

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Instituto de Ciencias de la Tierra
Departamento de Geoquímica



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.

Trabajo Especial de Grado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela, para optar
por el título de Licenciada en Geoquímica por la
Br. Dailyn A. Betancourt D.

Caracas, Septiembre de 2017

ACTA

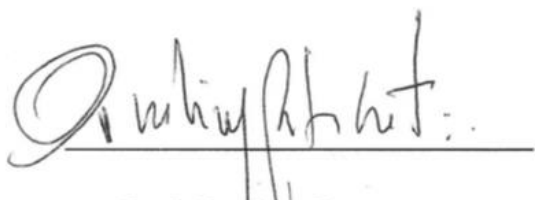
Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador de Trabajo Especial de Grado titulado: "Evaluación de la carga disuelta de C, N, S y P, aportados al Mar Caribe a través de la desembocadura de los ríos Tuy, Guapo, Unare, Neverí y Manzanares, ubicados al Noreste de Venezuela", presentado por la Br. Dailyn Andreina Betancourt Delgado, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Geoquímica.



Prof. Williams Meléndez
(Tutor Académico)



Prof. Carlos Barrios
(Tutor Académico)



Prof. Paulino Betancourt
(Jurado)



Prof. Ramón Montero
(Jurado)

*Con todo, yo me alegrar en Jehová,
Y me gozaré en el Dios de mi salvación.*

*Jehová el Señor es mi fortaleza,
El cual hace mis pies como de ciervas,
Y en mis alturas me hace andar.*

Habacuc 3:18-19



AGRADECIMIENTOS

- A Dios por darme la fortaleza y la guía durante mis años en la Universidad; una experiencia indescriptible de amor y dolor, alegrías y tristezas, sonrisas y lágrimas y sobre todo de sueños y esperanzas.
- A mi madre y abuela por su gran apoyo, amor y sustento, quienes en todo momento me motivaron a seguir a adelante y a no desistir, impulsando mis metas por encima de todo, luchando hasta llegar al final de esta etapa, para dar inicio a las futuras.
- A la UCV, Facultad de Ciencias y el Instituto de Ciencias de la Tierra por ser mi segunda casa, no podría estar más orgullosa de haber estudiado aquí.
- A mis tutores Williams y Carlos, excelentes personas, profesores y tutores, si volviera al pasado una y otra vez, siempre les pediría que fue fueran mis tutores, no sé qué hubiera hecho sin sus consejos durante toda la carrera, de corazón ¡los quiero!
- A la profesora Ma Chaveli, por su paciencia y compromiso, por siempre estar disponible a responder mis infinitas preguntas a pesar de ser cosas obvias que yo no comprendía. Gracias por ayudarme a entenderlas.
- A mis profesores del ICT por su pasión al enseñar y demostrarnos que la Geoquímica produce felicidad.
- Al profesor Paulino por el apoyo en la realización de los análisis de laboratorio de este proyecto.
- A José por brindarme su ayuda en los análisis de laboratorio sin esperar nada a cambio, por su buena voluntad.
- A Fernando por ayudarme con todo lo que necesité de los diferentes laboratorios y brindarme su apoyo en todo momento y al resto del personal del Instituto por su colaboración.





- A Karelys y Astolfo por su ayuda durante la campaña de muestreo de este trabajo y a Kevin por su participación durante la etapa de laboratorio.
- A mis amigos “Los Q’ Talfi” como se hacen llamar, por su amistad y por formar parte de los mejores recuerdos de la carrera, los cuales con sus locuras e inventos lograron bajar los niveles de stress en momentos de exámenes finales.
- A mis amigas del alma “Las Valkirias” uno de tantos nombres que le han puesto al trio de amigas, por sus locuras y peleas que ayudaron a fortalecer nuestra amistad, y por siempre trabajar juntas para conseguir nuestras metas. Las espero bajo las nubes, las adoro.





RESUMEN

Se determinó la carga total disuelta de C, N, S y P que están siendo aportadas al Mar Caribe a través las aguas de los ríos Manzanares, Neverí, Unare, Guapo y Tuy. Para ello, se desarrollaron dos campañas de muestreo durante la época de lluvia para recolectar muestras en los ríos mencionados, donde se realizaron diversos análisis para conocer las condiciones fisicoquímicas de las aguas y las concentraciones de los elementos en estudio. Para los parámetros fisicoquímicos, se encontraron valores de pH que están entre 7,27-8,26 y conductividad de 277- 4910 $\mu\text{S}/\text{cm}$, cuyos valores más altos están asociados al río Unare. Con respecto a la alcalinidad, los valores encontrados varían de 56 – 148 mg/L, dónde los más altos corresponden al río Neverí y Tuy. Las técnicas aplicadas en la determinación de la concentración de los elementos C, N, S y P fueron Cromatografía de Intercambio Iónico, Espectrometría Óptica de Emisión con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES) y el método de Murphy-Raley. Las concentraciones más altas de los elementos nutrientes N y P están asociadas al río Tuy dónde Nitrógeno Total Disuelto (NTD) es 3,60 mg/L y Fósforo Total Disuelto (PTD) es 184 $\mu\text{g}/\text{L}$, mientras que las concentraciones más altas de C y S se atribuyen al río Neverí, Carbono Inorgánico Disuelto (CID) 18 mg/L y Azufre Total Disuelto (STD) 58,45 mg/L.

Por su parte la carga másica de aporte al Mar Caribe lo realizó el río Tuy CID (28536), NTD (6036), STD (32634), PTD (308) T/año, respectivamente, seguido del río Neverí; ambos poseen una alta influencia antrópica por el aporte de aguas residuales, desechos domésticos, uso de fertilizantes, entre otros, y estas aguas están siendo vertidas a las costas venezolanas, las cuales en un futuro pueden desencadenar problemas ambientales, que podrían impedir el desarrollo de la fauna, e incrementar el deterioro de zonas reservorios para distintas especies migratorias de animales.

Palabras claves: carbono, nitrógeno, azufre, fósforo, carga másica, ríos al noreste de Venezuela.





ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS	3
GENERAL	3
ESPECÍFICOS	3
MARCO TEÓRICO	4
SÓLIDOS DISUELTOS.....	4
FACTORES QUE CONTROLAN LA COMPOSICIÓN DEL AGUA	5
ORIGEN NATURAL Y ANTRÓPICO DE LOS ELEMENTOS C, N, S Y P DISUELTOS EN LAS AGUAS.....	10
1. <i>Carbono</i>	10
2. <i>Nitrógeno</i>	12
3. <i>Azufre</i>	15
4. <i>Fósforo</i>	17
VARIABLES FISICOQUÍMICAS DEL MEDIO ACUÁTICO	20
ZONA DE ESTUDIO	21
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
ETAPA 0: PRE-CAMPO	30
ETAPA I: CAMPO.....	30
ETAPA II: LABORATORIO	38
<i>Determinación de aniones en soluciones acuosas</i>	39
<i>Determinación de Azufre Total Disuelto (STD) y Fósforo Total Disuelto (PTD)</i>	40
<i>Determinación de Nitrógeno Total Disuelto (NTD)</i>	41
<i>Alcalinidad HCO_3^- (Standard Methods 2320)</i>	41
<i>Análisis de Fósforo Total Disuelto (PTD)</i>	42
ETAPA III: TRATAMIENTO ESTADÍSTICO	45
PRESENTACION Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	46
<i>Temperatura</i>	47
<i>pH</i>	47
<i>Conductividad</i>	48
<i>Alcalinidad</i>	50
<i>Carbono</i>	53





Nitrógeno	56
Fósforo.....	65
Carga másica de C-N-S-P aportada al Mar Caribe	68
CONCLUSIONES.....	75
RECOMENDACIONES	78
APÉNDICE 1	79
APÉNDICE 2	79
APÉNDICE 3	82
BIBLIOGRAFÍA.....	84

Índice de Tablas

TABLA 1: CONCENTRACIÓN DEL NITRÓGENO EN AGUA POTABLE Y DE RIEGO.....	14
TABLA 2: CARACTERÍSTICAS DE LOS RÍOS EN ESTUDIO FUENTE: INAMEH, ANDARA (1993), LLANOS (2003), CONDE F. ET AL. (2006), RODRÍGUEZ (2006), VELÁSQUEZ (2011), BOADA (2013).	28
TABLA 3: COORDENADAS DE LOS PUNTOS DE MUESTREO.	38
TABLA 4: LÍMITES DE DETECCIÓN DE LOS MÉTODOS UTILIZADOS PARA LOS ANÁLISIS ELEMENTOS	40
TABLA 5: PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS (PH, CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA, TEMPERATURA Y ALCALINIDAD).....	46
TABLA 6: CONCENTRACIÓN DE CARBONO INORGÁNICO DISUELTO (CID).....	54
TABLA 7: CONCENTRACIÓN DE NITRÓGENO TOTAL DISUELTO (NTD), INORGÁNICO (NID) Y ORGÁNICO (NOD)	57
TABLA 8: CONCENTRACIÓN DE AZUFRE TOTAL (STD), INORGÁNICO (SID) Y ORGÁNICO (SOD).....	62
TABLA 9: CONCENTRACIÓN DE FÓSFORO TOTAL DISUELTO (PTD), INORGÁNICO (PID) Y ORGÁNICO (POD)	65
TABLA 10: CARGA MÁSCA DE C-N-S-P APORTADA AL MAR CARIBE	69
TABLA 11: TENDENCIA DE LOS ELEMENTOS N-P EN LOS RÍOS ESTUDIADOS.....	72





TABLA 12: CONCENTRACIÓN DE ALGUNOS ELEMENTOS MAYORITARIOS.	79
TABLA 13: PATRONES ESTÁNDAR PARA CROMATOGRAFÍA IÓNICA, PARÁMETROS DE CALIDAD.	79
TABLA 14: PATRONES ESTÁNDAR PARA ESPECTROMETRÍA ÓPTICA DE EMISIÓN CON PLASMA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-OES), PARÁMETROS DE CALIDAD.	80
TABLA 15: PATRONES ESTÁNDAR PARA MÉTODO DE MURPHY-RALEY, PARÁMETROS DE CALIDAD.	80

Índice de Figuras

FIGURA 1: COMPUESTOS QUE CONTIENEN FÓSFORO EN LOS SISTEMAS ACUÁTICOS. SPIVAKOV (1999), MODIFICADO POR TORRES (2012).	18
FIGURA 2: DIAGRAMA DE FLUJO DE LAS ETAPAS METODOLÓGICAS.	29
FIGURA 3: MAPA DESEMBOCADURA DEL RÍO MANZANARES.	32
FIGURA 4: MAPA DESEMBOCADURA DEL RÍO NEVERÍ.	33
FIGURA 5: MAPA DESEMBOCADURA DEL RÍO UNARE.	34
FIGURA 6: MAPA DEL RÍO GUAPO.	35
FIGURA 7: MAPA DEL RÍO TUY 1 PUNTO 1.	36
FIGURA 7.1: MAPA DEL RÍO TUY 2 PUNTO 2.	37
FIGURA 8: DIAGRAMA TÉCNICAS ANALÍTICAS APLICADAS.	39
FIGURA 9: DIAGRAMA DE FLUJO LA MEDIDA DE ALCALINIDAD.	42
FIGURA 10: DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA MEDIDA DE FÓSFORO TOTAL DISUELTO COMO PO ₄ ³⁻	44
FIGURA 11: CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.	48
FIGURA 12: STD VS CONDUCTIVIDAD (CONCENTRACIÓN DE STD EN APÉNDICE 1).	49
FIGURA 13: ALCALINIDAD.	52
FIGURA 14: DISTRIBUCIÓN DE CARBONO INORGÁNICO DISUELTO (CID) Y CARBONO DE REFERENCIA (CR).	55





FIGURA 15: DISTRIBUCIÓN DE NITRÓGENO TOTAL DISUELTO (NTD) COMO NITRÓGENO INORGÁNICO DISUELTO (NID), NITRÓGENO ORGÁNICO DISUELTO (NOD) VS NITRÓGENO DE REFERENCIA (NR)	58
FIGURA 16: DISTRIBUCIÓN DE AZUFRE TOTAL DISUELTO (STD) COMO AZUFRE INORGÁNICO DISUELTO (SID), AZUFRE ORGÁNICO DISUELTO (SOD) Y AZUFRE DE REFERENCIA (SR)	63
FIGURA 17: DISTRIBUCIÓN DE FÓSFORO TOTAL DISUELTO (PTD) COMO FÓSFORO INORGÁNICO DISUELTO (PID), FÓSFORO ORGÁNICO DISUELTO (POD), FÓSFORO DE REFERENCIA (PR)	66
FIGURA 18: APOORTE DE PAR C-S AL MAR CARIBE	70
FIGURA 19: APOORTE DE PAR N-P AL MAR CARIBE	71
FIGURA 20: CURVA DE CALIBRACIÓN DE FÓSFORO (P)	81





INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural muy valioso a nivel mundial, a pesar de que la mayor parte del planeta está formado por agua, solo un porcentaje pequeño (3%) es de carácter dulce, siendo esta la que es utilizada por el hombre en sus diferentes actividades domésticas, industriales y agropecuarias. De igual forma, contribuye a la evolución de los ecosistemas mediante los diferentes procesos químicos, físicos y biológicos que en ella se desarrollan. Los continentes poseen una parte de ese 3% del agua dulce del planeta disponible en superficie, localizada en sistemas de drenajes que cubren amplias áreas, así como también se encuentra distribuidas en sistemas subterráneos formando acuíferos.

Las aguas de los ríos transportan una carga constituida principalmente por sólidos disueltos, material en suspensión y gran cantidad de sedimentos. Estos materiales de composición tanto orgánico como inorgánico, tienen un origen asociado principalmente a la interacción de las aguas con la litología circundante además de la productividad primaria de las plantas, las cuales contribuyen con una considerable carga orgánica en forma de partículas y disuelta. Esta última reviste un especial interés ya que está constituida por elementos esenciales para el desarrollo y síntesis de muchas moléculas, que participan a su vez en una variedad de procesos bioquímicos de producción de aminoácidos, proteínas, carbohidratos, entre otro, los cuales son parte fundamental del desarrollo de los ecosistemas lagunares. En términos de elementos químicos, la composición de la materia orgánica está definida por una combinación de C, N, S y P, la carga total de estos elementos aportada por los ríos a los sistemas costeros, promueven la productividad primaria del medio acuático, manteniendo así un equilibrio ecológico entre las diversas especies de flora y fauna que allí cohabitan.

Es por ello que diversas organizaciones como la Organización Mundial de la Salud (OMS), o la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), mediante diferentes investigaciones en los últimos años, han establecido valores de





2

concentración de C, N, S y P ideales tanto en agua de consumo, como las aguas naturales y de riego. Sin embargo, el crecimiento poblacional e industrial en las últimas décadas ha generado un fuerte impacto antrópico en los sistemas naturales, lo que ha conducido a aumentar los niveles de concentración de estos elementos en los sistemas acuáticos, afectando la estabilidad del ecosistema y la disminución de la biodiversidad en los sistema costeros.

La zona costera venezolana posee una colección de reservas naturales que van desde arrecifes coralinos, parques nacionales, lagunas y zonas de humedales con una gran biodiversidad en fauna y flora, así como también sirven de reservorios de aves migratorias los cuales dependen que se mantenga el equilibrio en el medio acuático. Las aguas que se incorporan a estas zonas, podrían perturbar la estabilidad del medio ambiente, en función de la composición que estas posean. Diversas investigaciones realizadas en los ríos Manzanares, Neverí, Unare y Tuy, han determinado que estos se encuentran bajo influencia antrópica, hasta el punto de catalogar algunos de estos ríos como contaminados por fuentes puntuales y no puntuales tales como aguas residuales de origen urbano e industrial y el uso de fertilizantes en los cultivos, conduciendo a una eutrofización secundaria en los ríos o en las aguas retenidas en las desembocaduras, así como la aparición de densas poblaciones de una macrófita invasora acuática en algunos sistemas costeros.

Por tanto la determinación del contenido de C, N, S y P en las aguas de los ríos que drenan al Mar Caribe, lleva a plantearse interrogantes en cuanto a la carga total aportada por los ríos Manzanares, Neverí, Unare, Guapo y Tuy, asociados al material orgánico e inorgánico presente, que son de igual importancia en los procesos bioquímicos que ocurren en estos sistemas y que eventualmente pudieran ser incorporados a las lagunas costeras, causando los desequilibrios ecológicos ya mencionados.





OBJETIVOS

General

Evaluar la carga 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.

Específicos

1. Determinar las condiciones fisicoquímicas del sistema en la desembocadura de los principales ríos al Noreste de Venezuela, a través de los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad eléctrica y temperatura.
2. Determinar la concentración de los elementos C, N, S y P en sus fracciones orgánicas e inorgánicas, en la desembocadura de los ríos en estudio.
3. Cuantificar la masa de nutrientes C, N, S y P aportados al mar por medio de los sistemas fluviales estudiados.





MARCO TEÓRICO

Los ríos transportan los sedimentos dentro de un área denominada cuenca de drenaje, estableciendo redes que aseguran la cobertura total de la misma. La trama fluvial y los canales que la integran forman un sistema altamente organizado, permitiendo el desarrollo de diferentes procesos, lo que se constituye finalmente un sistema fluvial (Elliott, 2010).

La acción de estas aguas como agente eficiente de transporte dentro de una cuenca, se caracteriza por contener una carga, la cual es la cantidad de material que transporta la corriente en un momento determinado, así como una capacidad, la cual se define como la carga máxima que se puede transportar en las aguas, y una competencia que es la posibilidad que tiene una corriente para transportar clastos de un tamaño determinado a lo largo del sistema (Dávila, 2011); (Oyarzún, 2009).

Por acción de los agentes de meteorización y erosión, la carga o el material que transporta el río viene representado por los sedimentos de fondo (SF), los sólidos suspendidos (SS), y los sólidos disueltos (SD). Manahan (2007) definió a los sedimentos de fondo, como el material arrastrado en el fondo del cauce, mientras que el material sedimentario sólido llevado en suspensión lo denominó sólidos suspendidos. Con respecto a los sólidos disueltos, los cuales representan el interés de este trabajo, serán definidos en la siguiente sección, junto con algunas características importantes.

Sólidos disueltos

Han sido definidos, como la fracción total de sólidos presentes en el agua que incluyen el materia coloidal, compuestos orgánicos solubles y compuestos inorgánicos solubles, los cuales permanecen después de filtrar y evaporar a sequedad una muestra bajo condiciones específicas, De Zuane (1996). A lo largo de los años diversos autores han establecido como concepto operacional de los sólidos disueltos a todos aquellos





5

sólidos que atraviesan un filtro con un tamaño de poro de $0,45 \mu\text{m}$. Jiménez (2001), indica que la concentración de sólidos disueltos en el agua se debe a la presencia de minerales, gases, productos de descomposición, metales y compuestos químicos orgánicos que dan color, olor, sabor, y eventualmente toxicidad al agua que los contiene. Por otra parte se considera que el tamaño de estos sólidos disueltos es menor a $10^{-3} \mu\text{m}$, y para las partículas coloidales un tamaño entre 10^{-3} y $1 \mu\text{m}$.

La presencia de estos sólidos en el agua a niveles elevados, resulta en la no potabilidad del agua, resultando desagradable al consumo y con malos olores para los consumidores, es por ello que se han establecido normativas para regular la concentración de los mismos en las aguas usadas en diferentes actividades. Según las Normas sanitarias de calidad del agua potable de Venezuela (1998), el valor de sólidos disueltos en agua; deseable 600 mg/L , máximo aceptable 1000 mg/L . Dentro de los sistemas fluviales existen determinados factores que regulan la composición de estas aguas, donde a su vez el balance entre estos factores y el agua contribuyen a mantener en buen funcionamiento a los ecosistemas acuáticos

Factores que controlan la composición del agua

Gibbs (1970) afirma que los principales factores o procesos que controlan la composición de las aguas a nivel mundial son la precipitación atmosférica, la litología, la evaporación y cristianización. De igual forma define, como factores secundarios pero de menor relevancia el relieve y la vegetación.

Litológico: Roldán (2008) indica que la naturaleza geológica del terreno y el estado de los suelos superficiales es un importante factor a considerar, ya que estos son fuente del material que arrastran las corrientes. Por tanto, la naturaleza fisicoquímica de las aguas y la productividad biológica dentro de la cuenca son influenciadas por este factor. Henríquez (2011) indica que la litología presente en una cuenca, aporta la fracción





inorgánica de los sólidos, provenientes de la alteración de los minerales por el proceso de meteorización y erosión.

Climático: tanto la precipitación y la temperatura intervienen en la composición de las aguas. Un aumento en las precipitaciones acelera las reacciones de alteración de los minerales dentro de las rocas, aumentando a su vez las aguas de escorrentías e incorporando estos elementos a los ríos. También la temperatura juega un papel importante en las reacciones químicas y biológicas dentro del sistema (Hernández, 2011) ya que tiene la capacidad de regularlas, así como también incrementar la velocidad de las mismas, lo que produce una mayor meteorización del sustrato, incorporando más elementos al sistema acuático.

Morfológicos: Dependiendo del relieve y la topografía puede haber una mayor o menor velocidad del flujo del agua, lo que se traduce en la energía que el sistema necesita para movilizar dicha carga (Navarro, 2011). Por otro lado la velocidad que obtiene el flujo del agua en altas pendientes favorece a la oxigenación del sistema acuático, lo que conduce a una mayor difusión del oxígeno en el agua a través de la atmósfera, de manera inversa en las zonas planas o de pendiente nula la velocidad del flujo de agua disminuye, y la actividad de los microorganismos y la descomposición de la materia orgánica consume el oxígeno disponible en el agua.

Hidrológico: La acción en conjunto del clima y geología del terreno hace posible la evolución de este factor, donde toma lugar el caudal del río, siendo este la cantidad de agua que pasa a través de una sección transversal del canal por unidad de tiempo, es decir la cantidad de agua que lleva un río, puede dividirse en dos clases principales: los de caudal constante durante todo el año, los cuales se encuentran en zonas lluviosas de zonas templadas, en algunos altiplanos tropicales y en las grandes selvas ecuatoriales y aquellos en los que la cantidad de agua varía estacionalmente (por cambios de las precipitaciones durante el año).





Matemáticamente se representa como la velocidad del agua (m/s) multiplicado por el área de la sección (m²), lo que produce un volumen (m³/s).

$$Q = A * V \text{ Ec. 1}$$

Dónde: Q = Caudal o gasto (m³/s)

A = Área de la sección transversal (m²)

V = Velocidad media del agua en el punto (m/s)

Otra manera de realizar el cálculo del caudal es a través de un método volumétrico, el cual consiste en determinar la velocidad con que se llena de agua un recipiente con un volumen conocido y en un tiempo medido. Se divide luego, la capacidad del recipiente entre el tiempo que registró el llenado, Rojas (2006).

$$Q = C/T \text{ Ec. 2}$$

Dónde: C = Capacidad (Lts)

T = Tiempo (seg)

Q = Caudal (Lts/seg)

A partir de este factor, y tomando en cuenta la concentración de los elementos en el sistema, se puede estimar la masa de nutrientes que está siendo aportada a una zona específica. Ramírez (1982) realizó un estudio geoquímico en la cuenca del río Tuy, con el objetivo de determinar la composición química de las aguas de este río y sus afluentes, considerando algunos ríos que se suponían, por trabajos anteriores, como no contaminados, con el fin de utilizarlos como referencia para conocer el carácter natural de los cuerpos de aguas estudiados, así como también, presentar un estimado de la masa del material transportado al Mar Caribe a través del río, valiéndose





a su vez de las de las fluctuaciones del caudal por los periodos estacionales y su relación con la composición de las aguas. Esto le permitió establecer la relación del caudal entre dos puntos e inferir los elementos que han sido inyectados o removidos del sistema. Él encontró que ciertos afluentes del río estaban bajo la influencia antrópica, atribuyendo la presencia del ion NH_4^+ a fuentes domésticas, y el fósforo a fuentes agrícolas preferencialmente.

Por su parte Medina et al, (2013) determinó para el río Manzanares a través de cinco estaciones de muestreo a lo largo de la cuenca, un ciclo anual dependiente de las lluvias, donde el transporte de nutrientes (P y N) se vio influenciado por este, y a su vez por las contribuciones antropogénicas, por lo que concluye que al aumentar el caudal y la densidad poblacional, aumenta el transporte de nutrientes. De acuerdo a esto, a partir de este factor, y tomando en cuenta la concentración de los elementos en el sistemas se puede obtener la masa de nutrientes que está siendo aportada a una zona específica.

Biológico: La actividad de los microorganismos y la descomposición de la materia orgánica influyen en la composición de las aguas. Esto se hace de especial importancia en esta investigación, ya que es el origen de la carga total orgánica de los elementos en estudio. A su vez la cobertura vegetal disminuye el proceso de erosión de los suelos cercanos al río, por lo cual disminuye el aporte de material al mismo (Henríquez, 2011).

Antrópico: El crecimiento poblacional e industrial y las diferentes actividades que estos desempeñan, pueden causar un aumento del contenido de sales disueltas en un cuerpo de agua (Roldán, 2003). Esta variación de las condiciones naturales del río produce efectos físicos y químicos, que reducen la penetración de la luz y los cambios de la temperatura en estos sistemas. Granger et al. (2007) indica que los efectos químicos son producto de la liberación de contaminantes a los cuerpos de agua, como metales pesados, pesticidas, materiales orgánicos y nutrientes como C, N, S, P, todos ellos producen una afectación del ecosistema fluvial.





Evidencias de la influencia de este factor en Venezuela, se puede ver reflejado a través del estudio realizado por Márquez et al. (2002). Este autor encontró una evidente degradación de las condiciones ambientales del río Manzanares, que se refleja en los bajos niveles de oxígeno, y altos niveles de amonio ($14,5 \text{ mmol/L}$), siendo alarmantes, al compararlas con los valores establecidos por Maybek (1990) estos valores son causados por la introducción y descomposición de los residuos de origen antropogénico en la zona de estudio.

Por otro lado Andara (1993) estudió la composición química los ríos Mitare, El Tocuyo, Yaracuy, Unare Neverí y Manzanares, para distintas especies químicas en solución, tomando en consideración algunos de los factores mencionados anteriormente. Encontrando pocas fluctuaciones en las concentraciones de C, N, y P para estos ríos, excluyendo el río Yaracuy, el cual determinó que se encontraba contaminado por la influencia antrópica a la cual estaba sometido para la fecha.

Con respecto a los ríos restantes estableció que tenían cierta independencia de la litología de la cuenca, la hidrología y la geomorfología, además de no estar siendo afectados por la actividad antrópica, por lo cual estableció una línea base para los elementos P-PO_4 $18 \text{ } \mu\text{L}$, PTD $23 \text{ } \mu\text{L}$, y N-NH_4 $32 \text{ } \mu\text{L}$. Si bien utilizar esta línea base en la actualidad para cálculos como la carga másica de los elementos no es lo recomendando, ya que en las diferentes cuencas de los ríos se han desarrollado diferentes actividades humanas que impactan los sistemas hídricos y por ende la composición de las aguas, estos valores servirán a modo de comparación de la evolución o cambios ocurridos en la composición de estas aguas en los últimos 20 años.



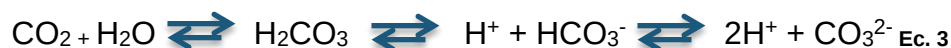


Origen natural y antrópico de los elementos C, N, S y P disueltos en las aguas

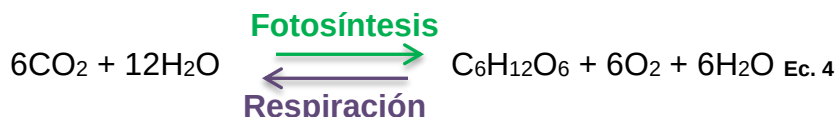
1. Carbono

Inorgánico

El agua de lluvia coloca el CO_2 presente en la atmósfera en los cuerpos de agua naturales, en donde juega dos papeles fundamentales. Uno relacionado con la acción buffer en el agua, lo que permite que no se presenten cambios bruscos de pH, esto basado en el hecho de que la producción y consumo de CO_2 al ritmo de la fotosíntesis y la respiración, produce reacciones que equilibran el sistema acuático, incluyendo también la disociación de los iones carbonatos y bicarbonatos, como se observan en las siguientes reacciones (Roldán, 2008):



El otro papel que juega el CO_2 es el de constituyente principal como materia prima para la fotosíntesis.



Este proceso es de gran importancia ya que a través del mismo, la energía entra a los ecosistemas, donde las plantas toman el CO_2 de la atmósfera y el plancton del agua en forma de bicarbonato (HCO_3^-).

Orgánico

El Carbono Orgánico es uno de los constituyentes principales de todos los seres vivos (Sapiña, 2006), con un porcentaje de 18,5% en el cuerpo humano (Audesirk, 1999). Es encontrando en los carbohidratos, aminoácidos, ácidos grasos y compuestos fenólicos. Molina (2002), señala que en el agua se puede encontrar como una mezcla





de varias sustancias, las biológicamente activas tienen bajo peso molecular y son menos abundantes que las de alto peso molecular, estas últimas representadas por las sustancias húmicas, las cuales a su vez se forman como producto de la descomposición de la materia orgánica. Drever (1988) indica que cerca de la mitad del Carbono Orgánico Disuelto (COD), son ácidos fúlvicos.

Características del Carbono en el agua (Molina, 2002).

- Absorbe la radiación solar en las longitudes de onda corta UV, dañinas para los organismos presentes en la columna de agua.
- El COD juega un rol importante en el transporte de nutrientes a través de los ecosistemas, especialmente los metales traza a los cuales le incrementa su solubilidad y movilización.
- Es una fuente principal de alimento en la cadena alimenticia acuática.
- Es una parte importante de la química ácido base y de los procesos bioquímicos de muchos sistemas acuáticos de agua dulce.

Algunas fuentes antrópicas del Carbono son, el uso de combustibles fósiles y el carbón en las diferentes industrias, detergentes, pesticidas y herbicidas, fertilizantes, u otros compuestos orgánicos sintéticos, que a través de los desechos de aguas residuales o escorrentías superficiales, llegan a los ríos siendo un aporte extra de Carbono al sistema aumentando así su concentración.

Drever (1997) indica valores de COD en las aguas naturales, entre 2 a 15 mg/L, mientras que Chen (2015) realizó un estudio mediante una data global que abarca los





lagos de la mayoría de los continentes, asociados a las características morfológicas y condiciones climáticas similares, y estimó la concentración media en 5.578 mg/L / 984.0Tg para COT. Estos valores base, de aporte de CT a los lagos, provenientes en su mayoría de las aguas de los ríos, servirá de guía para este estudio.

2. Nitrógeno

Inorgánico

La concentración del N en la corteza es muy baja, es por ello que uno de los mecanismos para disponer de él, es a través de la atmosfera la cual posee un 78,1% en volumen, su importancia es las aguas se debe a que es el componente fundamental de las proteínas, la cual representa la base estructural de los seres vivos. De todas las especies que pueden encontrarse solubles en el agua, el ión amonio y el nitrato son las más importantes para los organismos.

El N_2 es oxidado en la atmósfera por descargas eléctricas, formándose óxidos de nitrógeno que reaccionan con el agua generando HNO_3 , este se incorpora al sistema acuático a través de las precipitaciones, colocando así una especie de N asimilable por los organismos (fijación abiótica) (Sapiña, 2006). Algunos de los mecanismos que involucran la transformación del nitrógeno son: (1) amonificación, donde los compuestos orgánicos nitrogenados son descompuestos a moléculas más sencillas, pasando a amonio u amoniaco. (2) Este pasa por procesos de nitrificación, donde es oxidado formándose la especie de NO_2^- y (3) el cual a su vez es oxidado a NO_3^- , las especies formadas son solubles en agua, por lo cual son fácilmente incorporadas a los ríos, contribuyendo a que la cadena trófica se beneficie de ellas (Fassbender, 1969).





Reacciones químicas involucradas en el proceso

(1) Materia Orgánica $R-NH_2 \longrightarrow NH_3$ Ec. 5 (pH neutro/alcalino) / NH_4^+ (pH neutro/ácido)

(2) $NH_3 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow NO_2^- + H_2O$ Ec. 6 ($\Delta G = -275$ KJ)

(3) $NO_2^- + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow NO_3^-$ Ec. 7 ($\Delta G = -74,1$ Kcal)

Orgánico

Como se pudo observar en la ecuación 5, la descomposición de la materia orgánica genera compuestos inorgánicos nitrogenados, no obstante se puede encontrar disuelto en el agua compuesto como ácidos aminados, (urea devuelto al sistema a través de las excreciones de los animales), hidroxilamina, amidas, derivados de la piridina, péptidos, purinas. El aporte antrópico de especies de nitrógeno al sistema ha alterado el ciclo global del mismo, aumentando su disponibilidad en el medio, a través de industrias de combustibles y residuos, el uso de fertilizantes, estiércol y abono como nitrogenados sólidos y líquidos, además de sistemas sépticos que por medio de la escorrentía son arrastrados a los cursos de agua.

Bustamante (2015) resalta que el uso de la tierra y la urbanización alteran el ciclo de nitrógeno con consecuencias a las aguas de los ríos, y por lo tanto a las zonas costeras y la salud humana. De igual forma indica que, como la materia orgánica tiene influencia en la dinámica del N, estas cuencas tienen una cierta capacidad de amortiguación, lo que les permite eliminar una fracción importante de N, en procesos como la desnitrificación, antes de su llegada final al mar o los océanos.

Camargo y Alonzo (2007) indican que la presencia en exceso de las especies de nitrógeno en el medio acuático, puede traer consecuencias al ambiente como acidificación de ríos y lagos con baja o reducida alcalinidad. Por otra parte puede





generar cierta toxicidad por parte de los compuestos nitrogenados sobre los animales acuáticos, o desarrollar un proceso de eutrofización de las aguas, lo que conlleva no solo a daños en el ecosistemas sino que también genera riesgos en la salud humana tales como el bloqueo de la capacidad de transportar y liberar oxígeno de la hemoglobina (metahemoglobinemia), también conocido con el síndrome del bebe azul. De igual forma puede desarrollar procesos cancerígenos en el tracto digestivo por la formación de nitrosaminas, entre otras enfermedades.

A causa de esto, diversos organismos internacionales han establecido leyes que regulan la concentración de las diferentes especies de N en los diferentes usos del agua, con el fin de mantener la calidad de las mismas. Sin embargo en Venezuela solo se han establecido normativas como el Decreto 883, anteriormente indicado, el cual regula la calidad del agua potable (1995) y las Normas COVENIN, para el mantenimiento de la calidad de agua en el país. En la tabla 1 se presentan las especies del N, y sus respectivos valores.

Tabla 1: Concentración del nitrógeno en agua potable y de riego.

Elemento	Concentración (mg/L)		Referencia
	Agua Potable	Agua de Riego	
NO ₃ ⁻	10	50	Decreto 833
NO ₂ ⁻	≤ 10	0,01- 3	Decreto 833 Normas Venezolanas 1998
NH ₄ ⁺	—	0,2	Guías para la calidad del agua potable OMS
NH ₃	1,5	—	Guías para la calidad del agua potable OMS

Elaboración propia

≤ $\sum \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$





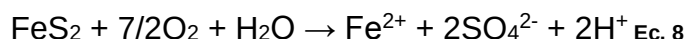
Por su parte, Chen (2015) indica que los valores de NT en los lagos a nivel mundial son de 0,526mg/L y 92,8Tg, los cuales servirán de soporte para este estudio.

3. Azufre

Inorgánico

La forma más común de encontrarlo en las aguas es como el ion sulfato, proveniente de los depósitos sedimentarios de evaporitas, emanaciones volcánicas y la actividad bacteriana que, por descomposición de la materia orgánica incorpora a la atmósfera gases como H_2S o SO_2 los cuales interaccionan con el agua, y son arrastrados por la lluvia, para finalmente ser incorporado a los ríos como H_2SO_4 . Por otro lado en las zonas anóxicas el azufre se presenta como ácido sulfhídrico H_2S , el cual de igual forma puede ser transformado por bacterias a través de reacciones de óxido-reducción.

Un ejemplo de esto se encuentra la oxidación de la pirita en las minas de sulfuro:



Orgánico

El azufre es un nutriente secundario esencial para todas las formas de vida, siendo un constituyente de las proteínas y permitiendo realizar diversas funciones en los organismos. Debido a su abundancia el azufre rara vez es un nutriente limitante del crecimiento en las plantas en el suelo y/o el agua. Ingraham (1998) establece que el azufre desempeña un papel importante en el metabolismo, debido a las diferentes vías utilizadas por las bacterias para metabolizar los componentes del azufre para generar el ATP (Adenosintrifosfato). Es por ello que a través de la materia orgánica, se puede incorporar a los ríos, el azufre en las estructuras de las moléculas orgánicas.





Por otro lado el azufre es introducido al medio acuático mediante fuentes antrópicas, tales como las industrias de vulcanizado de caucho, fungicidas, herbicidas y fertilizantes. Ese último en conjunto con el nitrógeno permite formar el sulfato de amonio el cual es un fertilizante de gran importancia para la agricultura.

Maybek (1990) establece un valor de 400 mg/L SO_4^{-2} en agua potable, de igual manera en Venezuela se toma el mismo valor para la calidad del agua, contemplado en el Decreto 833 de las normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos en Venezuela (Gaceta oficial 5028, 1995).

Una de las consecuencias por los altos niveles de azufre en las aguas es la acidificación, la cual genera una pérdida de la capacidad neutralizante de la misma, alterando el equilibrio de iones del agua y puede aumentar el contenido de aluminio y otros metales pesados. Según Baker et al. (1991) el dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno, son reconocidos como los contaminantes principales en los procesos de acidificación en los lagos y ríos, sin embargo no deja de lado las acción de los drenajes ácidos de mina y la descomposición de la materia orgánica que pueden crear un medio ácido en los ecosistemas.

Algunos efectos que puede causar la acidificación de los ríos y lagos por la acción del hombre son mencionados por Camargo y Alonzo (2007).

- Reducción de la fotosíntesis y la productividad en algas del plancton y el bentos.
- Bioacumulación y toxicidad del aluminio
- Alteración de la respiración y la regulación iónica en animales acuáticos.

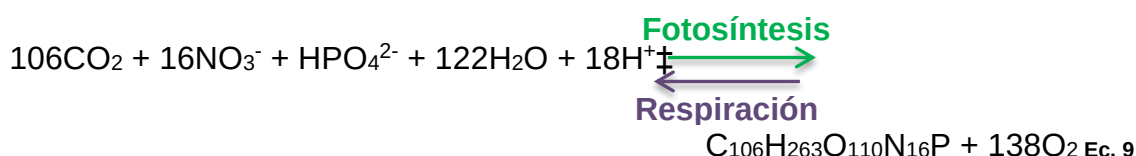




- Disminución de la diversidad de especies en las comunidades de animales acuáticos.

4. Fósforo

Para la mayoría de las aguas, el fósforo constituye un nutriente limitante que determina la productividad biológica dentro de las mismas. Esto se debe al papel del P en la unión del Carbono en la materia orgánica viva,



Esto simplemente significa que, si más fósforo se hace disponible a un río, lago u océano, se forma más biomasa (Spivakov, 1999).

Inorgánico

Las principales reservas de fósforo son las rocas fosfáticas. Los procesos de meteorización y erosión, además de la actividad de las bacterias, sobre las rocas hace disponible el fósforo inorgánico (ortofosfato, H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} , polifosfatos) pasando a solución e incorporándolo a la cadena trófica. De igual forma puede ser incorporado a las aguas a través de las precipitaciones atmosféricas (lluvia, aerosoles y polvo) y la resuspensión de los sedimentos (Torres, 2012).

Sin embargo Montiel (1995) indica que ciclo sedimentario del fósforo no es equilibrado, ya que la velocidad con que este es llevado al fondo de los océanos donde se sedimenta, y forma las rocas, que tardan millones de años en ser expuestas de nuevo a los agentes de meteorización, es más rápida que lo que se devuelve. El trabajo de retorno del fosfato se hace a través de las heces de animales (como el guano que puede acumularse en ciertos lugares), el cual permite equilibrar la pérdida de este.





De igual forma Torres (2012) indica que la relación de fósforo inorgánico soluble a otras formas de fósforo es de 1:20 y el %PT en forma de ortofosfatos es considerablemente bajo (<5%) en la mayoría de los cuerpos de aguas naturales.

Orgánico

Este es un elemento fundamental en los organismos vivos, ya que intervienen tanto en la síntesis bioquímica, como en la transferencia de energía (Curtis et al, 2008), y su baja concentración en la corteza lo convierte en un nutriente limitante para la productividad primaria. Torres (2012) indicó que la mayor parte del fósforo total está en la fase orgánica, la cual se encuentra distribuida en 70% dentro del material orgánico particulado y 30% como fósforo disuelto y fósforo orgánico coloidal, en la figura 1 se presentan algunos compuestos que contienen fósforo en los sistemas acuáticos. Por otro lado las plantas pueden tomar el fósforo inorgánico y transformarlo en su especie orgánica como componente de las células (Valverde, 2005).

Grupo	Representación estructural típica	Algunas especies importantes	Constantes de ionización ácida (25 °C)
Ortofosfato		H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , complejos HPO_4^{2-}	$pK_{a,1}=2,1$ $pK_{a,2}=7,2$ $pK_{a,3}=12,3$
Polifosfatos		$H_4P_2O_7$, $H_3P_2O_7^-$, $H_2P_2O_7^{2-}$, $HP_2O_7^{3-}$, $P_2O_7^{4-}$, Complejos $HP_2O_7^-$	$pK_{a,1}=1,52$ $pK_{a,2}=2,4$ $pK_{a,3}=6,6$ $pK_{a,4}=9,3$
		$H_3P_3O_{10}^{2-}$, $H_2P_3O_{10}^{3-}$, $HP_3O_{10}^{4-}$, $P_3O_{10}^{5-}$, Complejos $HP_3O_{10}^{4-}$	$pK_{a,3}=2,3$ $pK_{a,4}=6,5$ $pK_{a,5}=9,2$
		$H_6P_4O_{13}$	
		$H_4P_4O_{12}$	
Fosfatos orgánicos			
Bajos estados de oxidación del fósforo		H_3PO_2 (fosfinato); H_3PO_3 (fosfonato); $H_4P_2O_6$ (hipofosfonato); $H_4P_2O_7$ (difosfonato); $H_4P_2O_6$ (isohipofosfonato)	

Figura 1: Compuestos que contienen Fósforo en los sistemas acuáticos. Spivakov (1999), modificado por Torres (2012).





El aporte antrópico del fósforo al medio ambiente es a través de las fuentes puntuales y no puntuales como plantas de tratamientos, agua industrial, agua de uso agrícola y uso de detergentes. En el 2010 la agencia de protección ambiental (EPA) público los valores de fósforo que las aguas naturales deben tener de forma ideal, siendo estos 0,05 mg/L PO_4^{3-} . Chen (2015) por su parte estableció que los valores de PT en los lagos son 0,014 mg L y 2,5 Tg.

El aumento de la concentración de fósforo en las aguas provoca el crecimiento de organismos dependientes de este elemento, tal como son las algas. Estos organismos usan grandes cantidades de oxígeno e impiden la entrada de los rayos de sol al agua, disminuyendo la calidad del agua para el desarrollo de los organismos. El fenómeno se conoce como eutrofización el cual consiste en el enriquecimiento de las aguas superficiales con nutrientes para las plantas (Ongley, 1997), siendo una progresión gradual de una etapa o estado trófico a otra etapa, basada en cambios en el grado de nutrición o productividad. Puede producirse de forma natural a través de aportes atmosféricos, resuspensión de sedimentos, descomposición de organismos o a través de un aporte antrópico de altas concentraciones de nutrientes provenientes de vertidos de residuos industriales, desforestación, usos de fertilizantes en exceso, tanques sépticos entre otros (Ramalho, 1996).

El nitrógeno y el fósforo contribuyen al proceso de eutrofización, no obstante la clasificación del estado trófico se basa en el nutriente que representa una limitación, siendo en la mayoría de los casos el fósforo como sucede en la mayoría de los lagos de agua dulce, pero en muchos mares el factor limitante es el nitrógeno para la mayoría de las especies de plantas. En los últimos 20 o 30 años las concentraciones de nitrógeno y fósforo en muchos mares y lagos casi se han duplicado, la mayor parte les llega por los ríos.





La presencia de cada una de las especies químicas, de los elementos en estudio dentro del sistema acuático, van a estar gobernadas por las condiciones fisicoquímicas del agua, por lo que se hace importante conocer las condiciones del sistema en base a pH, Eh, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto y temperatura.

Variables fisicoquímicas del medio acuático

pH: Permite el desarrollo de determinados procesos químicos. Es un indicador de acidez de una sustancia, expresado como la medida de la actividad de iones hidronios en el medio acuoso (Skoog et al, 1997). Los valores de pH en aguas naturales varían entre 6 y 9, sin embargo estos pueden ser muy bajos en cauces lentos o con abundante materia orgánica en descomposición (Roldan, 1992).

Molina (2002) resalta que el pH influye en el equilibrio calcio-ácido carbónico, la disociación de iones amonio, y la solubilidad de iones metálicos. Los bajos valores de pH tienen fuertes incrementos en la solubilidad del hierro, cobre, zinc níquel, plomo y cadmio. Mientras que el vanadio y el mercurio tienden a ser más solubles en condiciones menos ácidas.

Conductividad eléctrica: Capacidad de una solución de conducir una corriente eléctrica en función de la concentración de iones en ella presente, Fuentes (2002). Los valores de conductividad menores de 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, significa aguas de bajo contenido iónico y desde 500 hasta 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para las aguas fuertemente mineralizadas (Roldán, 2008). La conductividad de los cuerpos de agua depende si es oligotrófico o eutrófico, de la profundidad, de la naturaleza geoquímica del terreno y si la temporada es de lluvia o de sequía (Molina, 2002), por lo cual el conocimiento de la misma permite dar indicios de posibles alteraciones al sistema, o contaminación.





Temperatura: Es un factor abiótico importante dentro de los límites letales para los organismos, ya que regula la velocidad de los procesos químicos, físicos y biológicos. Según Lampert y Sommer (2007) uno de los efectos más importantes de la temperatura es la disminución de la solubilidad de oxígeno a medida que aumenta la temperatura. Como resultado, el aumento de la temperatura también puede aumentar la demanda de oxígeno de los organismos biológicos, además, que los compuestos químicos tienden a ser más soluble en respuesta a temperaturas más altas.

Alcalinidad: Siendo esta una medida de la capacidad del agua para neutralizar los ácidos, en la cual contribuyen los iones bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e hidroxilos (OH^-) (Rigola, 1990), así como también algunas sales de ácidos débiles como boratos, silicatos, nitratos y fosfatos pueden también contribuir a la alcalinidad de estar también presentes (Fuentes, 2002).

Zona de Estudio

El Norte de Venezuela está dividido en regiones hidrográficas en función de sus características morfológicas, orográficas e hidrológicas, de las cuales una de ellas agrupa los ríos en estudios. A través de la plataforma SIGIA, Sistema de información para la gestión integral de las aguas, se obtuvieron los datos del clima y vegetación para las diversas regiones hidrográficas, en conjunto con el Instituto nacional de meteorología e hidrología (INAMEH), con el cual se obtuvieron los valores de los caudales de los ríos en estudio.

Marco Geológico Obtenido a partir de una recopilación de los siguientes autores: González de Juana (1980), Código Geológico de Venezolano, Andara (1993), Urbani (2002), Conde F *et al.* (2006)





Se puede dividir el Norte de Venezuela en el Sistema Montañoso del Caribe, el cual es un complejo de cadenas montañosas que se extiende desde la depresión de Barquisimeto hasta el extremo este de la Península de Paria y se encuentra dividido en los tramos central y oriental, separados por la depresión tectónica de la cuenca del río Unare y la fosa de Cariaco, y el Sistema Coriano o Formación Lara-Falcón-Yaracuy hacia la parte occidental, constituida por serranías y valles que comprenden un relieve de transición entre la Cordillera de los Andes y la Cordillera de la Costa. En conjunto forman parte de la cuenca del Mar Caribe, la cual recibe las aguas de diferentes ríos del Norte del país.

Con respecto al Sistema Montañoso se hará énfasis en el tramo oriental que se divide en las serranías de la Costa o Cordillera Araya-Paria al Norte y las serranías del interior al Sur.

Regiones Hidrográficas

Central

Dónde son ubicadas las cuencas de los ríos Tuy y Guapo

Clima: La mayor precipitación media (1100-1500 mm/año) se registra hacia la Colonia Tovar. En los valles de Guarenas, Charallave, Cúa y Yare, las lluvias descienden hasta aproximadamente 800 mm/año.

Vegetación: Está fuertemente intervenida por ser ésta la región más poblada del país. Sin embargo en algunas zonas se observan bosques ombrófilos submontanos, semi-decíduos estacionales y vegetación de subpáramo arbustivo costero.

Economía: Se desarrollan la agricultura (producción de cacao), la pesca (atún, carite), actividades industriales cuyas industrias son de metal mecánico, químicas, de alimento,





de bebidas alcohólicas y gaseosas, tejidos y calzado, y el turismo (Parques Nacionales y playas).

La cuenca del **río Tuy** se encuentra ubicada en la región Norcentral de Venezuela, atravesando los valles del Tuy alto y medio, y la llanura de barlovento. Nace en la vertiente sur de la Serranía del Litoral a unos 2429 m.s.n.m., cerca del Pico Codazzi, al norte de la Colonia Tovar, estado Aragua. Allí corre en dirección norte-sur; luego se desvía para tomar una dirección oeste-este hasta su desembocadura en Boca de Páparo, Estado Miranda (Hernández, 2011 y Henríquez, 2011). Está formado por 24 sub cuencas, donde tres de las principales (Guaire, Guarenas y Charallave) atraviesan centros urbanos como el área Metropolitana de caracas y el estado Miranda, además de 600 industrias a lo largo de la cuenca.

La litología de la zona consta de la Formación: Siquire (areniscas líticas con cemento calcáreo y limonitas bien estratificadas, intercaladas con lutitas laminadas y astillosas con restos de vegetales y peces, conglomerados, algunas calizas y margas), Tuy (intercalación monótona de gravas heterogéneas y conglomerados líticos mal consolidados, con matriz limo arcillosa abundante y a veces con cemento calcáreo, intercaladas con arcillas y lutitas y cantidades menores de margas y areniscas), Aramina (conglomerado basal con estratificación gruesa. Sobre este paquete hay una sección intercalada de areniscas, conglomerados y calizas impuras, a la que le siguen lutitas de color gris verdoso dominantes y areniscas), Cumaca (lutitas grises verdosas y negras, y arcillas lutíticas con un porcentaje pequeño de areniscas).

Además de las asociaciones Meta - sedimentarias Caracas (constituida por rocas de origen sedimentario, con dos unidades principales. Esquisto de Las Brisas: rocas de colores claros, con predominio de esquisto con una variable combinación de moscovita, clorita, cuarzo y albita, así como metarenisca y metaconglomerado. Esquisto de Las Mercedes: rocas de colores gris oscuro a negro, mayormente filita y esquisto grafitoso, pero con cantidades esenciales de cuarzo, moscovita, albita y calcita, minoritariamente





hay niveles de metarenisca) y la Asociación Meta – volcano – sedimentaria de Villa de Cura (Dividido en 4 formaciones: El caño: Metatobas laminadas, filitas tobáceas, conglomerados volcánicos, metalavas y sills hipobisales. El Chino: Metatobas no laminadas, metalavas basálticas, filitas grafitosas, esquistos y granofels clorítico-cuarzo-albíticos y metafnitas. El Carmen: Metalavas básicas interestratificadas con metatobas cristalinas. Santa Isabel: Granulítica cuarzo -albítica).

El **Río Guapo** se inicia en la fila de la Serranía Interior a unos 1000 m.s.n.m. de altitud; recibiendo, entre otros afluentes, el río Aragua. Sus vertientes son pronunciadas y están conformadas por materiales que se erosionan con facilidad. Presenta un régimen torrencial de lluvias y le suministra agua potable al embalse de El Guapo.

En gran parte de la serranía El Guapo-Bachiller aflora la formación Guárico (miembro río Aragua), cuya litología se describe como un conjunto de paquetes arenáceo-turbidíticos, con intervalos de alternancia rítmica de delgadas capas de areniscas y lutitas, y conglomerados con fragmentos volcánicos. Las areniscas son de color verdoso a gris verdoso, silíceas y algo micáceas, con estructura de carga; las lutitas son gris oscuro a negro y micáceas y los conglomerados están conformados por ftanita, cuarcitas, lavas andesíticas y granodioritas, entre otros.

Centro Oriental

Ubicada la cuenca del río Unare

Clima: El clima corresponde a tropical lluvioso de sabana, la precipitación es de 600 mm a 1000 mm al año

Vegetación: Constituida de sabanas arbustivas y/o matas, con relictos de bosques tropófilos bajos deciduos, intercalados con extensos sectores bajo actividad





agropecuaria hacia la cuenca baja del río Unare, matorrales tropófilos deciduos y semideciduos.

Economía: La actividad predominante es la agropecuaria, así como también existe el cultivo de cereales como arroz, maíz y sorgo. Por otro lado se desarrolla la pesca (50% de producción a través del camarón). No obstante la economía está dominada por el Petróleo hacia la zona Norte del Estado Guárico y la comparte con el Estado Anzoátegui, en la zona se encuentra ubicado el Complejo Petroquímico De Jose, el cual es uno de los más grandes de Latinoamérica.

La cuenca del **río Unare** es la que ocupa mayor extensión en la región, nace a 5 Km de Pariaguán, en la mesa de Guanipa a una altura de 400 m.s.n.m., y constituye el límite entre el estado Guárico y el estado Anzoátegui. Desemboca en el Mar Caribe, por terrenos arenosos, y su delta forma una albufera entre la laguna de Unare y Píritu, actualmente abastece de agua a muchas comunidades, caseríos y pueblos circunvecinos. Esta cuenca está constituida por 7 sub-cuencas, caracterizadas por una muy baja densidad poblacional que oscilan entre 3 y 30 personas/km².

La litología drenada por el río consta de las formaciones **Quiamare** (arcillas grises, verdosas, rojas y grises, pardas y grises, azules y grises, con algunas areniscas guijarrosas, lutitas carbonáceas y lignito), **Chaguaramas** (alternancia regular de arenas, lutitas y lignitos con arcillas y conglomerados de guijarros arcillosos), **La Piedras** (sedimentos finos mal consolidados, areniscas y limolitas mas o menos carbonosas, lutitas arcillosas, arcillas y lignitos de colores gris claro a gris verdoso ocasionados por el contenido de clorita), y **Freites** (arcillas verdes verdosas, con areniscas cerca del tope, y lutitas en la base).





Oriental

Dentro de esta región se encuentra la cuenca de los ríos Neverí y Manzanares

Clima: Las más altas precipitaciones (1200-2000 mm/año) se observan en las partes más elevadas del Golfo de Paria y hacia la desembocadura del Caño San Juan; Las lluvias tienden a disminuir hacia las costas del Golfo de Paria, con valores menores de 400 mm/año.

Vegetación: En el Golfo de Paria y la desembocadura del Caño San Juan predomina una vegetación de bosques ombrófilos submontanos semidecíduos; en las zonas más altas, se localizan bosques montanos siempre verdes y subpáramos arbustivos. En los estados Anzoátegui y Monagas, prevalecen las sabanas abiertas no inundables, ralas y sin elementos leñosos, intercaladas con bosques de galería.

Economía: En el Estado Anzoátegui el principal recursos es la extracción, refinado y procesamiento del petróleo, así como la pesca. Sin embargo el Estado Sucre es el principal productor pesquero del país, teniendo casi el 50% de la producción nacional y supe el 95% de la materia prima a la industria de productos pesqueros. La agricultura es muy diversa hacia el estado Sucre, con el desarrollo también de la cría de ganado bovino.

El **Río Neverí** está localizado en el Este de Venezuela, específicamente en los estados Anzoátegui y Sucre. Nace en el norte del cerro La Tristeza, en el macizo oriental de la serranía del Turimiquire, en el estado de Sucre, a 2.200 m de altitud. Surte de agua potable a todo el Noreste de Venezuela a través de la represa de Turimiquire. De igual forma se encuentra ubicado el centro urbano de Barcelona, en la cuenca baja cerca de la desembocadura.





La litología presente en la zona consta de la Formación Barranquin (Areniscas cuarcíticas, micáceas y caoliníticas, además de lutitas y calizas), El Cantil (Calizas fosilíferas macizas, areniscas y lutitas), Chimana (Lutitas con concreciones calcáreas, glauconíticas y ferruginosas, calizas y areniscas), El Grupo Guayuta (Lutitas, calizas y areniscas), San Antonio (Lutitas, calizas y areniscas), Vidoño (Lutitas oscuras fosilíferas, limolitas y areniscas glauconíticas), San Juan (Areniscas glauconíticas y calcáreas), Los Jabillos (Capas gruesas de arenisca cuarzosas), Areo (Lutitas grises oscuras con concreciones de ferrolitas, areniscas y calizas) y Caratas (Limolitas y areniscas marcadamente glauconíticas, dolomíticas o calcáreas, en general la unidad se hace más lutítica hacia el Norte y más arenosa hacia el Sur).

El río **Manzanares** es uno de los más importantes de Venezuela. Está ubicado en la región nororiental, en el Estado Sucre. Su vertiente está situada a 2.300 m.s.n.m., en el macizo del Turimiquire, y desemboca en la entrada del Golfo de Cariaco (Martínez, 2001). En la cuenca alta la actividad agrícola es intensa, en la cuenca media se encuentra un central azucarero y el centro rural Cumanacoa y en la cuenca baja hay presencia de una cantidad de industrias areneras, procesadores de alimentos fábricas de licores, casas rurales y la capital del Estado Cumana.

La litología presente en la zona consta de la Formación Cumaná (Gravas con cantos de areniscas, arenas, arcillas, y margas intercaladas con capas de coquina), Vidoño, El Grupo Guayuta, El Cantil y Barranquin.

La tabla 2, comprende una recopilación de las características de los ríos estudiados en cuanto al área, longitud, caudal y su desembocadura.





de los ríos Tuy, Guapo, Unare, Neverí y Manzanares, ubicados al Noreste de Venezuela.

Tabla 2: Características de los ríos en estudio Fuente: INAMEH, Andara (1993), Llanos (2003), Conde F. et al. (2006), Rodríguez (2006), Velásquez (2011), Boada (2013).

Río	Área (Km ²)	Longitud (Km)	Caudal medio (m ³ /s)	Desembocadura Mar Caribe
Manzanares	1650	80	20,6	Municipio Sucre. Golfo de Cariaco
Neverí	2990	90	16,7	Municipio Simón Bolívar
Unare	2250	320	21,2	Laguna de Unare-Píritu
Guapo	714	-	7,40	Laguna de Tacarigua
Tuy	6600	260	53,1	Boca de Páparo

Elaboración Propia





METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental seguida en este trabajo se fundamentó en la cuantificación de los elementos C, N, S y P en los ríos Tuy, Guapo, Unare, Neverí y Manzanares; para ello, se aplicaron una serie de técnicas instrumentales y analíticas que permitieron conocer la concentración de dichos elementos en las aguas, así como determinar la carga total en términos de estos elementos que están llegando a la desembocadura en el Mar Caribe. La figura 2 detalla las etapas seguidas durante la parte experimental, comprendidas por las etapas pre-campo, campo, laboratorio y post-campo, las cuales se explican con más detalle a continuación.

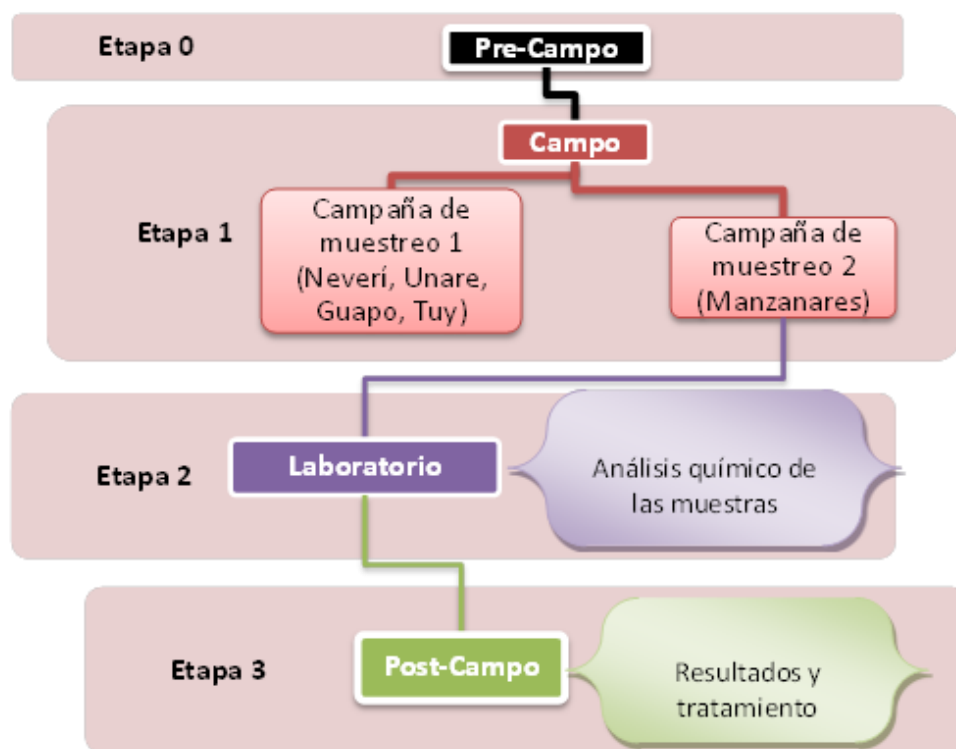


Figura 2: Diagrama de flujo de las etapas metodológicas.





Etapas 0: Pre-campo

Esta etapa consistió en la compilación de datos, proveniente de las investigaciones recientes sobre el tema y la zona en estudio. Además de la búsqueda de conceptos teóricos que ayudaron a entender o clarificar el estudio en curso, los cuales permitieron una mejor interpretación de los resultados obtenidos. De igual forma se obtuvieron los mapas de la zona, y se propuso la ubicación de los posibles puntos de muestreo.

Material de Campo

- 40 envases de polietileno previamente tratados con capacidad de 1 L.
- Sonda Multiparamétrica Thermo Scientific Orion 5-Star Plus pH / ORP / ISE / Conductivity / DO Meter
- Mecate
- Envase de recolección polietileno
- Embudo de polietileno
- Tirro
- Marcador
- Cava + hielo (refrigeración de las muestras)

Etapas I: Campo

Consistió en la captación de las muestras de aguas, la medición de los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad eléctrica y temperatura, almacenamiento y preservación de las mismas. Así como también se realizó la descripción de la zona de estudio en cada punto, tomando en cuenta la vegetación y las diferentes actividades que se realizaban alrededor de la misma. Por otro lado, también se realizó la descripción de las muestras recolectadas, en cuanto a los aspectos físicos: color, olor y turbidez.





Recolección de las muestras y mediciones de campo

Se establecieron para los 5 ríos en estudio (Manzanares, Neverí, Unare, Guapo y Tuy) un total de 11 puntos de muestreo (*figuras 3 a 7*), ubicados cerca de la desembocadura, y a un máximo aproximado de 7 kilómetros río arriba de la misma (*tabla 3*), para así poder garantizar que no exista la influencia del agua de mar. Estos puntos se seleccionaron bajo los criterios de: vías de acceso al lugar, y cercanía a la desembocadura. La captación se realizó en envases de polietileno de 1 L de capacidad, lavados previamente en el laboratorio con agua destilada y desionizada, luego en el campo se curó tres veces con el agua del río.

El trabajo de campo fue realizado en dos campañas de muestreo. La primera corresponde a los días 26-28-29 de Junio del 2016, dónde el día 26 se recolectó la muestra correspondiente al río Neverí, el día 28 la muestra del río Unare, y el día 29 la muestra del río Tuy. La segunda campaña de muestreo se realizó en Agosto, y la muestra que se recolectó corresponde al río Manzanares. Durante esta etapa, se realizaron medidas de pH, y conductividad eléctrica para cada muestra recolectada, mediante una sonda multiparamétrica Thermo Scientific Orion 5-Star Plus.

Almacenamiento de las muestras

Durante las campañas de muestreo y el traslado de las muestras, estas se mantuvieron a bajas temperaturas en una cava con hielo, hasta su llegada al laboratorio. A continuación se presentan los mapas correspondientes a los puntos de muestreo para cada río estudiado.





Desembocadura del Río Manzanares

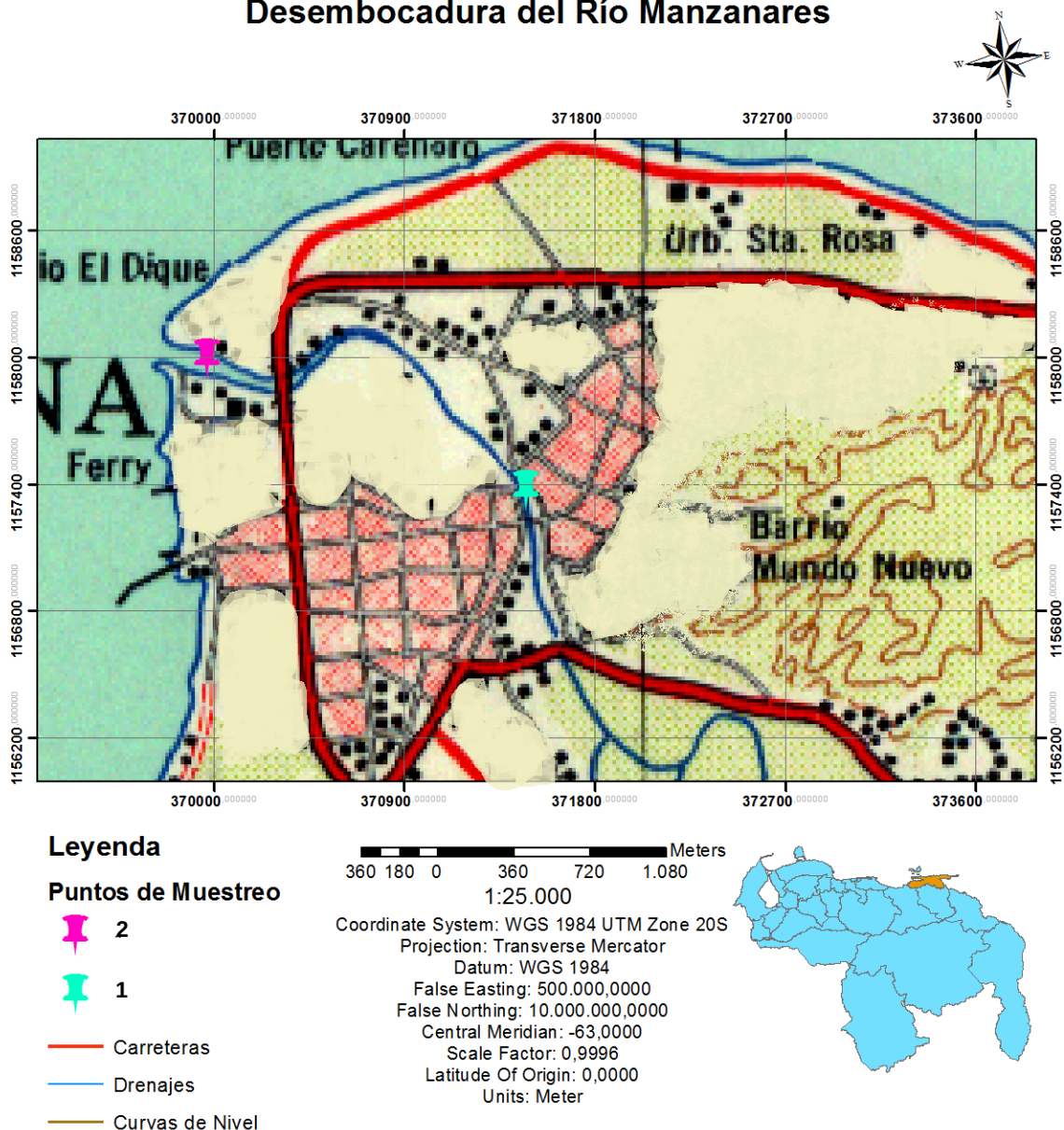


Figura 3: Mapa desembocadura del río Manzanares.





de los ríos Tuy, Guapo, Unare, Neverí y Manzanares, ubicados al Noreste de Venezuela.

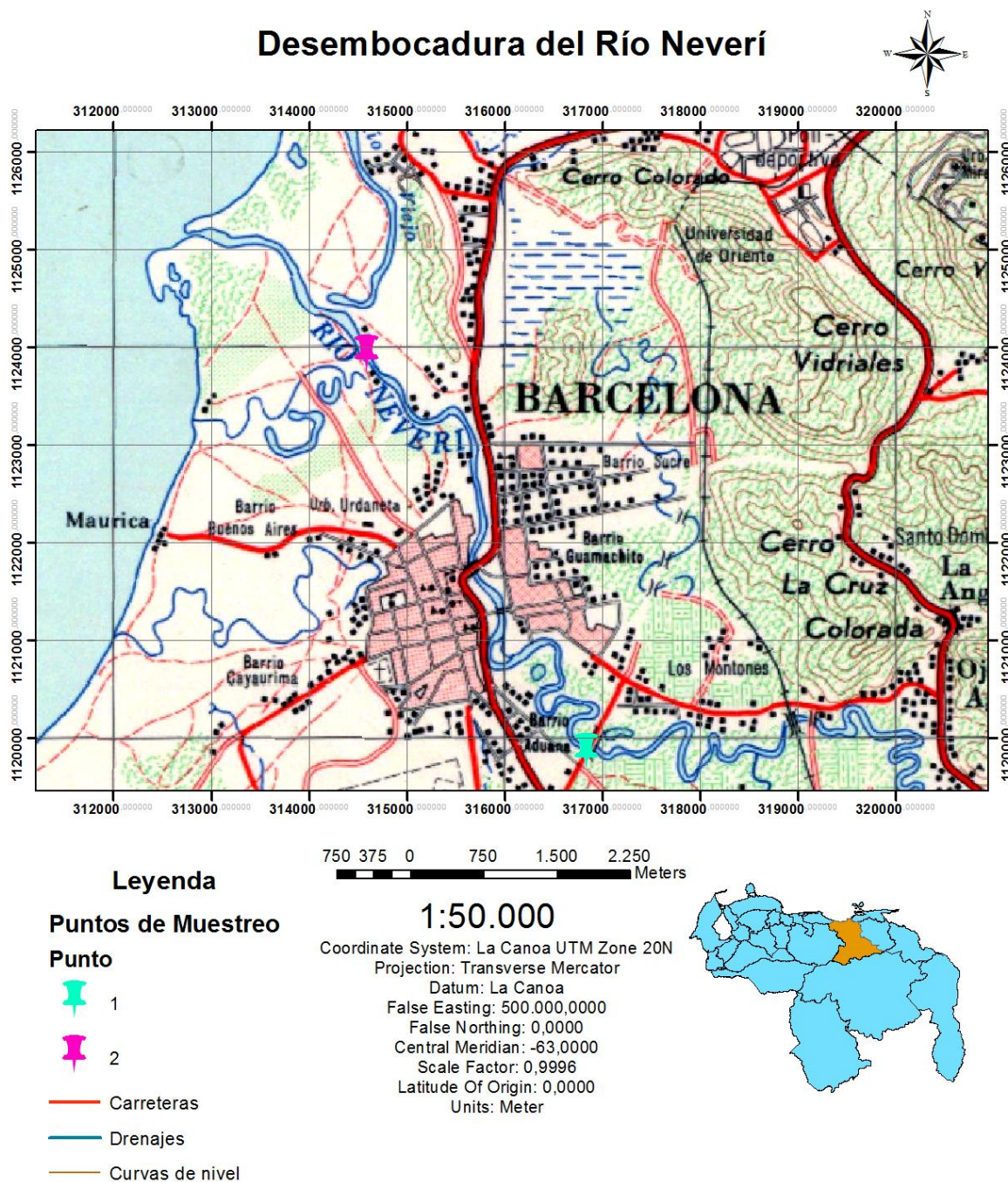


Figura 4: Mapa desembocadura del río Neverí.





Desembocadura del Río Unare

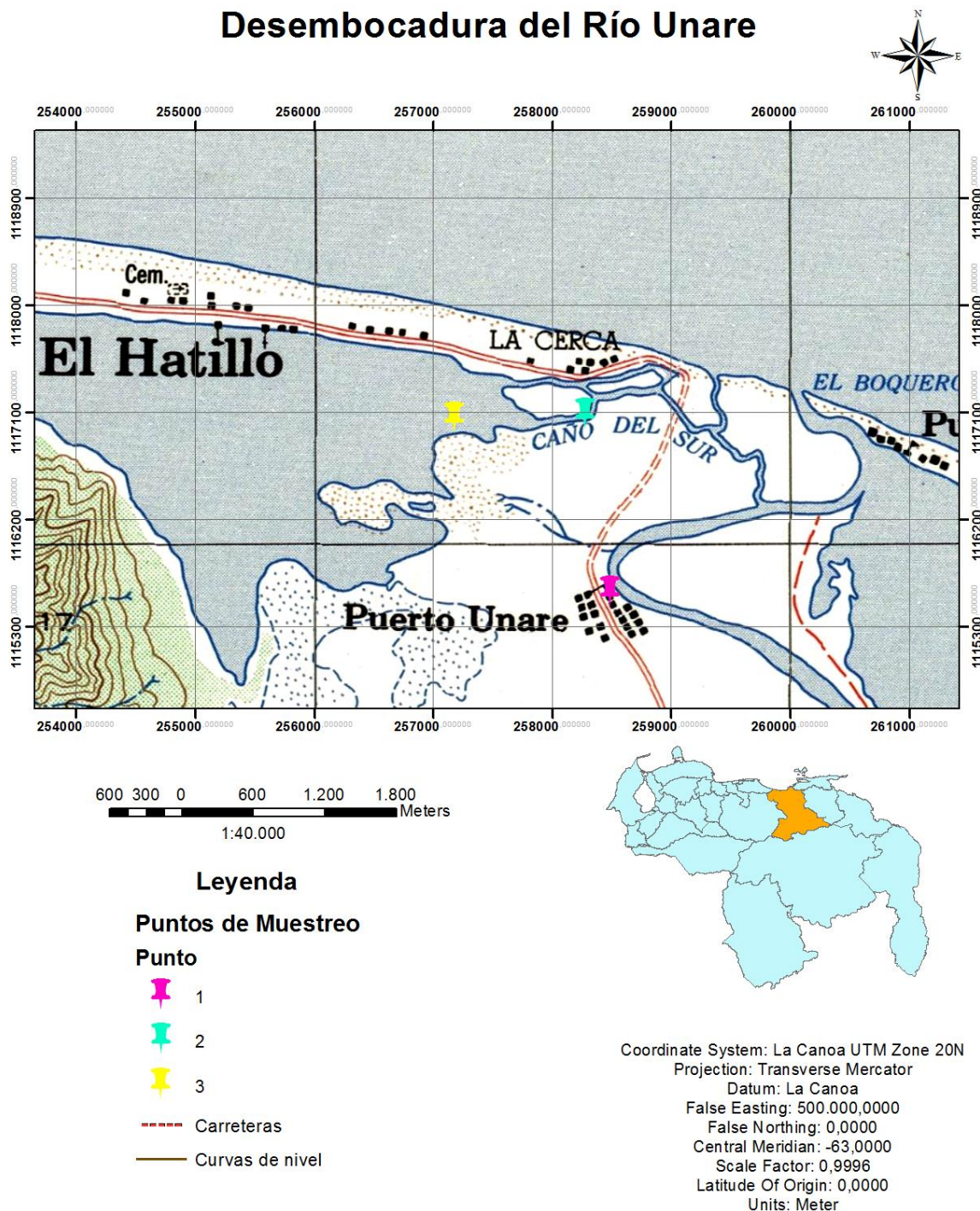


Figura 5: Mapa desembocadura del río Unare.





de los ríos Tuy, Guapo, Unare, Neverí y Manzanares, ubicados al Noreste de Venezuela.

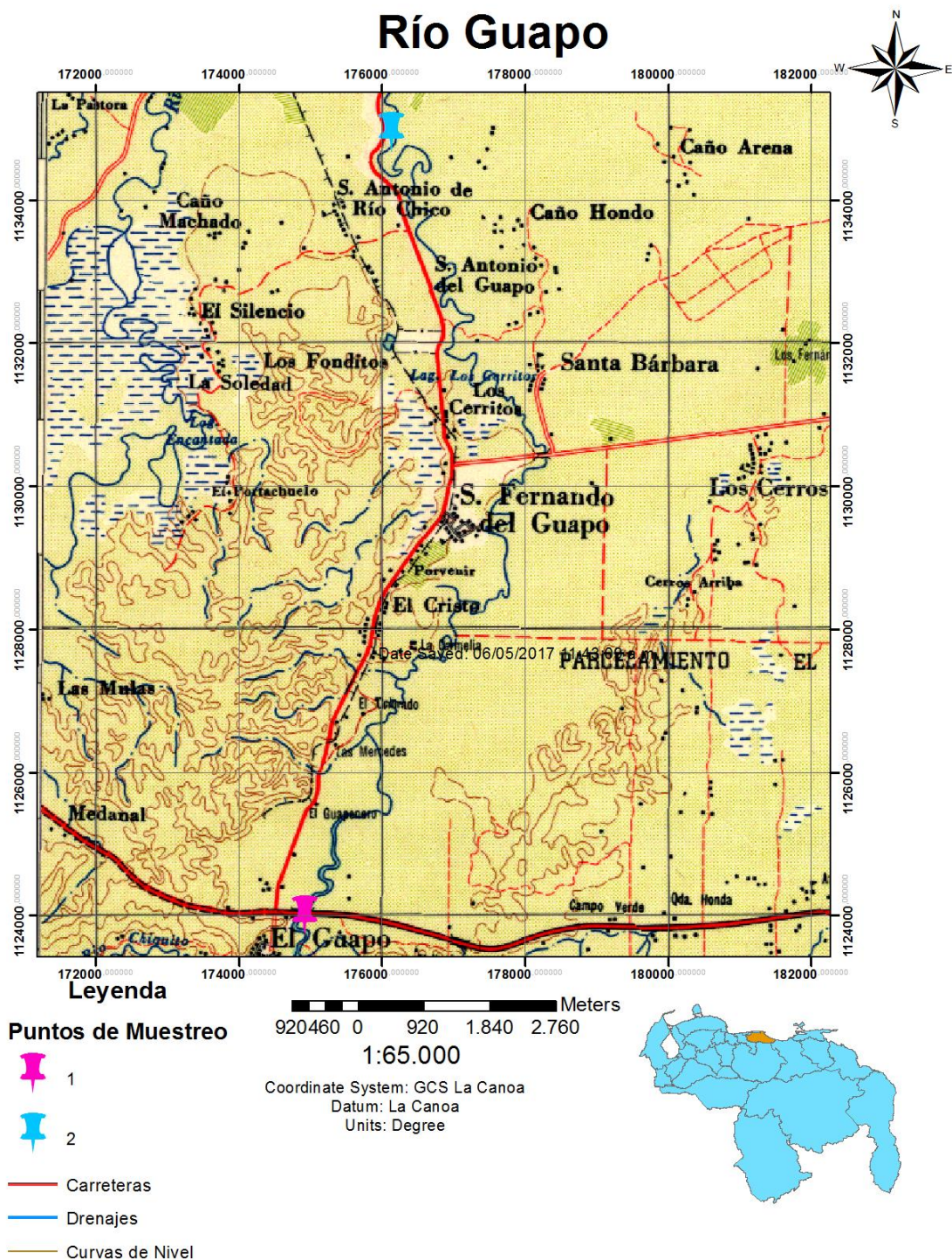


Figura 6: Mapa del río Guapo.





de los ríos Tuy, Guapo, Unare, Neverí y Manzanares, ubicados al Noreste de Venezuela.

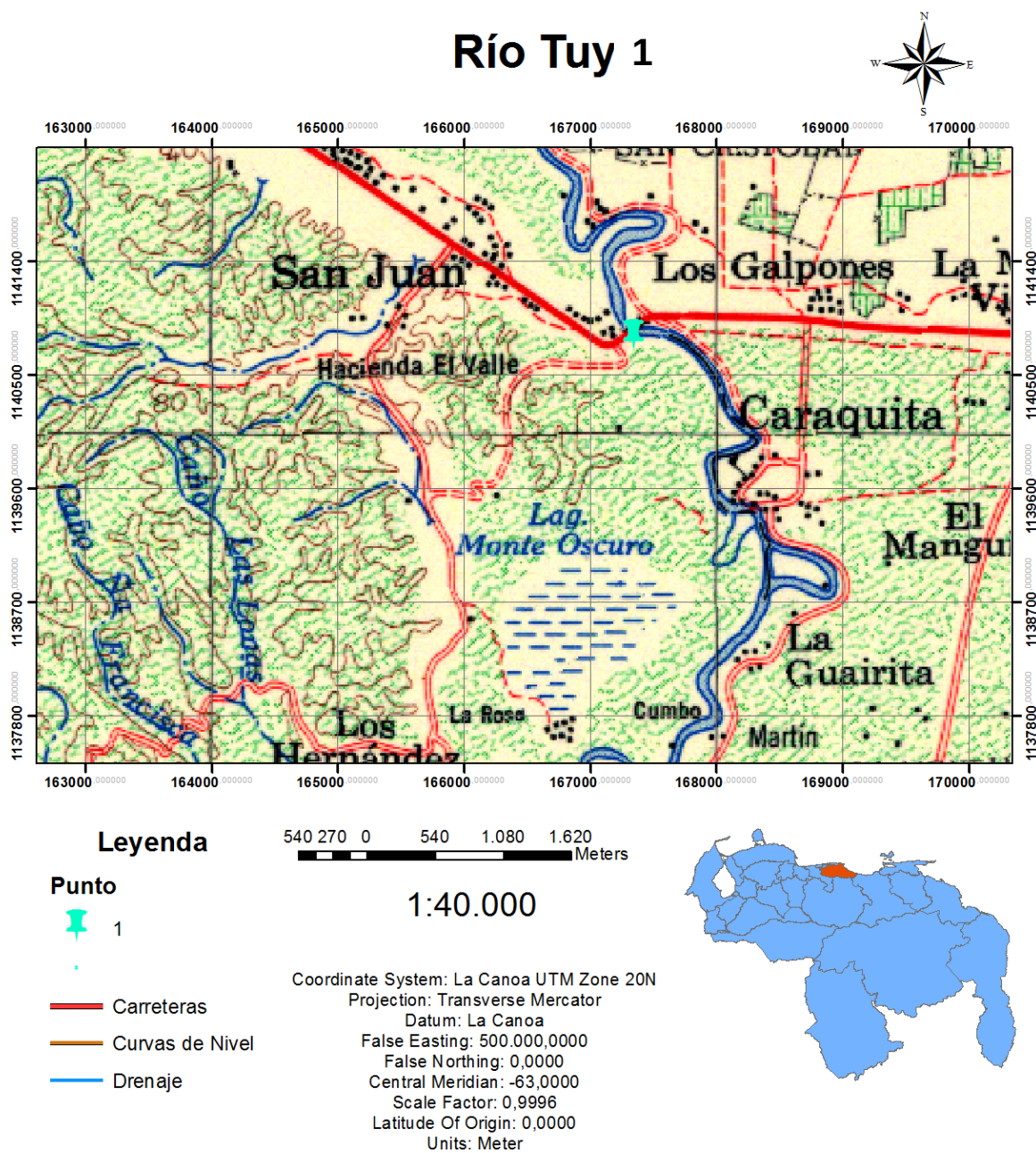


Figura 7: Mapa del río Tuy 1 Punto 1.





de los ríos Tuy, Guapo, Unare, Neverí y Manzanares, ubicados al Noreste de Venezuela.

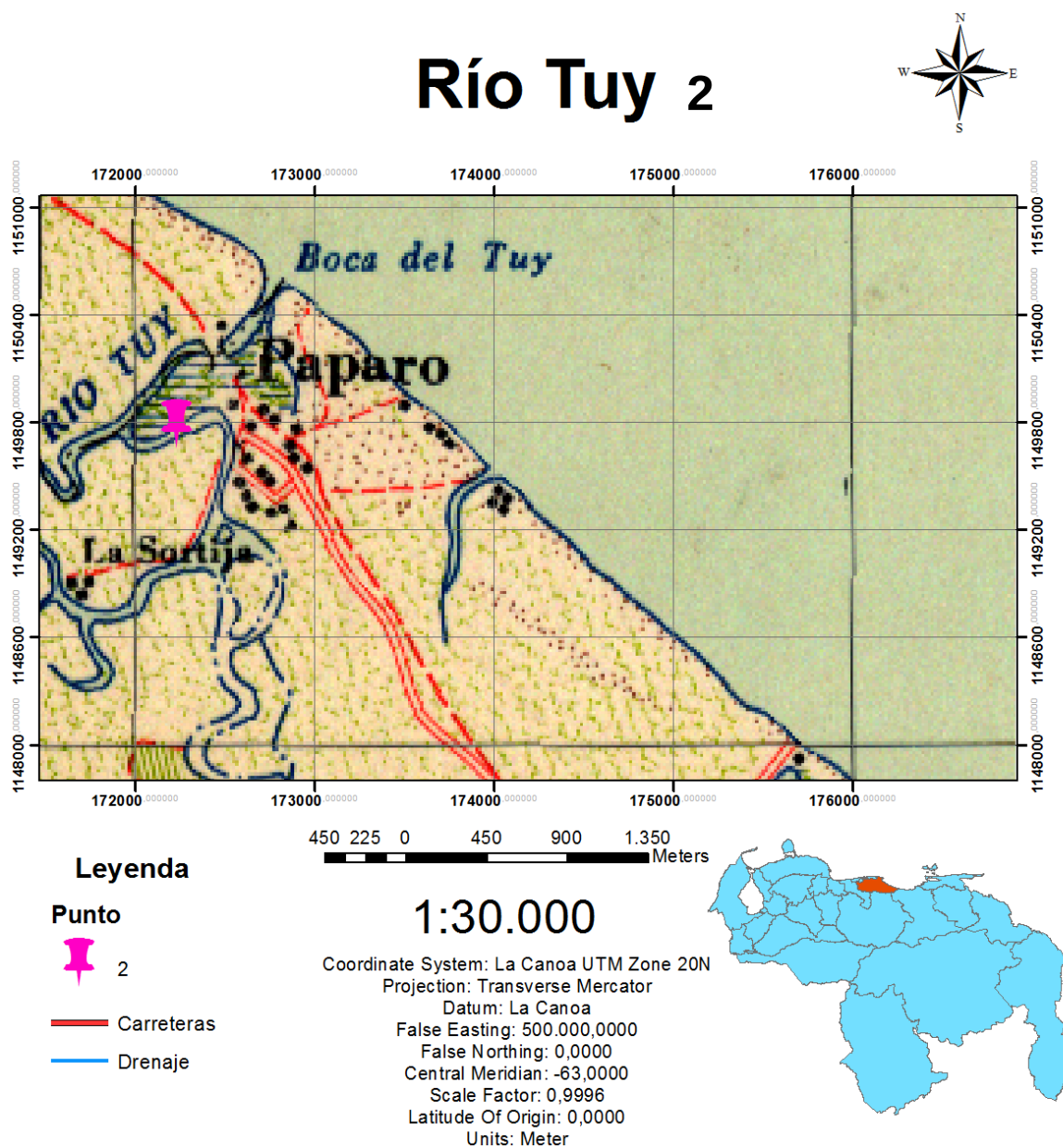


Figura 7.1: Mapa del río Tuy 2 Punto 2.





Tabla 3: Coordenadas de los puntos de muestreo.

Río	Punto	Coordenadas		Distancia km
		Este	Norte	
Manzanares	1	371478	1157367	2,32
	2	369972	1157992	
Neverí	1	316872	1119932	5,45
	2	314566	1123946	
Unare	1	258487	1115587	3,92
	2	258281	1117086	
	3	257181	1117054	
Guapo	1	174928	1123992	7,00
	2	176138	1134949	
Tuy	1	167343	1140801	6,00
	2	172228	1149782	

Elaboración propia

Etapas II: Laboratorio

Posterior a la etapa de campo, las muestras fueron trasladadas al Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT) de la Universidad Central de Venezuela, donde se procedió a realizarle de forma inmediata los análisis de alcalinidad y su posterior filtrado a través de una membrana de 0,45 μm , ya que por cuestiones de tiempo y practicidad no se pudo realizar este tratamiento en campo.

En el siguiente esquema (Figura 8) se muestra el tratamiento realizado a las muestras recolectadas, en función de realizar los distintos análisis de los elementos en estudio, a través de diferentes técnicas instrumentales y analíticas.



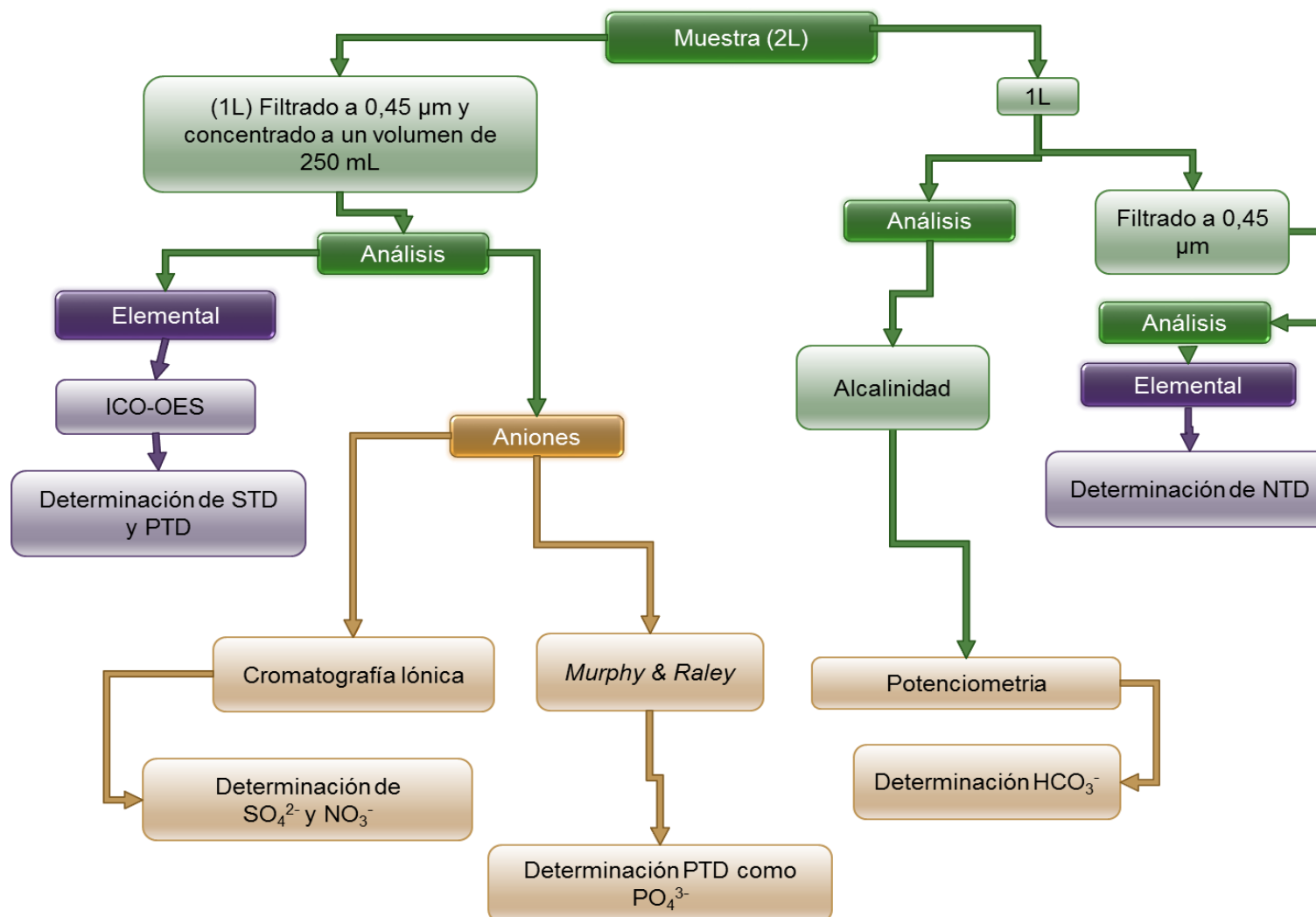


Figura 8: Diagrama técnicas analíticas aplicadas.





Procesamiento de las muestras

Una vez dispuestas las muestras en el laboratorio, se procedió a medir la alcalinidad en las muestras y luego fueron filtrarlas a través de un filtro milipore, con una membrana de 0.45 micras. Luego del filtrado, un litro agua de cada río fue pre-concentrado a 250 mL, con una plancha de calentamiento al Infrarrojo, y una capsula de porcelana con capacidad de 1000 mL, durante 16 horas en promedio y un rango de temperatura entre 50 – 60 °C. Esto con el fin de aumentar el límite de detección y minimizar el error de las medidas. Posteriormente estas muestras fueron almacenadas, para los análisis respectivos.

Análisis químicos de la muestra

En la siguiente sección se describen las técnicas utilizadas, en la determinación de la concentración total de los elementos C, N, S, P, tanto en sus especies inorgánicas como orgánicas, en los 5 ríos muestreados.

Determinación de aniones en soluciones acuosas

Los aniones inorgánicos SO_4^{2-} , PO_4^{3-} y NO_3^- fueron determinados por la técnica de Cromatografía de Intercambio Iónico, en el Laboratorio de Química Analítica PDVSA-INTEVEP, el cual lo denomina por el código del método STQA-IT- 247, aplicable a aguas superficiales y aguas subterráneas. Para estas determinaciones se prepararon patrones multielementales de diferentes concentraciones mediante diluciones sucesivas de soluciones madres de 1000 mg/L, además de la introducción de 1 muestra control y 3 réplicas para evaluar la exactitud y precisión de la técnica



**Determinación de Azufre Total Disuelto (STD) y Fósforo Total Disuelto (PTD)**

La concentración de Azufre Total Disuelto (STD) y Fósforo Total Disuelto (PTD) fue determinada por la técnica de espectrometría óptica de emisión con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) en el Laboratorio de Química Analítica de PDVSA-INTEVEP.

Con la finalidad de garantizar la exactitud y precisión de los resultados se analizaron 4 patrones, 1 muestra control y 3 réplicas, para evaluar la deriva de los resultados.

En la siguiente tabla 4 se presentan los límites de detección para los métodos utilizados en los análisis de las muestras de los diferentes laboratorios de PDVSA-Intevep, así como los realizados en el Instituto de Ciencias de la Tierra, y la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV.

Tabla 4: Límites de detección de los métodos utilizados para los análisis elementos

Análisis	Laboratorio	Método	LD	Observaciones
SO ₄ ²⁻ NO ₃ ⁻ PO ₄ ³⁻	Cromatografía Iónica (CI)	CI	1 mg/L	Determinación de aniones por análisis especial
ST PT	Espectroscopia Atómica-2	ICP-OES	0,1 mg/L	Determinación de elementos en soluciones acuosas
P-PO ₄ ³⁻	Hidrogeoquímica	Murphy - Raley	0,01 mg/L	Determinación a través de la formación de un complejo coloreado
NT	Escuela de Química	Elemental	0,01 mg/L	Determinación de elementos en soluciones acuosas

Elaboración Propia





Determinación de Nitrógeno Total Disuelto (NTD)

La concentración de Nitrógeno Total Disuelto (NTD) fue determinada por Análisis Elemental, en la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV. Con el fin de garantizar la exactitud y precisión de los resultados se analizaron 3 patrones, 1 muestra control y 3 réplicas, para evaluar la deriva de los resultados.

Alcalinidad HCO_3^- (Standard Methods 2320)

Se realizó el análisis a partir de un litro de agua no filtrado de cada río, utilizando el método de titulación potenciométrica,

Reactivos

- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) 0,0205 N.
- Carbonato de Sodio (Na_2CO_3) 0,0510 N. ($1,3522 \pm 0,0001$ g en 1L), previamente secado por 2h
- Agua destilada.
- Indicador: Fenolftaleína.

Procedimiento

Esta medición fue realizada mediante una valoración ácido-base, dónde la primera parte se constituye de la valoración del ácido mediante un estándar, y la segunda parte, de la valoración de la muestra de agua de río. Por último, la alcalinidad total fue calculada de la siguiente manera:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{V_{\text{gH}_2\text{SO}_4} * [\text{H}_2\text{SO}_4]}{V_{\text{muestra}}} = \frac{\text{moleq}}{L} \quad \text{Ec.9}$$

$$[\text{CaCO}_3] = \frac{\text{molHCO}_3^-}{L} * \frac{\text{gCaCO}_3}{\text{molCaCO}_3} * \frac{1000\text{mg}}{1\text{g}} = \frac{\text{mg}}{L} \quad \text{Ec.10}$$





Y representada como mg/L de Carbono Inorgánico CI, de la siguiente forma:

$$[C] = \frac{\text{molHCO}_3^-}{L} * \frac{gC}{\text{molC}} * \frac{1000mg}{1g} = \frac{mg}{L} \quad \text{Ec.11}$$

En el siguiente esquema (figura 9) se representa la marcha analítica seguida para la medición correspondiente de Carbono Inorgánico.

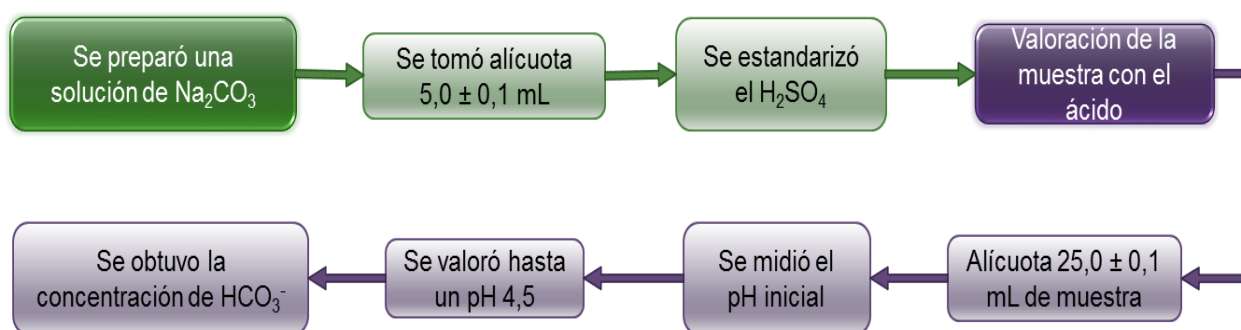


Figura 9: Diagrama de flujo la medida de alcalinidad

Análisis de Fósforo Total Disuelto (PTD)

Murphy & Raley (1962), (Escobar (1995)

Este método está basado en la reacción de los iones ortofosfato presentes en la muestra, con molibdato de amonio en presencia de antimonio (III), para la formación de un complejo de fosfomolibdato, el cual se redujo con ácido ascórbico a un complejo de azul de fosfomolibdeno, siendo la concentración de este complejo colorado medido a través de un espectrofotómetro modelo Spectronic 20, a una longitud de onda de 880 nm.





Reactivos

- Ácido Sulfúrico (5N): 70 mL de H_2SO_4 concentrado en 500 mL de agua.
- Molibdato de Amonio: 20 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ en agua y diluir a 500 mL.
- Ácido Ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$): Se disolvió 1,08 gramos de ácido ascórbico en 200 mL de agua desionizada. Se almacenó la solución en recipiente plástico protegido de la luz y. En condiciones bajo 0 °C la solución es estable durante semanas.
- Tartrato de Antimonio y Potasio: Se disolvió 1,3515 g de reactivo analítico en 500 mL de agua destilada. Fue necesario, calentar moderadamente en plancha. Se almacenó bajo refrigeración en recipiente de plástico o vidrio. La solución es estable durante meses.
- Reactivo mixto: Se mezcló en el mismo orden 50 mL de solución de ácido sulfúrico, 5 mL de solución de tartrato de Sb-K, 15 mL de solución de molibdato, 30 mL de solución de ácido ascórbico y esta solución se preparó diariamente, ya que es estable por cuatro horas.
- Solución estándar primario de fosfato. Se disolvió 4,490 g de KH_2PO_4 (previamente seco a 104°C por dos horas), en 1000 mL de agua destilada, almacenar en una botella oscura con 50 μL de cloroformo. Esta solución tiene una concentración de 1000 mg/L y es estable por varios meses.
- Solución estándar secundaria de fosfato: Se diluyó 5 mL del estándar primario en 500 mL de agua desionizada.





Procedimiento

Se procedió a medir fósforo en el espectrofotómetro marca Unico 1100RS Single Beam Visible a una landa de 890 nm, dónde la (figura 10) muestra los pasos tomados para las mediciones.

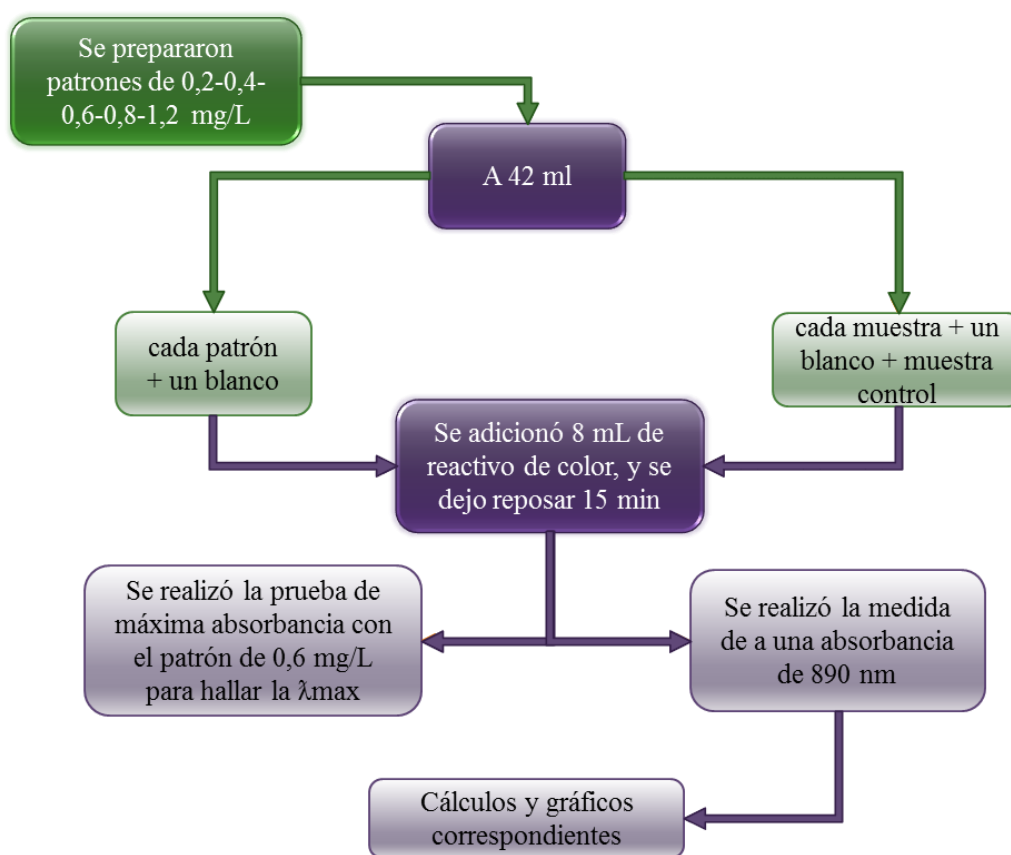


Figura 10: Diagrama de flujo para la medida de Fósforo Total Disuelto como PO₄³⁻





Fósforo Orgánico

Fue determinado por la diferencia de Fósforo Total obtenido por ICP-OES, menos el Fósforo Inorgánico obtenido por el método de Murphy y Raley (1962).

Etapas III: Tratamiento estadístico

Se construyeron curvas de calibración para cada técnica utilizada, elaboradas a partir de patrones estándar, con las cuales se obtuvo las concentraciones de los elementos analizados. Por otro lado, se seleccionó una muestra control a la cual se le realizó un análisis por triplicado para comprobar la reproducibilidad del método, estableciendo la precisión del mismo; a su vez a través del uso de patrones certificado se estableció la exactitud del método, valiéndose del uso de herramientas estadísticas como la media, la desviación estándar y el coeficiente de variación.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad S = \sqrt{\frac{\sum_i (X_i - \bar{X})^2}{n}}$$

Media Ec. 12 Desviación Estándar Ec. 13

Luego se procedió a realizar el al cálculo de la carga másica de los elementos en estudio a través de la siguiente ecuación:

$$W = C \cdot Q \quad \text{Ec. 14}$$

Dónde: W = Carga másica T/año

Q= Caudal L/año

C = Concentración T/L





PRESENTACION Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Esta sección del presente trabajo, muestra los resultados obtenidos en el estudio realizado en las desembocaduras de los ríos Manzanares, Neverí, Unare, Guapo y Tuy, ubicados al Noroeste de Venezuela, comprendidos por las propiedades fisicoquímicas pH, conductividad eléctrica, temperatura y alcalinidad, la concentración y carga másica de los elementos C-N-S-P.

La tabla 5 presenta los parámetros fisicoquímicos, medidos en campo durante el muestreo y en el laboratorio.

Tabla 5: Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad eléctrica, temperatura y alcalinidad)

Río	Punto	pH $\pm 0,01$	Conductividad $\pm 5 \mu\text{S/cm}$	T $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$	Alcalinidad $\pm 2 \text{ mg/L CaCO}_3$
Manzanares	1	7,55	401	-	56
	2	7,60	477	-	72
Neverí	1	7,92	431	27,1	115
	2	7,27	528	27,5	148
Unare	1	7,79	682	28	88
	2	7,94	2823	27,9	87
	3	8,24	4910	29,4	95
Guapo	1	8,26	311	27,3	80
	2	7,81	277	27,4	66
Tuy	1	7,57	572	28,6	125
	2	7,58	617	28,2	142

Elaboración propia





Temperatura

La menor temperatura medida fue 27,1 °C correspondiente al río Neverí y la mayor, corresponde al río Tuy con 28,6 °C, por su parte la temperatura en los puntos de muestreo del río Manzanares no fue medida durante el muestreo. En promedio todos los ríos se encontraron dentro de los valores normales correspondientes a las diferentes zonas y época de muestreo. De acuerdo con Roldan (2008) cuando se trata de ríos que se encuentran en el trópico entre 0 y 1000 metros sobre el nivel del mar, reciben una cantidad de radiación más o menos constante a lo largo de todo el año, manteniendo una temperatura ambiente mayor a 25° C, concordando con los resultados obtenidos para los ríos estudiados, teniendo estas temperaturas normales basados en su ubicación.

pH

La variación de pH medida para los 5 ríos en estudio, osciló en un intervalo de 7,27 a 8,26, encontrándose el valor más bajo en el río Neverí y el más alto en el río Guapo. Comparando estos valores con los reportados en la bibliografía, en la cual los valores de pH en aguas naturales varían entre 6,5 y 9, los mismos se encuentran dentro del intervalo, sabiendo que estos valores son característicos de aguas donde mantiene un equilibrio entre las reacciones químicas que producen o consumen iones hidrógeno bien sea por el equilibrio de disociación del agua, o por reacciones que ocurren entre el agua natural y el sustrato rocoso o la atmósfera (Hem, 1985), además que los valores de pH que oscilan entre 6,1 y 8,3, son característicos de aguas que han circulado a través de sedimentos arenosos Cretácicos y a través de formaciones calcáreas carboníferas (Ortuño, 2004), como las descritas para los ríos estudiados. Por su parte en conformidad con el Decreto 833, estas aguas se encuentran dentro de los límites mínimos y máximos de las aguas de calidad tipo 1 y 2, destinadas al uso doméstico, industrial y agropecuario.





Conductividad

El intervalo de variación de la conductividad eléctrica se encontró entre 277 – 4910 $\mu\text{S/cm}$; el valor más bajo corresponde a el río Guapo y el valor más alto al río Unare. Roldán (2008) señala que los valores habituales de conductividad en los ríos neo-tropicales con bajo contenido iónico está por debajo de 50 $\mu\text{S/cm}$, y para aquellos de alto contenido iónico oscila desde 500 hasta 2000 $\mu\text{S/cm}$. Debido a esto se plantea que las aguas de estos ríos varían desde medio a alto contenido iónico.

Se puede observar en la figura 11 que para los ríos Manzanares, Neverí, Unare y Tuy, se muestra una tendencia clara de variación de la conductividad de un punto con respecto a otro, aumentando en sentido a la desembocadura para los ríos, mientras que el río Guapo presenta una tendencia invertida.

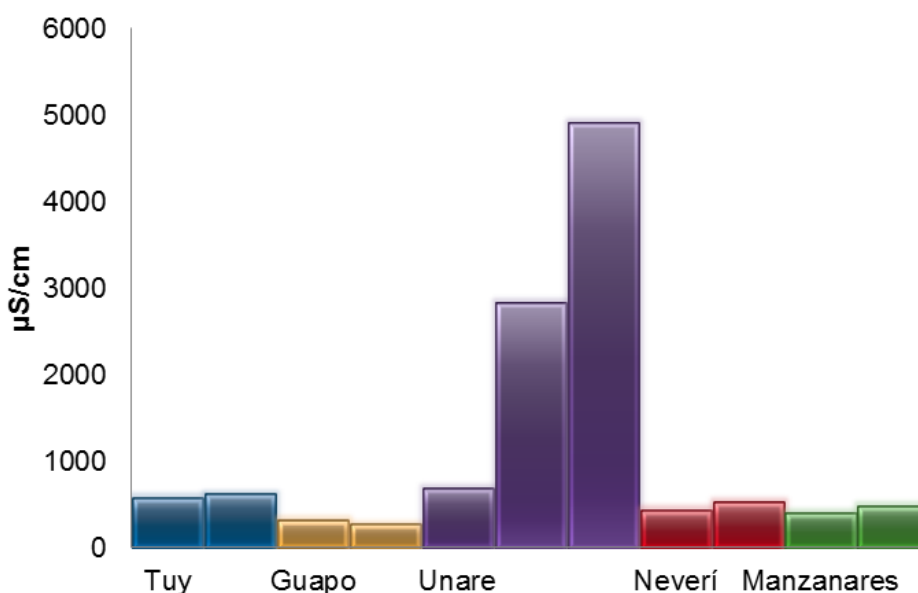


Figura 11: Conductividad eléctrica

El aporte de fuentes agrícolas y domésticas proveniente de caseríos y sembradíos adyacentes a los cauces para el caso de los ríos Unare y Guapo, incluyendo fuentes industriales proveniente de ciudades urbanísticas para el caso de





los ríos Neverí, Manzanares, y Tuy, puede ser el factor que este controlando dicha tendencia, ya que entre el punto 1 al 2 de los ríos, existe aporte de sales disueltas al cauce, que incrementen la conductividad, a través de fuentes puntuales y no puntuales, además del aporte natural de iones en solución que puede ser atribuido a la litología calcárea como la que está presente en los ríos Unare, Neverí y Manzanares. Cabe destacar que el hecho de que la conductividad sea tan alta en los puntos 2 y 3 del río Unare, se deba a que el agua de mar haya invadido dichas zonas. Con respecto al río Guapo, la posible razón de su tendencia invertida, es debido a un factor de dilución generado por la adición de agua potable al cause mediante un tubo roto, bastante cercano al punto de muestreo, tomando en consideración que el caudal de este río es bastante menor si se compara con el resto de los ríos.

Adicionalmente a los objetivos de este estudio, se obtuvieron las concentraciones de los elementos mayoritarios Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , por cromatografía iónica y espectroscopia de emisión, con la cual la suma de sus concentraciones, se obtuvieron los Sólidos Totales Disueltos (STD) presente en estos ríos. Estos permitieron establecer una correlación positiva, que se puede observar en la figura 12 entre la conductividad y los STD, pues esta última mide la cantidad de iones totales, por ende si las sales disminuyen en el agua, la conductividad también lo hará.

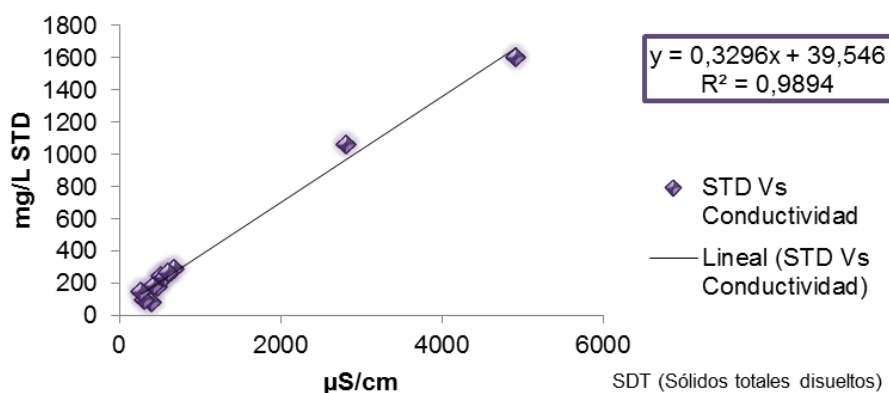


Figura 12: STD Vs Conductividad (Concentración de STD en Apéndice 1)





Gianguzza (2002) indica que la conductividad del agua de mar en soluciones diluidas es mayor debido a la concentración de cationes como Na^+ y Cl^- , que los valores de las aguas de ríos a nivel mundial y las aguas continentales encontrándose éstas en un intervalo de 30 a 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para aguas dulces y valores que están 1000 a 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para aguas que drenan litologías calcáreas. En base a esto se puede atribuir que el aumento de la conductividad en los puntos 2 y 3 del río Unare se debe a la contribución de agua de mar que aportan mayor cantidad de iones en solución, encontrándonos en una zona de mezcla y de forma más marcada en el punto 3 que corresponde a la laguna de Unare la cual es un importante humedal que recibe agua tanto del mar caribe como del río Unare y de otros afluentes.

Por otro lado, en conformidad con lo establecido por las Normas Sanitarias de Calidad del Agua Potable (1998), las aguas destinadas al consumo deben poseer hasta 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y como máximo 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para garantizar su calidad; por tanto solo las aguas del río Guapo se encuentran dentro de los límites establecidos por la normativa nacional, mientras que el resto de los ríos estudiados están en y sobre los límites permisibles, por lo que no es conveniente destinar estas aguas para el consumo como agua potable.

Alcalinidad

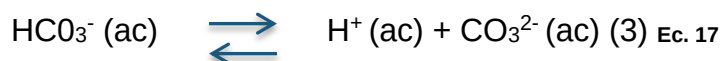
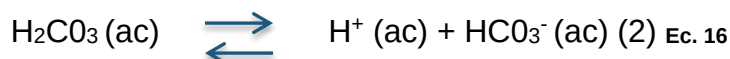
Presentando la misma tendencia que la conductividad, la alcalinidad aumenta de un punto a otro con una diferencia no mayor al 10%, variando de 56 – 148 mg/L CaCO_3 en los ríos estudiados. Basados en los intervalos descritos por Keveer (1989), donde < 75 mg/L las aguas naturales poseen baja alcalinidad, entre 75-150 mg/L alcalinidad media, y >150 mg/L alta alcalinidad, los valores reportados indican que estas aguas poseen una capacidad neutralizante de baja a media.

Roldán (1992) establece que los valores de alcalinidad en las aguas tropicales no intervenidas son menores a 100 mg/L , además que tomando el promedio de pH de los





ríos neo-tropicales a nivel mundial, la alcalinidad se puede representar en base a los iones bicarbonatos, por lo cual se toma en consideración la reacción del dióxido de carbono disuelto con agua, la cual es una de las más importantes para establecer el pH en sistemas de agua naturales, ya que actúa como el principal sistema amortiguador de agua dulce, representado por el sistema dióxido de carbono-bicarbonato-carbonato, cuyo proceso es descrito mediante las ecuaciones 15 a la 17.

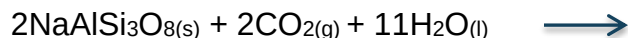


Siendo entonces la formación del equilibrio (2) el principal aporte de iones HCO_3^- a las aguas, además del agua de lluvia; no obstante debido a la litología de las zonas de estudio, donde los ríos Neverí, Manzanares y Unare drenan terrenos formados por rocas sedimentarias que incluyen conglomerados, calizas, areniscas, limolitas y lutitas calcáreas, mientras que Tuy y Guapo drenan terrenos dominados por rocas meta-sedimentarias donde destacan rocas de composición Cuarzo-calcáreo-moscovítico-Grafito-álbitico-clorítico (Ramírez y Andara 1993), por lo que pueden ocurrir una serie de reacciones e interacciones con el CO_2 disuelto en agua de lluvia y las rocas que colocan iones en solución, y promueven la formación de nuevos equilibrios, tal es el caso de la reacción de disolución de la calcita mostrada en la ecuación 18.



Además de otras reacciones químicas que describen el proceso de dilución u oxidación al reaccionar los minerales presentes en la litología descrita con H_2O , O_2 y CO_2 como, mostrada en la ecuación 19 que describe la disolución de la albita.





Por otro lado, no hay que descartar el aporte antrópico a través de fuentes industriales o agrícolas, donde se introducen compuestos químicos que contienen los compuestos orgánicos, por ejemplo, que afectan la alcalinidad. Por tanto, todos estos mecanismos son los que pueden estar regulando la alcalinidad de los ríos en estudio, mediante el cual se presenta el siguiente gráfico (figura 13).

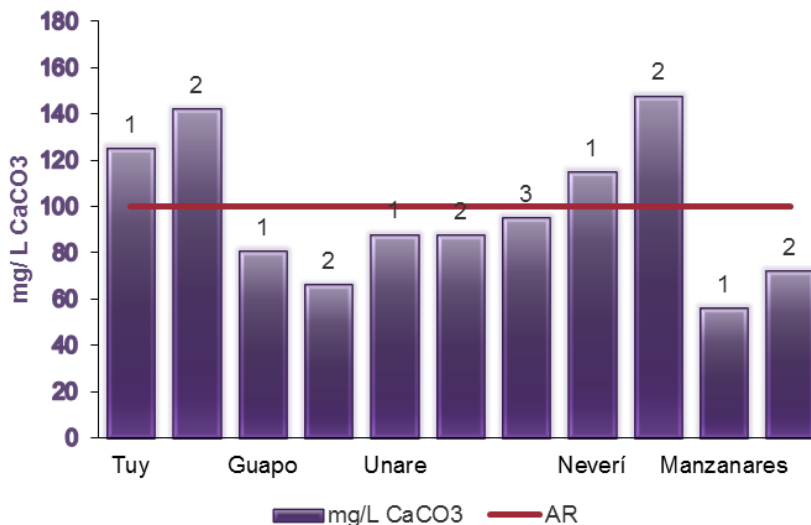


Figura 13: Alcalinidad

Los valores por debajo de la línea roja correspondientes a los ríos Manzanares, Unare, y Guapo son los característicos a encontrar en las aguas tropicales, con mediana capacidad de neutralización y buena productividad (Roldan, 1992). Por su parte, los ríos Neverí y Tuy están por encima de los valores característicos a los ríos tropicales, no obstante poseen una mayor capacidad de neutralización y mayor productividad. Andara (1993), encontró valores similares a los obtenidos para los ríos





Manzanares y Unare; sin embargo, los valores correspondientes a Neverí se encuentran por encima de los descritos por este autor, lo que indica que este río ha tenido una intervención antrópica más marcada.

En cuanto a la carga total disuelta de los elementos nutrientes que son introducidos a los sistemas costeros, la cual es de gran importancia debido a que promueven un equilibrio en el desarrollo de la productividad primaria dentro del ecosistema, la siguiente sección presenta los resultados obtenidos en la determinación de la concentración de C-N-S-P, en sus formas orgánicas e inorgánicas, así como la carga másica aportada al Mar Caribe, por los 5 ríos en estudio.

Carbono

Es necesario destacar algunas de las características importantes de la presencia de carbono en las aguas, siendo una fuente principal de alimento en la cadena alimenticia acuática, además que es una parte importante de la química ácido base y de los procesos bioquímicos de muchos sistemas acuáticos de agua dulce. En esta investigación sólo se realizaron los análisis relacionados a Carbono Inorgánico Disuelto, obtenidos a partir de la alcalinidad (HCO_3^-), utilizando la ecuación 11, para obtener el carbono, reflejando los valores en la tabla 6.

$$[C] = \frac{\text{molHCO}_3^-}{L} * \frac{gC}{\text{molC}} * \frac{1000mg}{1g} = \frac{mg}{L} \quad \text{Ec.11}$$





Tabla 6: Concentración de Carbono Inorgánico Disuelto (CID)

Río	Punto	CID ± 2 mg/L
Manzanares	1	7
	2	9
Neverí	1	14
	2	18
Unare	1	11
	2	10
	3	11
Guapo	1	10
	2	8
Tuy	1	15
	2	17

Elaboración Propia

Los valores encontrados de CID varían en un intervalo de 7 a 17 mg/L para los ríos estudiados, perteneciendo el menor valor encontrado al punto 1 del río Manzanares y el mayor valor, al punto 2 del río Neverí. En figura 14 se establece la variación de CID para los ríos en estudio.



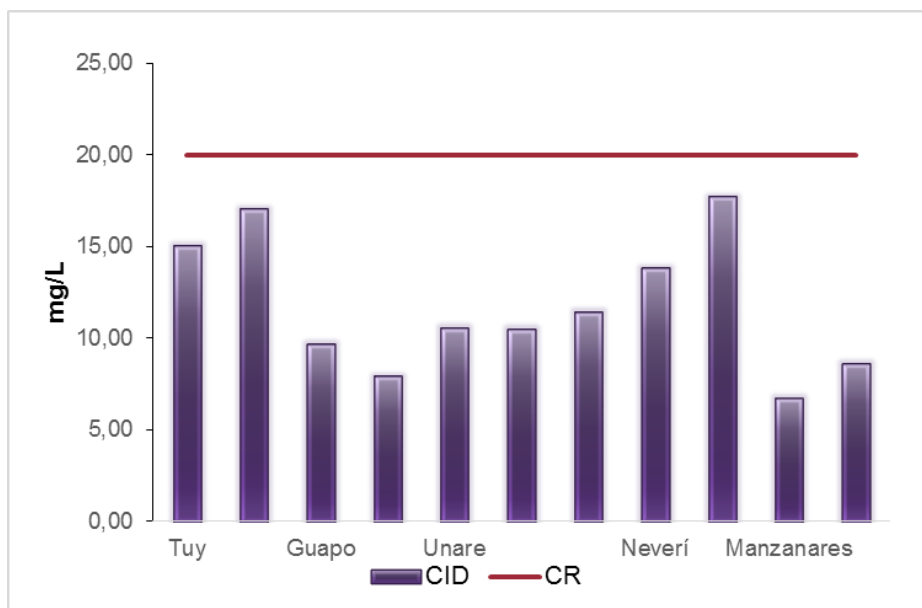


Figura 14: Distribución de Carbono Inorgánico Disuelto (CID) y Carbono de Referencia (CR)

Siguiendo la misma tendencia que la alcalinidad, el Carbono Inorgánico Disuelto presenta valores de concentración más altos en los ríos Neverí y Tuy, en comparación al resto de los ríos. En el caso de Andara (1993), determina valores de Carbono Total para los ríos Unare, Neverí y Manzanares entre 15 y 20 mg/L considerándolos ríos poco intervenidos por aportes antrópicos, se representó el valor máximo en la figura 14 como la línea roja CR, además se puede observar en la figura 14 que la concentración de CID de todos los ríos se encuentran incluso por debajo de 15mg/L con excepción de los ríos Neverí y Tuy, ambos en el punto 2. Considerando que el valor de referencia es Carbono Total Disuelto (CTD), se puede inferir que los ríos Neverí y Tuy están próximos a superar los niveles de concentración de carbono, sin incluir el aporte de Carbono Orgánico. Citando los valores obtenidos por Drever (1988), de Carbono Orgánico Disuelto COD para ríos y lagos en el trópico entre 2 – 5 mg/L, relacionándolos con los valores obtenidos, se puede deducir que los ríos Neverí y Tuy pueden superar los valores establecidos por Andara (1993), indicando que los ríos han estado bajo la





influencia antrópica, o una alta tasa de meteorización de los cuerpos carbonáticos presentes en las cuencas, al igual que Manzanares, Guapo y Unare.

Por otro lado, hay que tomar en cuenta el aporte de carbono, por fuentes antrópicas es en mayor proporción como Carbono Orgánico a través de fuentes como el uso de combustibles fósiles y el carbón en las diferentes industrias, detergentes, pesticidas y herbicidas, fertilizantes, u otros compuestos orgánicos sintéticos, que a través de los desechos de aguas residuales o escorrentías superficiales, llegan a los ríos, las cuales ninguno de los ríos en estudio están exentos de estos aportes, por lo cual se hace importante determinar las concentraciones de COD en los ríos.

Nitrógeno

En cuanto a las concentraciones de N en los diferentes ríos estudiados, la tabla 7 indica los valores obtenidos tanto en su forma orgánica, determinado por diferencia del Nitrógeno Total y el Inorgánico, como en su forma inorgánica determinado como NO_3^- por Cromatografía Iónica.





Tabla 7: Concentración de Nitrógeno Total Disuelto (NTD), Inorgánico (NID) y Orgánico (NOD)

Río	Punto	NTD (mg/L)	NID (mg/L)	NOD (mg/L)
Manzanares	1	1,73	0,38	1,35
	2	1,38	1,35	0,03
Neverí	1	3,20	0,87	2,33
	2	2,01	0,57	1,44
Unare	1	1,50	0,99	0,51
	2	1,28	0,75	0,52
	3	1,43	0,36	1,07
Guapo	1	1,38	NR	NR
	2	1,98	0,39	1,59
Tuy	1	NR	6,34	NR
	2	NR	3,57	NR

Elaboración Propia NR = No realizado Los datos NID poseen 95% de confianza

Los valores encontrados de NTD varían en un intervalo de 1,28 a 3,20 mg/L para los ríos estudiados, perteneciendo el menor valor encontrado al punto 2 del río Unare, y el mayor valor al punto 1 del río Neverí.

Los valores encontrados de NID varían en un rango de 0,36 a 1,35 mg/L, perteneciendo a los ríos Unare y Manzanares, respectivamente. Con respecto a NOD la variación reportada es de 0,03 mg/L para Manzanares en el punto 2 y 2,33 mg/L para Neverí en el punto 1. Cabe destacar que para el río Guapo, no se realizó medida para NID, al igual que no se realizó medidas de NTD para el río Tuy.

En la figura 15, se presenta la distribución de Nitrógeno Total Disuelto, en su especie orgánica e inorgánica.



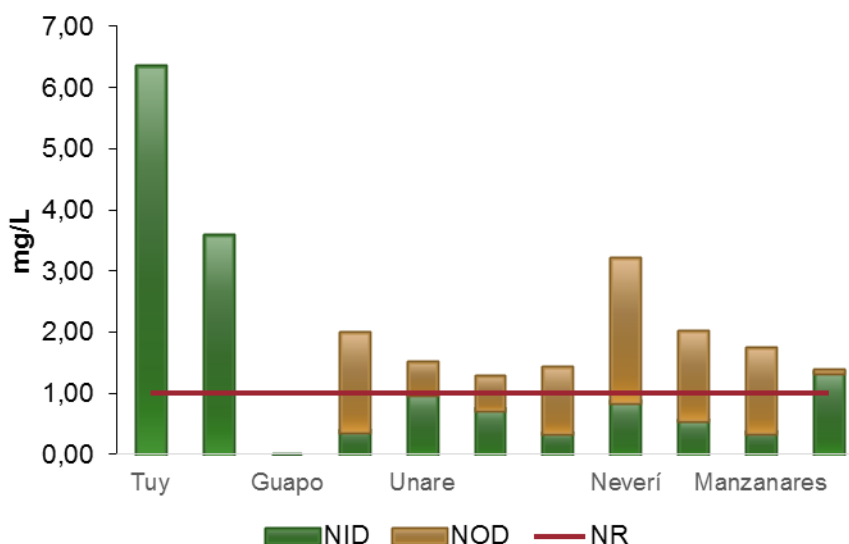


Figura 15: Distribución de Nitrógeno Total Disuelto (NTD) como Nitrógeno Inorgánico Disuelto (NID), Nitrógeno Orgánico Disuelto (NOD) Vs Nitrógeno de Referencia (NR)

Andara (1993) reportó valores de NID para los ríos Manzanares cuyos valores están entre $(8,1-16,2) \times 10^{-3}$, Neverí $(5,2-17,4) \times 10^{-3}$, y Unare $(6,3-11,9) \times 10^{-3}$ mg/L respectivamente, indicando sistemas con poca intervención antrópica. Sin embargo, Bustamante (2015) reportó concentraciones mucho más altas con respecto a NID, para el río Manzanares de 0,27 mg/L, Neverí de 1,5 mg/L, Unare de 1,1 mg/L y Tuy de 6,5 mg/L, que si bien no son iguales a los obtenidos en esta investigación, son bastante cercanas las concentraciones entre sí, por lo cual se puede inferir que los sistemas han estado bajo influencia antrópica, acentuándose más en el río Tuy, seguido de Neverí.

Por su parte, el río Manzanares posee uno de los valores más bajos de NID, en comparación al resto, a pesar de atravesar la ciudad de Cumana, debido a que la mayoría de las aguas residuales son descargadas directamente costa afuera a través de un sistema de drenaje. Es importante señalar que las actividades realizadas en las cuencas alta (agrícolas y cría de animales), media (agrícolas, ganaderas e industriales),





y baja (Industriales) del río Manzanares, generan el aporte de compuestos nitrogenados a través de los fertilizantes, aguas servidas, descargas industriales. Con tendencia a incrementar de la cuenca alta a la baja (Medina, 2013), teniendo así un aporte extra de compuestos nitrogenados al cauce.

La tendencia mostrada por el nitrógeno es bastante variable para los ríos estudiados, donde en el río Manzanares en el punto 1, el NOD domina prácticamente el sistema, pero disminuyendo su concentración casi por completo en el punto 2, al compararlo con el NID, se observa un comportamiento inverso, posiblemente a procesos de floculación, en donde el Nitrógeno Orgánico Disuelto es sacado del sistema mediante la formación de aglomerados, y posteriormente depositados como sedimentos.

De igual forma el río Neverí atraviesa un centro poblado que no posee un sistema de drenaje de aguas residuales, por lo cual los niveles de concentración de NID y NOD son influenciados por fuentes puntuales de la ciudad de Barcelona (Boada, 2013), de esta manera presenta valores mucho más altos de NTD en comparación con el río Manzanares. Por su parte, Bustamante (2015), determinó valores de NTD de 2,2 mg/L para el río Neverí, ligeramente similares a los obtenidos en este trabajo, indicando poca variación con el tiempo.

Con respecto al río Unare, con amplias zonas de influencia agrícola, y pocas fuentes puntuales relacionadas a descargas de aguas residuales e industriales, el principal aporte de NID puede estar asociado al uso de fertilizantes en exceso incorporados al cauce a través de las escorrentías; a su vez, Boada (2013) determinó que la cuenca del río Unare no tiene problemas de contaminación críticos con respecto al Nitrógeno, dado al mayor tiempo de residencia de las aguas en las cuencas obteniendo como resultado un intervalo de concentraciones para el río Unare de 0,1 a 5,7 mg/L de NID, donde los valores de NID obtenidos en este trabajo están dentro de dicho intervalo. En el río Unare la tendencia de NID es a disminuir del punto 1 hacia el





punto 3 en dirección de la laguna, mientras que la tendencia de NOD es inversa a la de NID, posiblemente a la acumulación de materia orgánica en proceso de descomposición. Sin embargo, al comparar los resultados obtenidos con los de Boada (2013) que están entre 0,2 y 2,5 mg/ NOD, los mismos también se ubican dentro del intervalo, lo que corrobora lo anteriormente mencionado por Boada (2013) sobre que el mismo no tiene problemas de contaminación críticos con respecto al nitrógeno.

El río Guapo presenta bajos valores de NID, tomando en consideración lo señalado por Bustamante (2015) sobre las relaciones NID: NOD, que indican que las formas inorgánicas de Nitrógeno son predominantes en las cuencas principalmente por aguas residuales no tratadas; mientras que el Nitrógeno Orgánico es predominante en las actividades agrícolas; en ese sentido, se puede inferir en relación a la concentración de NOD en este río, que está siendo influenciado, por las distintas actividades agrícolas que se realizan en la cuenca, lo que trae como consecuencia un incremento en las concentraciones de Nitrógeno, que pueden terminar en problemas como la eutrofización.

El río Tuy presenta las más altas concentraciones de NID en ambos puntos, Hernández (2011) reporta valores de NO_3^- de 13,83 mg/L en Boca de Páparo, los cuales son relativamente más bajos que los encontrados en este estudio ($[\text{NO}_3^-]$ en Apéndice 1), lo que indica un aumento de nitrógeno a través de esta especie, introducida a través de efluentes domésticos e industriales, aguas de escorrentías y a la alta densidad poblacional de la cuenca. Por otro lado, Bustamante (2015) reporta concentraciones de NTD de 9,8 mg/L en el río Tuy, al compararlo con los resultados de NID obtenidos en el presente trabajo, se puede inferir que la diferencia entre ambos, se asocia al aporte de NOD; sin embargo no fue posible determinar en este trabajo NTD y NOD, para describir la variación de Nitrógeno en el tiempo al comparar los resultados con Bustamante (2015).





A nivel Sur América, Bustamante (2015) indica la concentración de NTD para ríos nacionales tales como Chama 2,3 mg/L y Motatán 1,4 mg/L y para ríos internacionales como Negro 0,34 mg/L, Madeira 0,3 mg/L y Amazon-Obidos 0,33 mg/L, presentando mayor concentración de NTD los ríos nacionales, siendo los valores de concentración reportados en este trabajo similares a los del autor para algunos de los ríos, el cual indica que las posibles razones de la diferencia entre los ríos nacionales e internacionales en cuanto a la concentración de nitrógeno se deba al grado de desarrollo del cada país y el crecimiento poblacional alrededor de las cuencas fluviales, como también a los sistemas de tratamiento de aguas residuales. De igual forma, Camargo (2007) realizó una recopilación de una serie de criterios de calidad de agua con relación a la carga de nutrientes, para prevenir el fenómeno de eutrofización y proteger el ecosistema acuático, donde concluyó que los niveles seguros de NTD en las aguas se encontraran entre 0,5-1,0 mg/L.

Tomando en cuenta este último valor propuesto por Camargo (2007), se representó en la figura 15, el valor de 1 mg/L (límite superior) como una línea roja NR (Nitrógeno de Referencia), quedando en evidencia que todos los ríos tienen valores en o por encima de este límite, lo cual con el tiempo, puede terminar en un problema en los ecosistemas marino-continentales.

Azufre

La tabla 8 contiene los valores obtenidos para a Azufre Total Disuelto en su forma orgánica e inorgánica en los 5 ríos estudiados, mediante espectroscopia de óptica de emisión.



**Tabla 8:** Concentración de Azufre Total (STD), Inorgánico (SID) y Orgánico (SOD)

Río	Punto	STD (mg/L)	SID (mg/L)	SOD (mg/L)
Manzanares	1	3,63	2,93	0,70
	2	4,58	4,50	0,07
Neverí	1	13,59	10,70	2,89
	2	13,57	11,80	1,77
Unare	1	16,83	15,82	1,01
	2	33,25	35,02	-
	3	58,45	50,62	7,83
Guapo	1	16,37	NR	NR
	2	17,18	16,57	0,61
Tuy	1	18,61	15,93	2,67
	2	19,49	17,41	2,08

Elaboración Propia. ND = No determinado. NR = No realizado Datos poseen 95% de confianza

Los valores encontrados de STD varían en un rango de 3,63 a 58,45 mg/L para los ríos estudiados, perteneciendo el menor valor encontrado al punto 1 del río Manzanares y el mayor valor al punto 3 del río Unare. Por su parte los valores encontrados de SID varían en un rango de 2,93 a 50,52 mg/L, perteneciendo a los ríos Manzanares y Unare respectivamente, junto con SOD donde la variación reportada es de 0,07 a 7,83 mg/L. Cabe destacar que no se pudo determinar la concentración de SID para el punto 1 del río Guapo.

Mediante el siguiente gráfico (figura 16) se expresa la distribución de Azufre obtenida en este estudio.



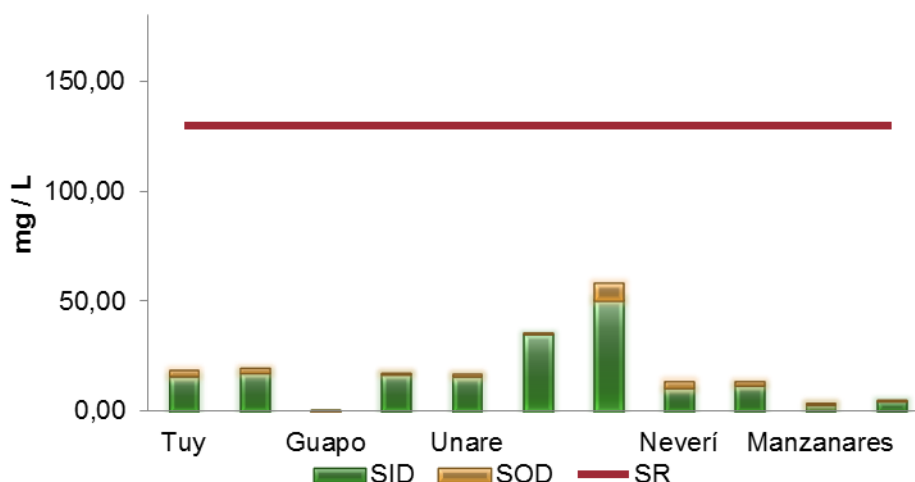


Figura 16: Distribución de Azufre Total Disuelto (STD) como Azufre inorgánico disuelto (SID), Azufre orgánico disuelto (SOD) y Azufre de referencia (SR)

En base a los resultados obtenidos se establece que el Azufre Disuelto encontrado en los sistemas estudiados, está en su forma inorgánica como SO_4^{2-} casi en un 90%; mientras que el 10% restante, se encuentra como Azufre Orgánico para los 5 ríos (Apéndice 1). La variación de un punto a otro en cada río, es casi nula manteniendo valores constantes con la distancia, con excepción del río Unare.

Andara (1993) en su estudio realizado en los ríos Manzanares, Neverí y Unare, reportó valores de SO_4^{2-} de 20,18, 25 mg/L respectivamente, destacando que estos se encontraban poco influenciados por la actividad antrópica, y que las concentraciones obtenidas tenían su origen en el aporte atmosférico y a la lluvia. Sin embargo, los valores obtenidos en este trabajo son ligeramente más altos para el punto 2 de Manzanares, y mucho más altos para los ríos Neverí y Unare, asociando este aumento a los cambios ocurridos en las distintas cuencas, como el crecimiento poblacional y las actividades desarrolladas en las zonas, donde se puede estar generando un aporte de SO_4^{2-} a través del uso de fertilizantes en exceso.





En relación al río Unare, que posee extensos sectores donde se desarrolla la agricultura, siendo fuentes no puntuales de aporte de SO_4^{2-} , se denota que el comportamiento del Azufre en la figura 16, aumenta en dirección a la desembocadura y a la laguna de Unare, es posible que este comportamiento este asociado al aporte de agua marina que se genera en estos puntos 2 y 3, los cuales introducen un porcentaje de Azufre en la zona de mezcla.

Por su parte, Hernández (2011) reportó valores de SO_4^{2-} de 46 mg/L en Boca de Páparo siendo este valor bastante similar a los obtenidos en la desembocadura, por lo cual se encuentra poca variación del SO_4^{2-} a pesar de ser un sistema altamente intervenido, de manera que esta especie depende esencialmente del aporte natural.

Con relación al río Guapo, no se posee el valor de SID en el punto 1, ya que no se pudo determinar al momento de realizar los análisis; sin embargo, se establece que el valor de STD corresponde en un 90% al SID, siguiendo la tendencia de los ríos restantes, además del punto 2 de este río; no obstante, no se poseen valores de referencia de estudios anteriores en el mismo, pero cabe considerar que se puede comparar estos valores con el restos de los resultados obtenidos, asociando su aporte a fuentes naturales.

En torno al SOD, asociado a la materia orgánica se encuentra en bajas proporciones, debido que al descomponerse, diferentes microorganismos como bacterias, tienden a formar S y luego este es oxidado para formar SO_4^{2-} , todo con el fin de poder utilizarlos en sus diferentes mecanismos, como por ejemplo, metabolizar los componentes del Azufre para generar el ATP (Adenosintrifosfato).

En el gráfico 16 se representa en una línea roja el Azufre de Referencia SR, el cual es el límite establecido por Maybek (1990) que coincide con la normativa venezolana, bajo el Decreto 833 de 130 mg/L SID en agua potable, denotando que los valores obtenidos para los ríos estudiados, está por debajo del límite, por lo cual se





infiere que no existe una influencia de Azufre que pueda alterar negativamente las condiciones del sistema.

Fósforo

A continuación se presenta en la tabla 9, los valores obtenidos en los 5 ríos estudiados para la concentración de Fósforo Total Disuelto (PTD) en sus dos formas orgánico e inorgánico.

Tabla 9: Concentración de Fósforo Total Disuelto (PTD), Inorgánico (PID) y Orgánico (POD)

Río	Punto	PTD ($\mu\text{g/L}$)	PID ($\mu\text{g/L}$)	POD ($\mu\text{g/L}$)
Manzanares	1	40	7	33
	2	99	67	33
Neverí	1	ND	ND	ND
	2	ND	ND	ND
Unare	1	60	27	32
	2	49	20	29
	3	88	35	53
Guapo	1	42	ND	ND
	2	30	ND	ND
Tuy	1	116	92	24
	2	184	121	62

Elaboración propia ND (No determinado) Datos poseen un 95% de confianza

Los valores determinados para PTD varían en un intervalo de 40 a 184 $\mu\text{g/L}$ para los ríos estudiados, perteneciendo el menor valor encontrado al punto 1 del río Manzanares, y el mayor valor al punto 2 del río Tuy. En cuanto al PID, los mismos varían entre 7 a 121 $\mu\text{g/L}$, perteneciendo a los ríos Manzanares y Tuy respectivamente. Con respecto a POD la variación reportada es de 24 a 62 $\mu\text{g/L}$ correspondientes al punto 1 y 2 del río Tuy. Cabe destacar que para el río Neverí los valores de PTD y PID





se encontraron por debajo del límite de detección de las técnicas aplicadas, caso similar con PID en el río Guapo.

Mediante el siguiente gráfico (figura 17) se expresa la distribución de Fósforo disuelto obtenida en este estudio.

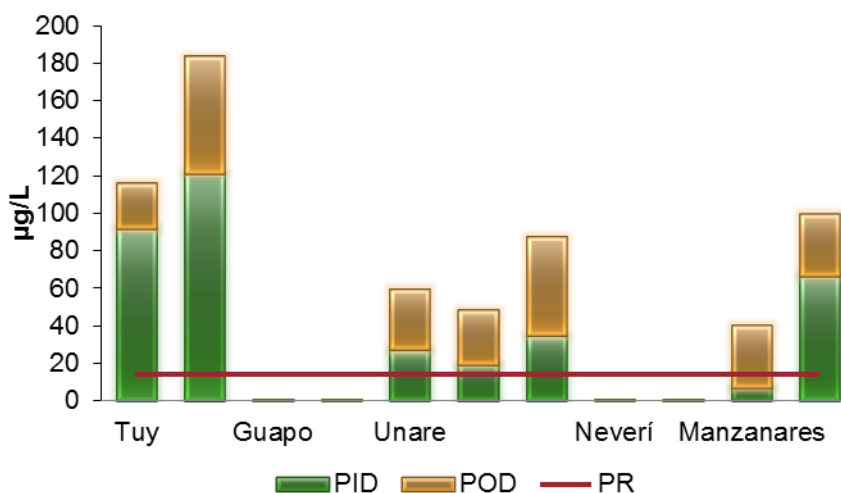


Figura 17: Distribución de Fósforo Total Disuelto (PTD) como Fósforo Inorgánico disuelto (PID), Fósforo Orgánico disuelto (POD), Fósforo de Referencia (PR)

Se puede observar que en Manzanares el PID se encuentra en menor proporción en el punto 1, aumentando considerablemente en el punto 2; por lo que es probable que el aporte del fósforo sea a través de las fuentes puntuales y no puntuales como plantas de tratamientos, agua industrial, agua de uso agrícola y uso de detergentes, ya que el río atraviesa la población de Cumaná en la cuenca baja, eso sin contar las actividades agrícolas que se desarrollan en la cuenca alta-media del río, que pueden aportar este elemento por el uso excesivo de fertilizantes, que son vertidos al río mediante las aguas de escorrentías. Con respecto al POD, este muestra un comportamiento constante para ambos puntos, donde se infiere, que pudiera estar relacionado con la descomposición de la materia orgánica.





En el río Unare se aprecia un equilibrio parcial entre PID-POD para los tres puntos, considerando que la cuenca posee una baja densidad poblacional en comparación con los otros ríos, el aporte de fósforo puede estar asociado al uso de fertilizantes, ya que en la zona hay extensos sectores bajo actividad agropecuaria, especialmente hacia la cuenca baja, de igual forma se incorporan descargas de aguas servidas de algunos poblados, así como también se estima descomposición de la materia orgánica.

Con respecto al río Tuy, se muestra una predominancia de PID en ambos puntos, posiblemente a causa de las descargas de aguas residuales domésticas que contienen detergentes a base de fósforo; así como descargas industriales y el uso excesivo de fertilizantes en la agricultura. Es importante indicar que este río ha sido reportado como uno de los sistemas fluviales más contaminados en la región centro-norte del país (Hernández, 2012).

Por otro lado, el PTD en el río Guapo, tiende a disminuir del punto 1 al 2, debido a un aporte considerable de agua potable tal como se mencionó anteriormente al discutir los parámetros fisicoquímicos. En cambio el hecho de que en el río Neverí no se haya detectado fósforo en solución, no se descarta la probabilidad de que el mismo esté presente adsorbido en los sedimentos de fondo y suspendidos o por actividad de microorganismos (Martínez, 2001).

Reddy et al (1990) indican que la fotosíntesis y la respiración pueden iniciar cambios significativos en el pH de la columna de agua sobre una base diaria, aumentando el mismo hasta 10, por lo cual dependiendo de la capacidad de amortiguadora de la columna de agua, se puede precipitar una porción de P como fosfato de calcio, volviendo a solución cuando las condiciones del sistema regresan a la normalidad (niveles de pH menor 8, con aumento de CO₂). También agrega que la retención de P por precipitación será significativa en aguas con alto Ca²⁺ y alcalinidad





tal como fue discutido para el caso del río Neverí, pero insignificante en las columnas de agua mal tamponadas.

Tomando como referencia el estudio realizado por Chen (2015) quién estableció que los valores de PTD en los lagos son de 14 $\mu\text{g/L}$, además de los valores establecidos por la agencia de protección medio ambiental de 16 $\mu\text{g/L}$ PID, valor que es representado en la figura 17; en ese sentido se observa que la concentración de fósforo en todos los ríos estudiados son mayor que el límite permisible para las aguas naturales, lo que en conjunto con nitrógeno pueden generar problemas ambientales como eutrofización de las aguas, baja oxigenación, baja biodiversidad de especies, entre otros.

Carga másica de C-N-S-P aportada al Mar Caribe

La tabla 10 presenta la carga másica aportada al Mar Caribe, de los elementos C-N-S-P, obtenidos a través de caudal de cada río en L/año, siguiendo la ecuación descrita a continuación.

$$W = C \cdot Q \quad \text{Ec. 14}$$

Dónde: W = Carga másica T/año

Q= Caudal L/año

C = Concentración T/L





Tabla 10: Carga Másica de C-N-S-P aportada al Mar Caribe

Río	Carga Másica T/año			
	C	N	S	P
Manzanares	5599	897	2975	65
Neverí	9338	1059	7148	ND
Unare	7014	956	11254	40
Guapo	1850	462	4010	7
Tuy	28536	6036	32634	308

Elaboración Propia

Debido a que las concentraciones de nitrógeno y fósforo en los sólidos disueltos son independientes de la litología, hidrología y geomorfología de las cuencas de los ríos estudiados, su transporte es en función de la escorrentía, mientras que el transporte de carbono y azufre dependen tanto de la escorrentía como de la litología (Andara, 1993); en ese sentido, las figuras 18 y 19 permite agrupar la descarga en cuanto a concentración de N-P y S-C al Mar Caribe.

La figura 18 representa el aporte del par C-S al Mar Caribe, obtenidos a partir de las concentraciones del punto 2 cercanos a la desembocadura, para los ríos Manzanares, Neverí, Guapo y Tuy, y del punto 1 para el río Unare, ya que en los puntos 2 y 3 de este río se identificó una posible influencia marina.



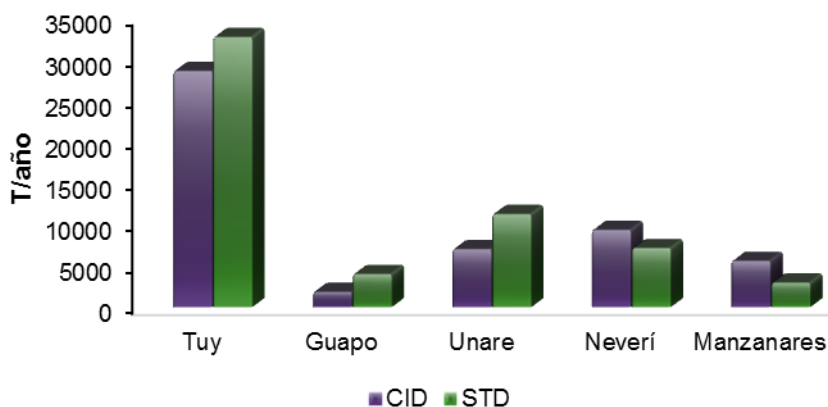


Figura 18: Aporte de par C-S al Mar Caribe

Para Carbono se tiene una variación de carga másica que disminuye de Oeste a Este, con excepción del río Unare y Guapo; es decir, el mayor aporte corresponde al río Tuy el cual posee el mayor caudal con 28536 T/año de CID mientras que el menor aporte corresponde al río Guapo con 1850 T/año. En el caso del río Guapo, el caudal está condicionado por la actividad de la presa ubicada 4,5 kilómetros al Sur de la población de El Guapo, por lo cual en base a Llanos (2003), se seleccionó el valor del caudal hasta la represa, siendo este el menor caudal de todos los ríos estudiados, por tanto genera un aporte menor de C y S hacia la Laguna de Tacarigua. Por su parte, Neverí le sigue a Guapo en orden creciente de caudal, sin embargo por las altas concentraciones de C y S, genera un mayor aporte de estos elementos al Mar Caribe, en comparación con Unare y Manzanares quienes poseen mayor caudal (tabla 2).

La carga másica de azufre presenta una variación similar al carbono, con el mayor aporte en Tuy 32634 de T/año de STD y el menor aporte en Manzanares de 2975 T/año de STD. Ahora bien, al comparar el río Neverí con el río Tuy, el cual tiene un caudal 3 veces mayor, se puede constatar lo señalado anteriormente, que el aporte de estos elementos al Mar Caribe no depende totalmente del caudal, sino de los niveles





de concentración de estos es las aguas, bien sea por aporte antrópico, o por la interacción del agua con litología presente.

Con respecto al par N-P, la figura 19 muestra la carga másica aportada al Mar Caribe, obtenidos de la misma manera que para el par C-S.

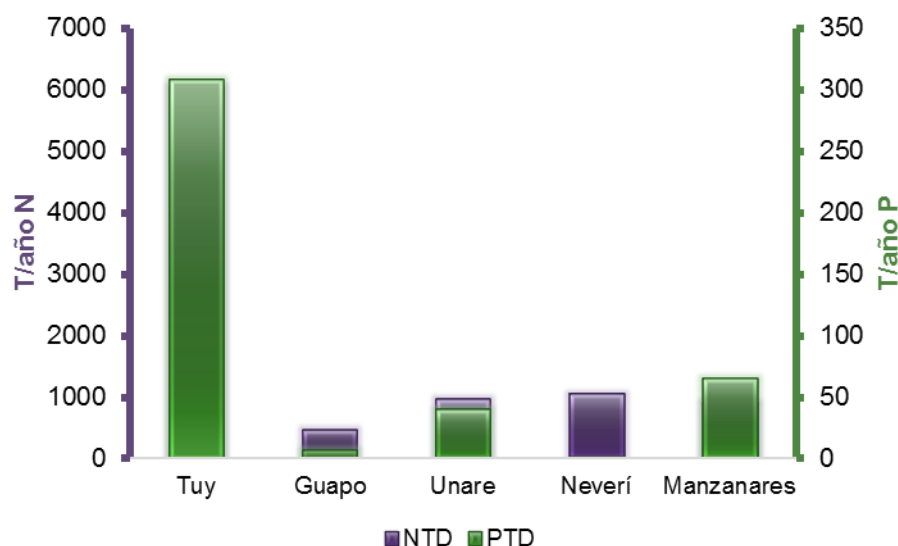


Figura 19: Aporte de par N-P al Mar Caribe

Para el río Tuy se presentan los valores más altos tanto para P como para N, siendo su aporte de 308 T/año de PTD y 6036 T/año de NTD, mientras el de menor aporte para ambos elementos es el río Guapo con 7 T/año PTD y 462 T/año NTD. Todos estos ríos, sin contar al Tuy, poseen valores muchos más altos a los reportados por Boada (2013) en los ríos Manzanares, Tuy, Neverí y Unare en lo que se refiere a NTD, lo que infiere una clara evidencia de degradación de las aguas de estos ríos. Al comparar los valores obtenidos de NTD con otros ríos, Bustamante (2015) indica que la carga anual transportada por los ríos nacionales Chama (3800), Motatán (1400) y los ríos internacionales Negro (340), Madeira (300), Amazon-Obidos (330) T/año





evidenciando el mismo comportamiento descrito en la sección de Nitrógeno, donde la tendencia es similar respecto a los ríos nacionales.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, se puede establecer un orden decreciente de aporte al Mar Caribe para cada elemento, representado en la tabla 11.

Tabla 11: Tendencia de los Elementos N-P en los ríos estudiados

Elemento		Tendencia				
N	Tuy	>	Neverí	>	Unare	> Manzanares > Guapo
P	Tuy	>	Manzanares	>	Unare	> Neverí > Guapo

Elaboración propia

Al observar estos ordenes, se puede inferir que el río Neverí está siendo afectado en mayor proporción por los desechos de aguas residuales no tratadas de la ciudad de Barcelona, mencionado anteriormente, los cuales aportan una mayor cantidad de compuestos nitrogenados al sistema, mientras que para el río Manzanares, la influencia del uso de fertilizantes a base de fósforo, así como la descargas industriales de la planta procesadora de pescado y los desechos sólidos y líquidos de los mercado Municipal y de Pescadores, cercanos a la desembocadura (Martínez, 2013) sea una de las fuentes que genera un aporte mayor de fósforo en este río .

En el caso del río Tuy, se puede indicar que el comportamiento de ambos elementos es similar, pudiendo inferir que son de una misma fuente, destacando entre estas las descargas de aguas residuales domesticas que contienen detergentes a base de fósforo; así como por altas concentraciones de compuestos nitrogenados, descargas industriales, y el por uso excesivo de fertilizantes en la agricultura, con contienen ambos elementos. Por su parte, el aporte de nitrógeno por el río Unare, se equipara al río Neverí, con diferencia a las fuentes que le dan origen mencionado anteriormente; así mismo es similar el aporte de fósforo del río Unare con el aporte del río Manzanares. El





río Guapo presenta los menores aportes de N-P, al igual que de C-S, tomando en cuenta el bajo caudal que este posee en comparación a los otros ríos.

Con relación a nitrógeno, Bustamante (2015) indicó aportes para los ríos Manzanares 4000 T/año de NTD, Neverí 1200 T/año de NTD), Unare 1400 T/año de NTD y Tuy 16400 T/año de NTD, al Mar Caribe; no obstante, los valores obtenidos en esta investigación son relativamente más bajos, lo que reafirma lo señalado por Bustamante (2015), en relación a que estas cuencas tienen cierta capacidad de amortiguación, por procesos de nitrificación y / o desnitrificación antes de la entrega al océano. Sin embargo, el río Tuy continúa presentando las concentraciones mayores de nutrientes, y el mayor aporte anual; en ese sentido Ramírez (1982) destaca que el río Tuy a pesar de tener aportes de ríos no contaminados a lo largo del cauce, no logra recuperarse totalmente debido a los efluentes contaminados que recibe en su trayectoria hacia el Mar Caribe.

Por otro lado, tomando en cuenta que los resultados obtenidos se corresponden a la época de lluvia, donde la mayoría de los trabajos referenciados en este estudio, indican que durante esta época se encuentran las menores concentraciones de estos elementos, por el efecto de dilución que se genera con mayor aporte de agua; sin embargo, Bustamante (2015) indica que la mayor parte (92%) de la carga anual NTD a la costa ocurre durante la estación lluviosa, demostrando que la descarga de agua juega un papel fundamental en el aporte de estos elementos, junto con la concentración que estos puedan tener.

A su vez van der Struijk (2010) realizó un estudio con diferentes escenarios tales como países desarrollados y subdesarrollados países industrializados, y aquellos dedicados a la agricultura, en los cuales con datos de la concentración de C, N, S y P del pasado y presente, realizó una proyección a futuro de las concentraciones de estos elementos en las aguas de los ríos, indicando que aquellos que se encontraban en vías de subdesarrollo y con crecimiento poblacional no controlado, serían los más afectados,





desencadenando problemas de eutrofización y baja biodiversidad de las especies que habitan en estas aguas, así como la pérdida de ecosistemas costeros, si no se controlan los aportes de estos elementos a las aguas.

En virtud a lo antes expuesto, y considerando estos dos elementos, que actúan como nutrientes de los ecosistemas, se encontraron concentraciones preocupantes para el caso del río Tuy, mientras que el resto de los ríos están bordeando los límites permisibles, se puede inferir que se está generando un aporte al Mar Caribe, que con el tiempo puede ocasionar problemas en las costas y lagunas a los cuales estos ríos surten diariamente, disminuyendo el oxígeno disuelto en las aguas, acidificándolas, o causando eutrofización, disminuyendo así la productividad primaria, lo que terminaría por romper con el equilibrio y el desarrollo de los ecosistemas costeros.





CONCLUSIONES

Al determinar las condiciones fisicoquímicas de los ríos Manzanares, Neverí, Unare, Guapo y Tuy, y las concentraciones de C-N-S y P se alcanzaron las siguientes conclusiones:

- Los valores de pH y conductividad se encontraron en un rango de 7,27-8,26, y de 277-4910 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivamente, donde los valores más altos están asociados a la zona de mezcla de agua salada con agua dulce del río Unare, estando estos valores dentro de lo establecido en la bibliografía para aguas naturales, y en conformidad con el Decreto Nacional 833 para las aguas de tipo 1 y 2 para el caso del pH.
- Los valores de conductividad indican que los ríos se encuentran bajo influencia antrópica, con aportes de aguas residuales no tratadas y desechos industriales, además de que en base a las Normas Sanitarias de Calidad del Agua Potable (1998), los ríos estudiados excepto el río Guapo, se encuentran en y sobre los límites permisibles, por lo que no es conveniente destinar estas aguas para el consumo de agua potable.
- Los valores de alcalinidad varían de 56 a 148 mg/L, donde los valores más altos corresponden al río Neverí y Tuy, mostrando una mayor intervención antrópica al recibir aguas residuales o de uso doméstico con altos contenidos de HCO_3^- .
- Las concentraciones reportadas para PTD en todos los ríos estudiados, se encuentran por encima de los límites permisibles, a causa del posible aporte de aguas residuales no tratadas, uso de fertilizantes en exceso, desecho de aguas con detergentes que incluyen Fósforo en su composición.





- La mayor concentración de STD se atribuye al río Unare (58,45 mg/L), distribuido en SID (50,62) y SOD (7,83) mg/L respectivamente. El comportamiento de los ríos estudiados es similar, dónde casi el 90% del azufre se encuentra en su forma inorgánica y el 10% en forma orgánica, encontrando que ningún de los ríos se encuentran siendo afectados negativamente por presencia del azufre.
- La mayor concentración de NTD se atribuye al río Neverí (3,20 mg/L), distribuido en NID (0,87) y POD (2,33) mg/L respectivamente, encontrando que las concentraciones reportadas para NTD en todos los ríos estudiados, se encuentran por encima de los límites establecidos para prevenir el fenómeno de eutrofización y proteger el ecosistema acuático.
- La mayor concentración de CID se atribuye al río Neverí (18 mg/L), mientras que la menor concentración corresponde al río Manzanares (7 mg/L). Se encontró que el mayor aporte de CID en los ríos Neverí y Tuy, está relacionado con la influencia antrópica a los cuales estos se encuentra sometidos.
- El mayor aporte de nutrientes en T/año para C, N, S y P, lo realizó el río Tuy, el cual posee un mayor caudal y a su vez una mayor influencia antrópica. No obstante el río Neverí el cual posee el menor caudal del resto de los ríos estudiados se encuentra en segundo lugar en cuanto a aporte de nutrientes.
- El río Neverí puede estar siendo afectado en mayor proporción por los desechos de aguas residuales no tratadas los cuales aportan una mayor cantidad de compuestos nitrogenados al sistema.
- El río Manzanares puede estar la influenciado por del uso de fertilizantes a base de Fósforo, así como la descargas industriales, desechos sólidos y líquidos cercanos a la desembocadura.





- Los resultados obtenidos son consonantes con los encontrados por Bustamante (2015) para los ríos Manzanares, Neverí, Unare y Tuy; sin embargo, a pesar de que los ríos estudiados posean una capacidad amortiguadora y de autodepuración, si los vertidos de aguas residuales, domesticas, industriales, además del uso de fertilizantes y fungicidas, no se controla, ocasionará problemas en las costas Venezolanas, que posee importantes reservorios naturales, para un futuro cercano.





RECOMENDACIONES

- Realizar una campaña de muestreo por un año, que abarque la época de sequía y lluvia, para poder observar la variación estacional de las especies estudiadas.
- Realizar un estudio individual para las cuencas de los ríos estudiados, para así identificar las fuentes puntuales de aporte de C, N, S, y P.
- Realizar un estudio en las desembocaduras de los principales ríos al Occidente del país, para obtener una data completa de los aportes de C, N, S y P, a lo largo de toda la costa Venezolana-Mar Caribe.
- Realizar medidas de oxígeno disuelto, Eh, para un mejor establecimiento de las condiciones fisicoquímicas del medio.
- Realizar medidas de carbono orgánico en los ríos estudiados para comprobar el aporte del mismo en los sistemas acuáticos.





APÉNDICE 1

Tabla 12: Concentración de algunos elementos mayoritarios.

Río	Punto de Muestreo	Cationes y Aniones mg/L												
		Ca	Mg	Na	Fe	Si	K	Cl-	F-	Br-	SO4 ²⁻	HCO3-	NO3-	STD
Manzanares	1	25	1	6	< LD	2	1	7	ND	ND	9	34	2	83
	2	41	2	23	< LD	2	3	56	ND	ND	13	44	6	182
Neverí	1	30	6	15	< LD	4	2	28	ND	ND	32	70	4	184
	2	34	7	27	< LD	4	3	49	ND	ND	35	90	3	246
Unare	1	32	14	35	< LD	2	10	101	ND	ND	47	54	4	293
	2	33	39	206	< LD	2	21	604	< LD	1	105	53	3	1062
	3	65	86	353	1	2	36	855	< LD	2	152	58	2	1604
Guapo	1	19	12	11	< LD	3	3					49		94
	2	16	14	13	< LD	4	2	12	ND	ND	50	40	2	147
Tuy	1	28	13	35	< LD	8	7	33	ND	ND	48	76	28	240
	2	29	14	38	< LD	9	8	38	ND	ND	52	87	16	266

STD (Sólidos Totales Disueltos) Ca+Mg+Na+K+Cl⁻ + SO₄²⁻ + HCO₃⁻

APÉNDICE 2

Tabla 13: Patrones estándar para cromatografía iónica, parámetros de calidad.

Aniones	Valor	Patrón 1	Patrón 2	Patrón 3	Patrón 4
NO ₃ ⁻	Teórico	5	85	170	250
	Experimental	4,93	83,7	170	242
SO ₄ ²⁻	Teórico	90	225	350	500
	Experimental	85,6	219	346	467

Replica	mg/L				
1	85,5				
2	90,9				
3	86,7				
Promedio	88	Exactitud	Absoluta	Relativa	%
S	3	SO ₄ ²⁻	11	0,03	3
	S (Desviación Estandar)	NO ₃ ⁻	3	0,02	2



**Tabla 14:** Patrones estándar para espectrometría óptica de emisión con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), parámetros de calidad.

Aniones	Valor	Patrón 1	Patrón 2	Patrón 3	Patrón 4
PT	Teórico	0,1	0,5	0,7	1
	Experimental	0,22	0,49	0,73	0,92
ST	Teórico	100	270	430	600
	Experimental	105	279	436	613

Replica	mg/L
1	322
2	320
3	319
Promedio	320
S	2
S (Desviación Estandar)	

Exactitud	Absoluta	Relativa	%
PT	0,06	0,34	34
ST	8	0,13	3

Tabla 15: Patrones estándar para método de Murphy-Raley, parámetros de calidad.

Patrón	*Patrón mg/L P	Absorbancia
0	0	0,003
0,2	0,168	0,185
0,4	0,336	0,308
0,6	0,504	0,470
0,8	0,672	0,603
1,2	1,008	0,911

* Concentración después de la dilución

Replica	ABS
1	0,351
2	0,358
3	0,350
Promedio	0,353
S	0,004
S (Desviación Estandar)	

LD	0,01
LQ	0,02
LD (Límite de detección)	
LQ (Límite de cuantificación)	

Muestras	Absorbancia	mg/L P	*[P]
SDT (d1)			
#1	0,620	0,8105	
SDT (d1)			
#2	0,608	0,7941	
* Concentración real SDT (Patrón Certificado)			





de los ríos Tuy, Guapo, Unare, Neverí y Manzanares, ubicados al Noreste de Venezuela.

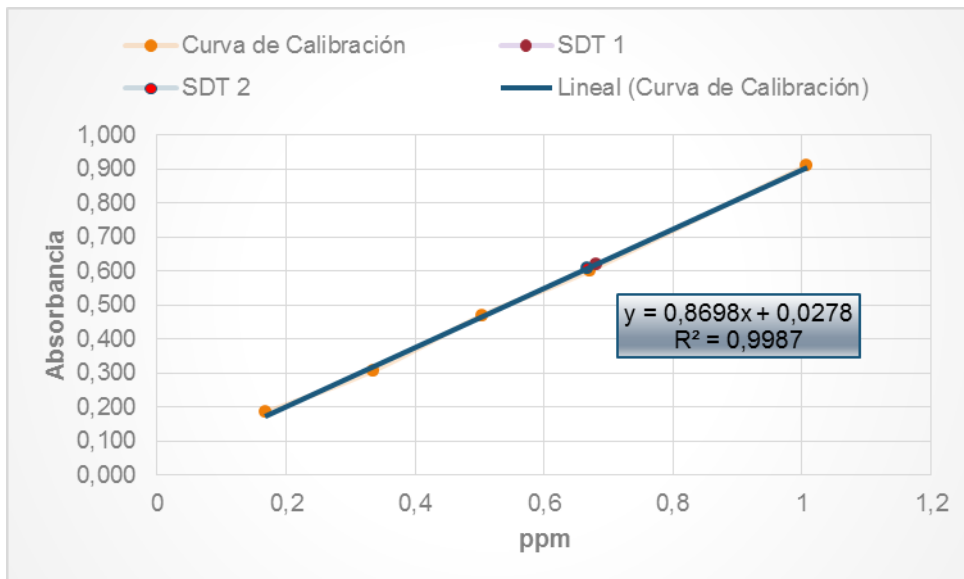


Figura 20: Curva de calibración de fósforo (P)





APÉNDICE 3

Algunos puntos de Muestreo

Río Guapo (Superior: Punto 1. Inferior: Punto 2)





Río Tuy Punto 1



Río Unare Punto 2





BIBLIOGRAFÍA

1. Andara, A. (1993). Transporte de nutrientes por los ríos Mitare, Tocuyo, Yaracuy, Unare, Neverí y Manzanares. (Tesis de Maestría), Postgrado en Geoquímica, UCV. Caracas.
2. Audesirk, T., (1999), *Biología la vida e la tierra*, Denver, Estados Unidos de América: Universidad de Colorado.
3. Baker, L., Herlihy, A., Kaufmann, P. y Eilers, J. (1991). Acidic Lakes and Streams in the United States: The Role of Acidic Deposition. *Science, New Series*, 252(5009), 1151-1154.
4. Boada, R., (2013), Deposition atmosférica total y flujos de nitrógeno soluble proveniente de los ríos Tuy, Unare, Neverí y Manzanares hacia la fosa de Cariaco. Implicaciones en el balance de nitrógeno de la fosa de Cariaco, (tesis doctoral), Centro de estudios avanzados, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Venezuela.
5. Bustamante, M., et al. (2015). Nitrogen management challenges in major watersheds of South America. *Environmental Research Letters*, 10.
6. Camargo, J., & Alonzo, A., (2007), Contaminación por nitrógeno inorgánico en los ecosistemas acuáticos: problemas medioambientales, criterios de calidad del agua, e implicaciones del cambio climático. *Revista Científica y Técnica de Ecología y Medio Ambiente Ecosistemas*, 16(2), 98-110.
7. Chen, M., Zeng, G., Zhang, J., Xu, P., y Chen, A., & Lu, L. (2015). Global Landscape of Total Organic Carbon, Nitrogen and Phosphorus in Lake Water. *Scientific Reports* 15043(5), 1-26.
8. Código Geológico de Venezuela: Léxico Estratigráfico de Venezuela, PDVSA, INTEVEP. Recuperado de <http://www.pdv.com/lexico/>.
9. Conde, F. Roberto, A. Schmidt, P. Lised, K. (2006). Estudio y Caracterización de los Acuíferos recientes; Ubicados al Norte de el Guapo, Entre los ríos Tuy y





Guapo, municipios Brión y Páez del Estado Miranda. Universidad Central de Venezuela, Venezuela.

10. Curtis, H., et al, (2008), *Biología*, Buenos Aires, Argentina: Panamericana S.A.
11. Dávila, J., (2011), *Diccionario Geológico*, Perú: Arth Grouting S.A.C.
12. *Decreto Presidencial 883 de las normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos*. (1995, 11 de octubre). Gaceta oficial de la República Bolivariana de Venezuela, n° 5.021 [extraordinaria], Octubre 11, 1995.
13. De Zuane, J., (1996), *Handbook of drinking water quality*, New York, United States of America: John Wiley & Sons, Inc.
14. Drever, J., (1988), *The geochemistry of natural waters*, Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, Inc.
15. Elliott, S., (2010), *El río y la forma. Introducción a la geomorfología fluvial*, Santiago de Chile, Chile: RIL.
16. Environmental Protection Agency, (1996). *Water-Quality Criteria*, United States.
17. Escobar, P. (1995). *Determinación de Fósforo Orgánico e Inorgánico en los Suelos y Sedimentos* (Tesis de pregrado). Universidad Central de Venezuela. Venezuela.
18. Fassbender, H., (1969), *Química de los Suelos*, Turrialba, Costa Rica: I.I.C.A.
19. Fuentes, F., & Massol-Deyá, A., (2002), *Manual de laboratorio: ecología de microorganismos*, Universidad de Puerto Rico.
20. Fuentes, Y., (2008), *Calidad bacteriológica del agua de las cuencas alta y media del río manzanares, estado sucre, Venezuela: modalidad investigación*, (tesis de pregrado), Universidad de Oriente, Venezuela.
21. Gianguzza, A. Pelizzetti, E. y Sammartano, S. (2002). *Chemestry of Marine Water and Sediments*. New York, USA. Springer – Verlag Berlin Heidelberg.
22. Gibbs, R., (1970). *Mechanisms Controlling Word Water Chemestry*, *Science ASSA New Series*, Vol. 170, (3962), pp. 1088-1090.





23. Granger, S. et al. (2007). Processes affecting transfer of sediment and colloids, with associated phosphorus, from intensively farmed grasslands: tracing sediment and organic matter. *Wiley InterScience*, (21), pp. 417– 422.
24. Gonzales de Juana, C., Iturralde de Arozena, J. y Picard, X. (1980), *Geología de Venezuela y sus Cuencas Petrolíferas*, Caracas, Venezuela: FONINVES.
25. Hem, J., (1985), *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*, Virginia, United States: U.S Geological Survey Water-Supply.
26. Henríquez, R., (2011). Caracterización geoquímica de metales pesados en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela, (tesis de pregrado). Universidad Central de Venezuela, Venezuela.
27. Hernández, N., (2011). Estudio geoquímico de los sólidos disueltos de la cuenca del río Tuy, (tesis de pregrado). Universidad Central de Venezuela, Venezuela.
28. Ingraham, J., & Ingraham, C., (1998), *Introducción a la microbiología*, Barcelona, España: Harriett Prentiss.
29. Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH). República Bolivariana de Venezuela. Recuperado de <http://www.inameh.gob.ve/web/>
30. Jiménez, B., (2001), *La contaminación ambiental en México*, México: Limusa, S.A. de C.V.
31. Kevern, N. Elliot, R. Flaherty, M. Jennings, H. y Zafft, D. (1989). A limnological survey of Paradise Lake, Emmett and Cheboygan counties. Department of Fisheries and Wildlife. Michigan State University. 120p.
32. Lampert, W. & Sommer, U., (2007), *Limnoecology*, United States: Oxford University Press Inc., New York.
33. Llanos, J. A. Yagüe, J. Sáenz de Ormijana, F. Cabrera, M. Penas, J. (2003). *Dam Maintenance and Rehabilitation*, Madrid, España. A.A. Balkema Publishers.
34. Manahan, S., (2007), *Introducción a la química ambiental*, México D.F., México: Reverté, S.A.





35. Martínez, R., Alvarado, J. y Senior, W., (2001). Estudio físico-químico de las aguas superficiales de la cuenca baja y pluma del río manzanares. *Interciencia*, 26(8), 342-351.
36. Márquez, A., Senior, W., Martínez, G., y Castañeda, J. (2002). Environmental conditions of the waters of the Manzanares River, Cumana-Sucre, Venezuela. *Boletín Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 41(1&2), 15-24.
37. Medina, L., Castañeda, J., y Pérez, G., & López, F. (2013). Variación espacio-temporal del caudal y el transporte de nutrientes en el río Manzanares. *Boletín Instituto de Oceanografía Venezuela*, 52(2), 67-75.
38. Meybeck, M., Chapman, D., y Helmer, R., (1990), *Global Freshwater Quality: a first assessment*, United Nations Environment Programme: Basil Blackwell. Inc.
39. Molina, L., (2002), Estudio preliminar del carbono orgánico disuelto en los ríos Orinoco, bita y meta, en el área de influencia de puerto Carreño, (tesis de pregrado), Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad de los Andes, Colombia.
40. Montiel, L., (1995), *Organización, Función y Ecología en los seres vivos: conceptos básicos*. Universidad Estatal a Distancia.
41. Murphy, J. & Riley, J., (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Annual. Chin. Acta*, 27, 31-36.
42. Navarro, A., (2011). Estudio geoquímico de metales pesados en los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy, (tesis de pregrado). Universidad Central de Venezuela, Venezuela.
43. *Normas sanitarias de calidad del agua potable*. (1998, 11 de Febrero). Gaceta oficial de la República Bolivariana de Venezuela, n° 36.395, Febrero 13, 1998.
44. Organización Mundial de la Salud, (2006), Guías para la calidad del agua potable: primer apéndice. Tercera edición.
45. Ortuño, A. et al. (2004). Relación entre litología y características hidroquímicas de las aguas subterráneas. Red de Control de la Calidad del Principado de Asturias. *Boletín Geológico y Minero*, 115 (1): 35-46





46. Oyarzún, J., (2009), Léxico sobre procesos y estructuras geológicas, Recuperado de <http://www.aulados.net/>.
47. Ongley, E. (1997). Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos. *Estudio FAO Riego y Drenaje* 55, 116.
48. Ramalho, R., (1996), *Tratamiento de las Aguas Residuales*, Quebec, Canada: Reverté, S.A.
49. Ramírez, A y Andara, A. (1993). Water chemistry and chemical weathering in northern Venezuelan drainages. *Chemical Geology*, (107), 317-318.
50. Ramírez, A. & Bifano, C., (1982), Contaminación Geoquímica del río Tuy: estudio de agua, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.
51. Reddy, K. Kadlec, R. Flaig, E. Gale, P. (1999). Phosphorus Retention in Streams and Wetlands: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 29(1), 83-146.
52. Rigola, M. (1990). *Tratamiento de Aguas Industriales: Aguas de proceso y Residuales*. Colombia: Marcombo.
53. Rojas, O., (2006), *Manual básico para medir caudales*. Quito, Ecuador: FONAG.
54. Rodríguez, D., Amaro, A., Coronel, J. y Taphorn, D., (2006). Los peces del río Aroa, cuenca del Caribe, Venezuela. *Memoria de la Fundación La Salle de Ciencias Naturales 2006 ("2005")*, 164, 101-127.
55. Roldán, G. (1992). *Fundamentos de la Limnología Neotropical*. Medellín, Colombia: Universidad de Antioquia.
56. Roldan, G., (2003). *Bioindicación de la calidad de agua en Colombia: propuesta para el uso del método BMWP/Col*. Colombia: Universidad de Antioquia.
57. Roldán, G., y Ramírez, J., (2008). *Fundamentos de la Limnología Neotropical*. Colombia: Universidad de Antioquia.
58. Sapiña, F., (2006), *¿Un futuro sostenible?*, Valencia, España: Maite Simón.
59. Skoog, D., West, D., y Holler, J., (1997), *Fundamento de Química Analítica: cuarta edición*. España: Reverté, S.A.





60. Sistema de información para la gestión integral de las aguas. República Bolivariana de Venezuela. Recuperado de <http://siga.geoportalsb.gob.ve/siga/index.php>.
61. Spivakov, B.YA., Maryutina, T.A. y Muntau, H. (1999). Phosphorous Speciation in Waters and Sediments. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 71(No. 11), pp. 2161-2176.
62. Standard Methods: para el Análisis de Agua y Aguas Residuales 2320 Alcalinidad. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra.
63. Torres, J. (2012). Flujo de nutrientes en la interfase agua-sedimento del sistema acuático tropical: Lago de Maracaibo, (Tesis Doctoral). Universidad del Zulia, Venezuela.
64. Urbani, F. (2002). Geología del área de la autopista y carretera vieja Caracas - La Guaira, Distrito Capital y Estado Vargas. Guía de excursión. *GEOS* 35, 27-40.
65. Valverde, T., et. al. (2005), *Ecología y medio ambiente*, México: Pearson Educación.
66. van der Struijk, L. F., and C. Kroeze (2010), Future trends in nutrient export to the coastal waters of South America: Implications for occurrence of eutrophication, *Global Biogeochem. Cycles*, 24, GB0A09, doi: 10.1029/2009GB003572.
67. Velázquez, M., (2011), Estudio geoquímico exploratorio de los sedimentos superficiales del delta del río Mitare, estado Falcón, (tesis de pregrado), Universidad Central de Venezuela, Venezuela.

