedia Virtual Ambientum, Portal Profesional Ambientum. Suelos y residuos; Relación Carbono/Nitrógeno. Recuperado de, www.ambientum.com/enciclopedia/residuo/1.66.26.21r

[51]Meybeck M. 1982, Carbon, Nitrogen, and Phosphorous transport by World Rivers. American Journal of Science. Vol. 282. 401- 450 p.

[52]Elva Escobar-Briones, Francisco Javier García-Villalobos. 2009. Distribution of total organic carbon and total nitrogen in deep-sea sediments from the southwestern Gulf of Mexico·p. 73-86

[55]Picard, X. (1968). Geología de la Cuenca de Santa Lucía, Ocumare del Tuy. Boletín de Geología N° 19. Caracas, 296 p.

[56]Zambrano, S. (1970). Estudio Fisiográfico Regional de la Cuenca del Río Tuy. Boletín de Geología. N° 21. Caracas. 206 p.

[57]González de Juana, C.; Iturralde de Arozena J. y PicardCadillat, X. (1980). Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas. Ediciones FONVIVES. Caracas. 653-702p.

[58]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. 103p.

[59]Falcón, M., noviembre de 2007, Estudio sedimentológico e impacto ambiental acumulado en la subcuenca del Río Grande o Caucahua, estado Miranda. Caracas,

[60]Yrene M. Astor; Kent Fanning; LaurenciaGuzman; Xiaona Li; Laura Lorenzoni; Robert Masserini; Frank Muller-Karger; EricTappa; Ramón Varela. 2013. Proyecto Cariaco, Manual de métodos. Cuadernos Técnicos. Serie Ciencia y Tecnología.

[61]Skoog, Douglas A., West, Donald M, 2005, Fundamentos de química analítica.

[62]Jackson, M. (1976). Análisis químico de suelos. Edición Omega, S. A. España. 662p.

[63]Rodríguez, J., (2015). Trabajo Especial de Grado Estudio, geoquímico de metales pesados asociados a la pluma de sólidos suspendidos provenientes de la desembocadura de la cuenca del Río Tuy, Venezuela. Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 5-33; 47-85p

[64]Betancourt, D., 2017, Evaluación de la carga disuelta de C, N, S y P, aportados al Mar Caribe a través de la desembocadura de los ríos Tuy, Guapo, Unare, Neverí y Manzanares, ubicados al Noreste de Venezuela. Venezuela. Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 4-22;64-91p

[65]Mota, A., 2011, Química del ambiente parte 2, El Agua, Tema V La química de las aguas naturales, procesos de oxidación-reducción en aguas naturales, Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

[66]Mota, A., 2011, Química del ambiente parte 2, El Agua, Tema VI La química de las aguas naturales, Procesos acido-base en aguas naturales: el sistema CO₂/Carbonato, Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

[67]López, R., 2013, Trabajo Especial de Grado, Caracterización de Ácidos Húmicos y Fúlvicos Presentes en los Sedimentos de Fondo de la Cuenca del Río Tuy, Venezuela. Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

[68]Manahan, S., (2000), *Environmental chemistry* (7a. ed.). Florida: Lewis Publishers.

[69]Rodríguez, O., Rodríguez., 2002, Rev. Fac. Agron. v.19 n.4 Caracas.

[70]VanLoon, G., Duffy, S., 2000, *Environmental chemistry: a global perspective*. Londres: Oxford University.

[71]Killops, S., Killops, V., 2005, *Introduction to organic geochemistry* (2a. ed.). Londres: Blackwell Publishing.

[72]Martínez, M., Martínez, G., 2011, Organic carbon, phosphorus and nitrogen in surface sediments of the marine-coastal region north and south of the Paria Peninsula, Venezuela. *Environ Earth Sci.*

[73]Cox, P., 1997, *The Elements on Earth*. First edition. Oxford University Press. New York. 286 p.

[74]Hecky, R.E.; Campbell, P. y Hendzel, L.L. (1993). The stoichiometry of carbon, nitrogen and phosphorus in particulate matter of lakes and oceans. *Limnol. Oceanogr.* 38; 709-724.

[75]Navarro, J. A., 2011. Estudio geoquímico de metales pesados en los sólidos suspendidos de la cuenca del río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 95p.

[76]Arrieche, I.E., 1980. Influencia del río Tuy sobre el mar Caribe. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 61p.

[77]Watanabe, F.S., Olsen, S.R, 1965, Test of an Ascorbic Acid Method for Determining Phosphorus in Water and NaHCO₃ Extracts from Soil, recuperado de, doi:10.2136/sssaj1965.03615995002900060025x

[77]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.

[78]Hernández, N., (2011). Estudio geoquímico de los sólidos disueltos de la cuenca del río Tuy, (tesis de pregrado). Universidad Central de Venezuela, Venezuela.

11.APÉNDICE

APÉNDICE A. Masas en gramos utilizadas para los análisis correspondientes.

MASA EN GRAMOS DE MUESTRA USADAS PARA CADA ANÁLISIS		
PUNTO MUESTREO	CARBONO($\pm 0,0001$) g	NITRÓGENO Y FÓSFORO($\pm 0,0001$) g
P4	0,1750	0,4005
P3	0,1775	0,4009
P2	0,1769	0,4004
P21	0,176	0,4004
P22	0,1754	0,4006
P1	0,1730	0,4001

APÉNDICE B. Concentraciones, promedio, desviación estándar y coeficiente de varianza obtenidas para CT, NT y PT para los análisis correspondientes.

CONCENTRACIONES OBTENIDAS PARA CT, NT Y PT			
Punto de muestreo	CT%p/p ± 0,03	NT% p/p ± 0,09	PTppm ± 7
P4	1,33	0,31	136
P3	1,30	0,66	114
P23	1,44	0,93	150
P22	1,50	1,01	140
P21	1,49	1,10	136
P1	1,55	1,54	145
Promedio	1,48	1,01	142
Desv. Estándar	0,03	0,09	7
CV	2,12	8,67	5

APÉNDICE C. Relación CT/NT para las muestras analizadas con su coeficiente de varianza, promedio y desviación estándar.

RELACIÓN CARBONO NITRÓGENO		
Punto muestreo		C/N ± 0,3
P4	Final de la Pluma	4,3
P3	Zona de Mezcla	2,0
P23	Interface Río Tuy	1,6
P22	Interface Río Tuy	1,5
P21	Interface Río Tuy	1,3
P1	Puente Agua Clara	1,0

PROMEDIO		1,5
SV		0,1
CV		7,2

APÉNDICE D. Relación PT/NT para las muestras analizadas con su coeficiente de variancia, promedio y desviación estándar.

RELACIÓN CARBONO FOSFORO		
Punto muestreo		C/P ± 7
P4	Final de la Pluma	98
P3	Zona de Mezcla	114
P23	Interface Río Tuy	96
P22	Interface Río Tuy	107
P21	Interface Río Tuy	109
P1	Puente Agua Clara	107
PROMEDIO		104
SV		7
CV		7

Apéndice E. Análisis de exactitud para %CT en las muestras obtenidas para los sedimentos de fondo del Río Tuy.

PATRÓN	%CT TEÓRICO	%CT OBTENIDO
Patrón certificado 1	0,33	0,27
Patrón certificado 2	0,63	0,59
Patrón certificado 3	1,26	1,33
Patrón certificado 4	2,77	2,83
Patrón certificado 5	8,92	8,90

Apéndice F. Análisis de exactitud para %NT en las muestras obtenidas para los sedimentos de fondo del río Tuy.

PATRÓN	%NT TEÓRICO	%NT OBTENIDO
NH ₄ Cl	26,19	27,48
NH ₄ Cl	26,19	27,26
NH ₄ Cl	26,19	27,03

Apéndice G. Concentración de los patrones de fósforo y las absorbancias obtenidas.

CONCENTRACIÓN (ppm)	ABSORBANCIA
0,1	0,08
0,2	0,16
0,3	0,22
0,4	0,30
0,5	0,41
0,8	0,62
1	0,74
0	0

Apéndice G.1. Curva de Curva absorbancia Vs concentración, calibración utilizada para calcular la concentración de fósforo en las muestras obtenidas para los sedimentos de fondo del río Tuy.

