

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

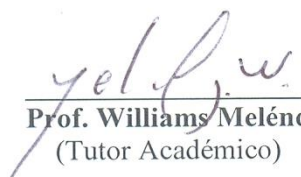


**ESTUDIO GEOQUÍMICO DE CI, NT y PI, ASOCIADOS A LOS SÓLIDOS  
DISUELTOS DE LAS AGUAS QUE DRENAN LA CUENCA DEL RÍO TUY,  
VENEZUELA**

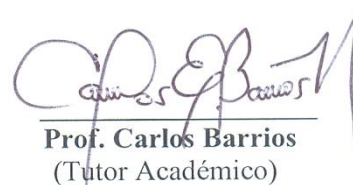
Trabajo Especial de Grado ante  
la ilustre Universidad Central de  
Venezuela, para optar por el título  
de Licenciada en Geoquímica por el  
**Br. Kevin J. Vega T.**

**Caracas, Abril del 2017**

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Estudio geoquímico de Cl, NT y PI, asociados a los sólidos disueltos de las aguas que drenan la cuenca del Río Tuy, Venezuela", presentado por el Br. Kevin Jesús Vega Torres, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Geoquímica.



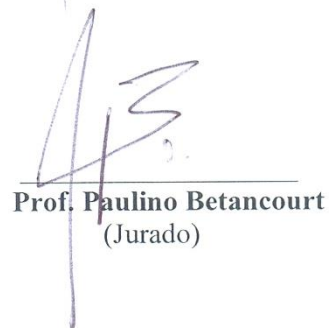
**Prof. Williams Meléndez**  
(Tutor Académico)



**Prof. Carlos Barrios**  
(Tutor Académico)



**Prof. Ramón Montero**  
(Jurado)



**Prof. Paulino Betancourt**  
(Jurado)

## AGRADECIMIENTOS

Primero que nada, agradezco a mi madre y a mi padre quienes nunca pusieron un “pero” en cuanto a las decisiones que he tomado, ya que siempre creyeron en mí, y cuya crianza y cuidados a lo largo mi vida permitieron que me convirtiese en una persona que pase lo que pase siempre podrá caminar con la cabeza en alto.

Agradezco a todo los profesores que he conocido a lo largo de mi carrera por impartirme las herramientas y conocimientos necesarios para el cumplimiento de esta importante meta.

Le doy las gracias a la Universidad Central de Venezuela y específicamente a la Facultad de Ciencias, ya que además de haberme formado académicamente dentro de sus muros, me permitió crecer como persona en muchos aspectos de la vida.

Quiero agradecer especialmente a los profesores Williams Meléndez y Carlos Barrios, que me guiaron en varias partes de mi carrera y, más importante aún, en la realización de este logro, a ellos agradezco todas las correcciones y críticas constructivas, con las cuales siempre estuve de acuerdo (casi siempre), ya que me enseñaron como se debe trabajar y estudiar para que una investigación de este tipo se cumpla correctamente y sea presentada de la manera más profesional posible. A ustedes, por ser dos pilares importantes en mi crecimiento como profesional de la ciencia y como persona, les doy las gracias.

A mis amigos y compañeros Karelys, Astolfo y Daylin, que siempre estuvieron allí, cada vez que los necesitase tanto en los buenos como en los malos momentos, durante la realización de este trabajo, les doy las gracias.

Quiero agradecer a mi compañera Luanda, ya que además de habernos apoyado mutuamente durante gran parte de nuestras investigaciones, se convirtió en una de las mejores personas que pude haber conocido en mi vida, siempre ha sido fácil hablar de todo contigo y por eso eres una de las personas que más quiero, que más admiro y en quien más confío.

Ahora quiero mencionar a una persona que admiro mucho tanto como amiga como profesional, ella se convirtió en una de las personas más importantes para mí en los últimos semestres de la carrera y es alguien que siempre me ha apoyado y poco a poco se fue convirtiendo en lo que yo llamaría "Mi mejor amiga". Génesis Chacón, gracias por permitirme ser tu amigo y gracias por apoyarme todo este tiempo tanto en las buenas como en las malas, espero que esta amistad dure por mucho más tiempo

Y si hablamos de los últimos semestres de la carrera, hay alguien a quien le debo mucho y quien también se ha convertido en uno de mis mejores amigos. Él es alguien que no lo piensa ni un segundo a la hora de ayudar a quien sea que se lo pida y por eso prácticamente tiene un apodo por cada persona que conoce. Le han dicho, burbuja, jimpashi, culucucu, winnie poh, igor, champa, toronto, gordito, gordo infeliz, gorda (nunca flaco), entre otros, pero soy uno de los pocos que siempre lo llama por su nombre; Ronald, gracias por ser mi amigo y por haberme ayudado tanto durante esta última fase de mi carrera, eres una de esas amistades que sin importar el tiempo o el lugar, espero que podamos compartir los malos, y más importante aún, los buenos momentos.

Por último quiero agradecer a todas aquellas personas que aportaron su granito de arena para que yo pudiera llegar hasta aquí, y que no pude mencionar ya sea porque mi memoria no se da abasto o simplemente porque tendría que escribir un capítulo completo de puros agradecimientos.

## RESUMEN

Fueron determinadas las concentraciones de carbono inorgánico disuelto (CI), nitrógeno total (NT) y fósforo inorgánico (PI) presentes en las aguas que drenan la cuenca del Río Tuy. Para lograr este objetivo se desarrolló una campaña de muestreo en época de lluvia, a lo largo de la cuenca del río, para su posterior análisis, en el cual se determinaron los parámetros fisicoquímicos de las aguas, así como los elementos antes mencionados. El pH de la cuenca estuvo en un rango de a 8,42 y 7,31, donde el valor más alto corresponde al Río Guare y el más bajo a un punto en el cauce principal del Río Tuy en Araguaita. Con respecto a la alcalinidad y la conductividad los valores se encontraron en los siguientes intervalos: 63-431 mg/L CaCO<sub>3</sub> y 151-2206 µS/cm respectivamente, correspondiendo los valores más altos a la quebrada Cúa y los más bajos al Río Taguacita. Para la determinación de los elementos de estudio fueron utilizadas las siguientes técnicas: análisis por quimioluminiscencia para NT y el método de Murphy-Raley para PI. La determinación CI se realizó por relación estequiométrica a partir de la alcalinidad expresada como mg/L de CaCO<sub>3</sub>, obtenida para cada punto mediante titulación potenciométrica. Los valores de CI estuvieron entre 7 y 51 mg/L, presentando el valor más alto en Quebrada Cúa y el más bajo en el Río Taguacita. Para NT el valor más alto se encontró en el Río Caucagua (3,37 mg/L) y el más bajo en la Hacienda Buen Paso (0,43 mg/L). Mientras que en la zona de los Valles del Tuy se evidencian los valores más altos de PI, donde se encuentra la Quebrada Cúa, la cual presenta el valor más elevado de toda la cuenca (351 mg/L). Esta última vierte sus aguas al Río

Tuy en un punto posterior a la entrada del río Guare, donde fue obtenido el valor mas bajo de PI (0,2 µg/L).

Los valores de PI fueron los más significativos desde el punto de vista ambiental, ya que en varios puntos superan los valores, estándar y de línea base, establecidos por la Agencia de Protección Ambiental. En cuanto a CI las concentraciones superan en distintos puntos los valores determinados para ríos considerados no intervenidos y también los reportados en otros sistemas fluviales regionales. Por su parte, al contrario del PI el NT no presento concentraciones por encima de los valores estándares establecidos en la gran mayoría de los puntos de muestreo.

**Palabras clave:** Río, Tuy, Solidos, Disueltos, Carbono, inorgánico, total, Nitrógeno, fósforo, carga, disuelta, estudio, geoquímico, sistema, fluvial, ríos, cuenca, Venezuela, aguas.

## INDICE DE CONTENIDOS

	<b>PAGINAS</b>
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
2.1    Objetivo general.....	4
2.2    Objetivos específicos .....	4
3. JUSTIFICACIÓN .....	6
4. MARCO TEORICO .....	7
4.1    SISTEMAS FLUVIALES .....	7
4.2    COMPOSICIÓN DE LAS AGUAS DE LOS RIOS .....	8
4.2.1    Gases disueltos.....	9
4.2.2    Iones mayoritarios .....	9
4.2.3    Nutrientes .....	10
4.3    PROCESOS FISICOQUIMICOS QUE CONTROLAN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS AGUAS	
4.3.1    Intercambio iónico .....	10
4.3.2    Adsorción .....	11
4.3.3    Precipitación .....	11
4.3.4    Coprecipitación .....	11
4.3.5    Acomplejamiento.....	12
4.4    PRINCIPALES FUENTES ANTRÓPICAS .....	12
4.4.1    Fuentes domésticas .....	12
4.4.2    Fuentes industriales .....	13
4.4.3    Fuentes agropecuarias.....	13
4.4.4    Fuentes de Fósforo. ....	14
4.4.5    Fuentes de Nitrógeno. ....	14
4.5    CLASIFICACIÓN DE LAS AGUAS DE ACUERDO A SU USO.....	15
4.6    COMPORTAMIENTO BIOGEOQUÍMICO .....	20
4.6.1    CARBONO .....	20
4.6.2    NITRÓGENO.....	21
4.6.3    FÓSFORO .....	23

4.7	EFFECTOS DE LA INTRODUCCIÓN DE N Y P, EN LAS AGUAS .....	24
4.7.1	Efectos en la salud.....	24
4.7.2	Acidificación .....	25
4.7.3	Eutrofización .....	25
4.8	CALIDAD DE LAS AGUAS EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE P Y N. ....	26
4.9	ANTECEDENTES .....	27
4.10	ZONA DE ESTUDIO.....	32
4.10.1	Ubicación.....	32
4.10.2	Relieve.....	33
4.10.3	Hidrografía .....	33
4.10.4	Clima .....	33
4.10.5	Geología .....	33
5.	MARCO METODOLÓGICO .....	35
5.1	ETAPA PRE-CAMPO .....	36
5.2	ETAPA DE CAMPO .....	36
5.3	ETAPA DE LABORATORIO .....	40
5.3.1	Tratamiento de la muestra .....	40
5.3.2	Determinación de la alcalinidad.....	40
5.3.3	Análisis de nitrógeno total disuelto (NTD).....	42
5.3.4	Análisis de fosforo inorgánico (PID).....	42
5.4	TRATAMIENTO ESTADÍSTICO .....	45
6.	PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	46
	Parámetros fisicoquímicos.....	46
	Carbono Inorgánico Disuelto (CID) .....	57
	Nitrógeno Total Disuelto (NTD) .....	60
	Fósforo Inorgánico Disuelto (PID).....	65
7.	CONCLUSIONES.....	69
8.	RECOMENDACIONES.....	71
9.	APENDICE .....	72
10.	BIBLIOGRAFÍAS.....	73

**INDICE DE TABLAS**

<b>TABLA 1.</b> Valores máximos permitidos para los parámetros en las aguas tipo 1A. ....	<b>17</b>
<b>TABLA 2.</b> Valores máximos permitidos para los parámetros en las aguas tipo 1B. ....	<b>17</b>
<b>TABLA 3.</b> <i>Valores máximos de concentración de elementos y compuestos, permitidos para las aguas tipo 1A y 1B.</i> .....	<b>18</b>
<b>TABLA 4.</b> Valores máximos de concentración de compuestos, permitidos para las aguas tipo 2A y 2B. ....	<b>19</b>
<b>TABLA 5.</b> Concentraciones de COD en ríos, según el medioambiente climático de la zona (Meybeck, 1982).....	<b>21</b>
<b>TABLA 6.</b> Especies orgánicas disueltas ( $\mu\text{g/L}$ ) (Tomado de Meybeck, 1982). ....	<b>24</b>
<b>TABLA 7.</b> Valores de líneas base para C, N y P en el Río Tuy, reportados por Ramírez et al, 1988 (tomado de Andara 1993) .....	<b>24</b>
<b>TABLA 8.</b> Afluentes pertenecientes a la cuenca del río Tuy. ....	<b>36</b>
<b>TABLA 9.</b> Puntos de muestreo en el cauce principal del Río Tuy. ....	<b>37</b>
<b>TABLA 10.</b> Valores de Conductividad, pH y alcalinidad en el Río Tuy. ....	<b>56</b>

<b>TABLA 11.</b> Valores de Conductividad, pH y alcalinidad en los puntos de muestreo determinados por Hernández (2011).....	<b>57</b>
<b>TABLA 12.</b> Concentraciones de CID el Río Tuy. ....	<b>60</b>
<b>TABLA 13.</b> Concentraciones de NTD en el Río Tuy.....	<b>65</b>
<b>TABLA 14.</b> Concentraciones de PID en el río Tuy.....	<b>69</b>
<b>TABLA 15.</b> Patrones estándar para método de Murphy-Raley, Patrones certificados. ....	<b>72</b>

### **INDICE DE FIGURAS**

<b>FIGURA 1.</b> Cuenca del río Tuy-Puntos de Muestreo.....	<b>39</b>
<b>FIGURA 2.</b> Determinación de alcalinidad. ....	<b>41</b>
<b>FIGURA 3.</b> Determinación de PID- Preparación del reactivo combinado. ....	<b>43</b>
<b>FIGURA 4.</b> Determinación de PID- Preparación de patrones de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . ...	<b>44</b>
<b>FIGURA 5.</b> Determinación de PID- Patrones para la Curva de Calibración. ....	<b>44</b>
<b>FIGURA 6.</b> Determinación de PID- Análisis mediante espectrometría UV. ...	<b>45</b>
<b>FIGURA 7.</b> Valores de pH en el cauce del Río Tuy y afluentes principales..	<b>49</b>
<b>FIGURA 8.</b> Distribución del pH en el cauce principal del Río Tuy. ....	<b>49</b>
<b>FIGURA 9.</b> Valores de conductividad en el cauce del río Tuy y afluentes principales. ....	<b>52</b>
<b>FIGURA 10.</b> Distribución de la conductividad en el cauce principal del río Tuy. ....	<b>52</b>

<b>FIGURA 11.</b> Valores de alcalinidad en el cauce del río Tuy y afluentes principales. ....	<b>54</b>
<b>FIGURA 12.</b> Distribución de la Alcalinidad en el cauce principal del río Tuy. ....	<b>55</b>
<b>FIGURA 13.</b> Concentraciones de CID en el cauce del río Tuy y afluentes principales. ....	<b>59</b>
<b>FIGURA 14.</b> Concentraciones de NTD en el cauce del río Tuy y afluentes principales. ....	<b>63</b>
<b>FIGURA 15.</b> Distribución de NTD en el cauce principal del río Tuy. ....	<b>64</b>
<b>FIGURA 16.</b> Concentraciones de PID en el cauce del río Tuy y afluentes principales. ....	<b>68</b>
<b>FIGURA 17.</b> Distribución de PID disuelto en el cauce principal del río Tuy. .	<b>68</b>
<b>FIGURA 18.</b> Curva de calibración para la determinación de P. ....	<b>73</b>

## 1. INTRODUCCIÓN

Los ríos son importantes sistemas de abastecimiento de agua para el consumo doméstico, agrícola e industrial, además de fuentes esenciales de energía mediante la construcción de plantas de energía hidroeléctrica. De igual forma pueden ser usados como vías de transporte y convertirse en una fuente de trabajo de manera que se pueden realizar tareas como la pesca, acuicultura o turismo. Cuando se consideran como parte del planeta Tierra, los ríos y las corrientes de agua representan un vínculo básico en el reciclado constante del agua del planeta. Por otro lado el agua de escorrentía es el agente dominante de la alteración del paisaje, erosionando y transportando más sedimento que cualquier otro proceso (Tarbuck y Lutgens, 2008).

La composición de las aguas de los ríos desde el punto de vista natural, viene dada por una fracción inorgánica asociada principalmente al contacto de las aguas con la litología circundante, y un componente de origen atmosférico asociado a precipitaciones y la temperatura. Por otra parte, también existe una fracción orgánica aportada principalmente por la vegetación, que está presente en las aguas como materia orgánica disuelta (MOD) y materia orgánica en suspensión. La MOD es producto de la lixiviación de sustancias húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos) y sustancias no húmicas (carbohidratos aminoácidos, fenoles, ácidos orgánicos, lignina, entre otros). Este tipo de sustancias están compuestas principalmente por C, N, S, P, estos presentan una importancia marcada en el ecosistema, además de ser nutrientes esenciales para el desarrollo de la vegetación, intervienen en distintos procesos orgánicos como la fotosíntesis, son parte de la estructura de las formas biológicas y son claves en la síntesis de nutrientes desarrollada por ciertos microorganismos para su sustento, interviniendo en distintas cadenas alimenticias dentro del sistema.

Los elementos pertenecientes a la fracción inorgánica, y los que corresponden a los constituyentes mayoritarios de la materia orgánica son transportados por los ríos en tres fases: carga de fondo, carga en suspensión y carga disuelta. Esta última ha sido definida como el material cuyo tamaño es menor a  $0,45 \mu\text{m}$  y se componen de sólidos coloidales y disueltos (Sabater, 2009). Además la distribución química de los distintos elementos en las aguas, incluyendo a los principales componentes de la MOD, va a depender de una serie de procesos físico-químicos (intercambio iónico, adsorción, coprecipitación, acomplejamiento, precipitación y floculación). Estos procesos ocurrirán en las distintas especies químicas de acuerdo a condiciones que dependen de parámetros como pH, potencial redox, conductividad, oxígeno disuelto, temperatura y alcalinidad. (Hernández, 2011). Dichos factores en conjunto con la entrada de distintos afluentes al cauce principal, otorgan al río la capacidad de auto purificarse (Blanco, 2007).

Sin embargo existe un factor antrópico que afecta la composición química de las aguas, el cual está asociado a un acelerado crecimiento poblacional e industrial, que genera un deterioro progresivo de la calidad de las aguas superficiales. A esto se le suma el uso desmedido, de herbicidas, insecticidas y fertilizantes, en las actividades agrícolas y agropecuarias.

## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las principales fuentes de material antrópico que puede alterar la composición de las aguas de los ríos, provienen de fuentes asociadas a afluentes domésticos y fuentes industriales, que generan desechos cuya naturaleza fisicoquímica dependerá del tipo de proceso involucrado, además de fuentes agrícolas donde las aguas arrastran parte de los herbicidas, insecticidas y fertilizantes que son utilizados en estas actividades (Raudel, 2002). Esto puede traer distintos tipos de consecuencias dependiendo de cuáles son los elementos aportados al sistema, entre estos están C, N, S, P. Altas concentraciones de estos elementos pueden afectar de distintas formas el sistema, como puede ser un cambio en las condiciones fisicoquímicas de las aguas, haciendo que estas no sean aptas para la subsistencia de distintos organismos, o afectar directamente a especies que no están adaptadas a concentraciones muy elevadas de los mismos. Dichas concentraciones pueden llegar a las aguas que sirven para el consumo de la población, teniendo así la capacidad de poner en riesgo la salud de las personas. Esto último representa un problema mayor si dichos compuestos orgánicos se encuentran en la carga disuelta, ya que su distribución en la cuenca es más efectiva y al ser las aguas para el consumo, estos pueden afectar de forma más directa al ser humano, que si se encontraran en sedimentos o sólidos suspendidos

Al norte de Venezuela existe una serie de cuencas hidrográficas de gran importancia entre las que está la cuenca del Río Tuy, la cual es una de las principales fuentes de abastecimiento de agua para parte del distrito capital y abarca todo el territorio del estado Miranda. Debido a que sus aguas son utilizadas para el consumo doméstico, la realización de actividades industriales, agrícolas y pecuarias, pueden estar aportando distintos elementos al río, por lo que han realizado diversos estudios (Yanes, 1980;

Raices, 1982; Henríquez, 2011; Navarro, 2011; y Hernandez, 2011), que incluyen la determinación de elementos mayoritario, minoritarios y trazas, pero la mayoría de estos asociados al análisis de componentes inorgánicos, y solo aquellos referidos a sedimentos y sólidos suspendidos (Meléndez, 1987; Nasser 2012, Chacón, 2013) han considerado la presencia de elementos como el C, N, S, P en esta importante cuenca. Sin embargo, no se tiene conocimiento, más actualizado, de cuál es la composición desde el punto de vista de estos elementos, específicamente carbono inorgánico (CI), fósforo inorgánico (PI) y nitrógeno total (NT), que permitan evaluar el aporte, de estas especies, generado por fuentes naturales y antrópicas. Por lo que al tener en cuenta, la importancia de estos elementos para el ecosistema, el riesgo de que un incremento en sus concentraciones puedan ponerlo en peligro y la importancia que representan las aguas de la cuenca para el desarrollo de la población, surge la siguiente interrogante: ¿Estarán siendo aportadas concentraciones significativas de los elementos C, N y P, a la carga disuelta de las aguas que drenan la cuenca del río Tuy? Para lograr responder esta interrogante serán planteados los siguientes objetivos:

## **2.1 Objetivo general**

Realizar un estudio geoquímico de C, N, y P, asociados a la carga disuelta de las aguas que drenan la cuenca del río Tuy.

## **2.2 Objetivos específicos**

- Evaluar el estado del sistema mediante la determinación de los parámetros pH, alcalinidad y conductividad eléctrica, en las aguas las aguas del río Tuy.
- Determinar la concentración de carbono inorgánico, nitrógeno total y fósforo inorgánico, en las aguas.

- Identificar las posibles fuentes naturales y/o antrópicas que pueden estar aportando estos elementos a las aguas del río Tuy.

### 3. JUSTIFICACIÓN

La presente investigación permitirá determinar si están siendo aportadas concentraciones significativas de C, N y P, a los sólidos disueltos de las aguas que drenan la cuenca del Río Tuy por fuentes naturales y/o antrópicas, asociadas a afluentes domésticos y actividades industriales, agropecuarias y agrícolas. Esto permitirá evaluar si, debido al aporte de dichos elementos, las condiciones del sistema han sido alteradas, y si estas son un potencial peligro para los ecosistemas asociados al Río Tuy y a otros ecosistemas acuáticos interconectados, y por lo tanto se podrá determinar si las especie químicas aportadas tienen la capacidad de poner en riesgo la salud de las poblaciones que usan las aguas del río para el consumo.

Finalmente, este estudio podría aportar información que pueda contribuir en la elaboración de futuros planes de remediación y exigir el control y tratamiento de la descarga de desechos, que introduzcan a las aguas los elementos en los que se basa la investigación, a los involucrados en las distintas actividades que son realizadas en zonas próximas al río.

## 4. MARCO TEORICO

La presente investigación requiere del conocimiento de ciertos aspectos, referentes al sistema de estudio y los distintos procesos que intervienen en él, los cuales controlan la distribución de los elementos de estudio. Además se mostraran ciertos aspectos teóricos, desarrollados por distintos autores, que tienen gran relevancia en el entendimiento del trabajo y la comprensión de los resultados obtenidos.

### 4.1 SISTEMAS FLUVIALES

En un planeta principalmente modelado por el agua, los ríos solo representan una fracción pequeña del total del agua ( $2000 \text{ Km}^3$ ). Dicho valor es menor que la de cualquier otro reservorio hidrológico. Sin embargo la constante renovación de los ríos hace que casi toda el agua circule por los sistemas fluviales (Sabater, 2009). Estos sistemas fluviales también erosionan y transportan grandes cantidades de sedimentos, jugando un papel importante en la erosión de los continentes y la formación de deltas en márgenes costeros.

Los ríos forman una red ramificada y jerárquica, en la que los pequeños cauces confluyen formando cauces mayores, y así sucesivamente hasta formar grandes sistemas fluviales (Sabater, 2009). Por lo tanto, un sistema fluvial se puede definir como, el sistema de canales conectados en un sistema de drenaje (cuenca).

La escorrentía anual de los continentes es alrededor de  $39 \times 10^{12} \text{ m}^3 \cdot \text{yr}^{-1}$  ( $1.24 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ), y gran parte de esta es descargada a través de un pequeño número de grandes sistemas fluviales (Sabater, 2009). La mayoría de los ríos del mundo son explotados en algún grado para satisfacer las necesidades de agua de la sociedad, incluyendo los usos industriales,

agrícolas y municipales, el transporte, el envío, la recreación y la generación de energía hidroeléctrica. Estas actividades generalmente compiten con las necesidades ecológicas de los sistemas acuáticos (por ejemplo, el caudal mínimo, vías navegables, calidad del agua, la temperatura estable del agua) (Marshall, 2013).

La capacidad erosiva del río que transporta grandes cantidades de sedimentos a las aguas y la intervención antrópica que altera las condiciones o genera desechos que son arrojados a estas, sumados a los distintos procesos fisicoquímicos que ocurren en el sistema, le otorgan a las aguas del río su composición química.

#### **4.2 COMPOSICIÓN DE LAS AGUAS DE LOS RIOS**

El material que transporta un río puede dividirse en disuelto y sólido. En el material sólido, es posible distinguir un material suspendido en las aguas del río denominado sólidos suspendidos y un material que es movilizado en el fondo del río sin permanecer mucho tiempo en suspensión. La separación entre el material particulado y el disuelto no es absoluta; en la práctica se distingue por filtración, utilizándose normalmente filtros de 0,45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro (Sabater, 2009). La carga disuelta vendría a ser ese material cuyo tamaño es menor a 0,45  $\mu\text{m}$ . La mayor porción de la carga disuelta transportada por la mayoría de las corrientes es suministrada por la erosión y la meteorización de la litología asociada a la cuenca. Cuando el agua atraviesa el terreno, lo primero que adquiere son los componentes solubles del suelo. A medida que profundiza a través de grietas y poros del lecho de roca subyacente, puede disolver mayor cantidad de materia mineral. Por último, gran parte de esta agua, rica en especies solubles, llega a las corrientes fluviales. La cantidad de material transportado en solución es muy variable y depende de factores como el clima (temperatura y precipitación) y el ambiente geológico (litología y relieve) (Tarbuck y Lutgens, 2008). Por esto

la variación en la composición química de los ríos se puede atribuir a tres factores: (1) clima; (2) marco geológico; y (3) factores biológicos (Vegetación), incluyendo la abundancia y composición de la biota dentro del cuerpo de agua y su cuenca. Cada uno de estos factores puede a su vez ser influenciado por la actividad antrópica, controlando así en las aguas la presencia de gases disueltos, cationes, aniones y nutrientes (Aldstadt *et al*; 2009).

#### 4.2.1 Gases disueltos

Los gases disueltos de mayor interés en gran parte de los ecosistemas acuáticos son oxígeno y dióxido de carbono. Ambas moléculas son no polares, por lo tanto, estas se dividen en la interface aire-agua lo que genera que la hidratación por el agua sea mínima y su solubilidad muy baja. Estos gases tienen una gran importancia ya que ambos influyen y reflejan procesos biológicos, por lo que pueden ser usados como trazadores de flujo de electrones en un ecosistema. En el caso de la fotosíntesis, la energía se deriva de la luz y el agua es el donante de electrones, con la producción resultante de O<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> también puede ser reducido por bacterias quimioautotróficas, utilizando otros donantes de electrones alternativos, tales como amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), el metano (CH<sub>4</sub>) y sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S). (Aldstadt *et al*; 2009).

#### 4.2.2 Iones mayoritarios

Estos iones contribuyen significativamente a la salinidad del agua. Entre los principales cationes generalmente son incluidos Ca<sup>2+</sup>; Mg<sup>2+</sup>; Na<sup>+</sup>; y K<sup>+</sup>, mientras que en los principales aniones HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; Cl<sup>-</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y, en algunos casos, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La abundancia absoluta y relativa de los iones mayoritarios hidratados en ríos y lagos está controlada por tres factores: la litología de la cuenca, las precipitaciones y los procesos de evaporación-

cristalización. (Aldstadt *et al*; 2009). De igual forma existen en solución una serie de elementos que son vitales en las formas biológicas de este sistema, las cuales son denominadas nutrientes.

#### **4.2.3 Nutrientes**

Uno de los principales nutrientes en aguas es el nitrógeno (N), el cual es transportado en los ríos en forma inorgánica disuelta ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), además de formas orgánicas disueltas y partículas. Estos últimos incluyen células vivas y material detrítico, así como una gran variedad de compuestos orgánicos disueltos que son liberados a través de la exudación, la excreción y la descomposición. A diferencia de N, el fósforo (P), el cual constituye otro nutriente importante, se transporta principalmente en la fracción de partículas. Las concentraciones de P disuelto (incluyendo  $\text{PO}_4^{3-}$  y otras formas reactivas) son bajas debido a la absorción biótica y la alta afinidad de sorción por parte de partículas minerales (por ejemplo, arcilla) (Bukaveckas, 2009).

La presencia de estos componentes en las aguas va a depender de una serie de procesos fisicoquímicos, como intercambio iónico, adsorción, coprecipitación, acomplejamiento y precipitación, que controlan como es la distribución de las especies en las distintas fracciones que constituyen el sistema (carga de fondo, carga suspendida y carga disuelta).

### **4.3 PROCESOS FISICOQUÍMICOS QUE CONTROLAN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS AGUAS**

#### **4.3.1 Intercambio iónico**

El intercambio iónico es un proceso mediante el cual los iones retenidos en un sólido poroso, esencialmente insoluble, son intercambiados por los iones de una disolución que se entra en contacto con el sólido (Skoog, *et al*;

2001). Este proceso implica el intercambio de uno o más iones desde una solución con uno o más iones retenidos en sitios sobre la superficie de una partícula sólida o una macromolécula (Bleam, 2011).

#### **4.3.2 Adsorción**

La adsorción es un fenómeno superficial, que es definido como el aumento de la concentración de un componente particular en la superficie o la interfaz entre dos fases. En cualquier líquido o sólido, los átomos en la superficie están sujetos a fuerzas desequilibradas de atracción normal al plano de la superficie. Estas fuerzas son simplemente extensiones de las fuerzas que actúan dentro del cuerpo del material y en última instancia, son responsables del fenómeno de adsorción (Faust *et al*; 1987).

#### **4.3.3 Precipitación**

La precipitación es el proceso mediante el cual, en una solución saturada, los iones átomos o moléculas son agrupados para formar un sólido estable. Esté consiste en una competencia entre numerosos procesos de nucleación y el crecimiento de los núcleos ya formados (Skoog *et al*; 2001). Estos procesos al depender de ciertos parámetros fisicoquímicos, como el pH, Eh, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto y temperatura, pueden ser alterados por la entrada de compuestos químicos que cambiar el equilibrio donde estos parámetros mantienen niveles naturales. Estos compuestos pueden tener un origen antrópico, siendo las principales fuentes las domésticas, las industriales y las agrícolas.

#### **4.3.4 Coprecipitación**

La coprecipitación es un proceso donde otros compuestos normalmente solubles en la disolución son separados de ésta durante la formación del precipitado. Es posible distinguir cuatro tipos de coprecipitación: adsorción en

la superficie, formación de cristales mixtos, oclusión y atrapamiento mecánico. La adsorción en la superficie y la formación de cristales mixtos son procesos en equilibrio, mientras que la oclusión y el atrapamiento mecánico están controlados por la cinética de crecimiento del cristal (Skoog *et al*; 2001).

#### **4.3.5 Acomplejamiento**

El acomplejamiento es un proceso mediante el cual iones o moléculas, llamados ligandos, actúan como donadores de electrones para enlazarse a un átomo metálico central (Chang, 2002)

### **4.4 PRINCIPALES FUENTES ANTRÓPICAS**

#### **4.4.1 Fuentes domésticas**

Las fuentes domésticas corresponden a uno de los mayores aportes de material antrópico, debido a los grandes volúmenes de aguas residuales domésticas producidas, las cuales transportan compuestos orgánicos, detergentes, jabones y aceites que, en su mayor parte, son colectadas por los sistemas de alcantarillado (Raudel, 2002).

Debido al rápido crecimiento de las ciudades, la mayoría de las áreas suburbanas no están conectadas a los sistemas de alcantarillado y disponen sus aguas residuales en fosas sépticas o directamente a los cuerpos de agua. Esto hace que puedan clasificarse las aguas residuales según su facilidad de manejo en aguas controlables, las cuales son conducidas por sistemas de alcantarillado separados y no controlables, que son todas aquellas que no estén conectadas al sistema (Raudel, 2002).

#### **4.4.2 Fuentes industriales**

Están asociadas al desarrollo de actividades correspondientes a la extracción de recursos naturales y su transformación en bienes de consumo, para satisfacer las necesidades de la población. Estas actividades descargan volúmenes considerables de aguas residuales, cuya naturaleza fisicoquímica dependerá del tipo de proceso al que se refiera, pudiendo ser materia orgánica, nutrientes, metales pesados, ácidos, bases, sustancias inorgánicas, grasas, aceites, etc.

Muchas de las actividades industriales descargan sus aguas residuales sin tratamiento alguno a los cuerpos de agua, deteriorando su calidad. Este deterioro puede ser pequeño, por la sola adición de calor (sistemas de enfriamiento) o puede ser muy complejo y producir contaminación importante con productos químicos, materias primas o productos terminados (Raudel, 2002).

#### **4.4.3 Fuentes agropecuarias**

Estas fuentes provienen de los afluentes de instalaciones dedicadas a la crianza de ganado, así como las aguas de retorno de los campos agrícolas. Como consecuencia del uso en la actividad agrícola de herbicidas, plaguicidas y fertilizantes, para el control de plagas y aumento de la productividad, las aguas de retorno agrícola arrastran restos de estos compuestos hasta los cuerpos receptores; a esto es sumado el arrastre de excretas animales por las aguas de escorrentía, que pueden alterar los ecosistemas acuáticos (Raudel, 2002).

Estas fuentes al aportar material antrópico a los ríos, pueden alterar la composición de las aguas que están dirigidas al consumo humano, poniendo en peligro la salud de las poblaciones que las utilizan para su

abastecimiento. Por lo tanto a nivel mundial han establecido leyes que regulan la cantidad de material que pueden ser introducidos a los sistemas fluviales. En Venezuela se estableció el decreto N°883 publicado en gaceta oficial N° 5.021 extraordinario del 18 de diciembre de 1995, el cual engloba las leyes correspondientes al control de desechos y el mantenimiento de las aguas naturales.

#### **4.4.4 Fuentes de Fósforo.**

Los fosfatos ingresan a las a las aguas fluviales desde varias fuentes diferentes. El cuerpo humano excreta aproximadamente 450 g de fósforo al año. El uso de detergentes fosfatados y otros fosfatos domésticos aumenta la contribución per cápita a alrededor de 1590 g por año. Algunas industrias, como el procesamiento de la papa, tienen aguas residuales con alto contenido de fosfatos. Las tierras cultivadas, forestales, inactivas y urbanas aportan cantidades variables de fósforo a los drenajes que luego llegan a los cursos de agua. Estos drenajes pueden ser formados por aguas de lluvia o escorrentías agrícolas. Las reservas de ganado, las concentraciones de poblaciones domésticas de patos o patos silvestres, las hojas de los árboles y las precipitaciones de la atmósfera también son fuentes contribuyentes (EPA, 1996).

#### **4.4.5 Fuentes de Nitrógeno.**

Entre las principales fuentes puntuales nitrógeno que afectan los cuerpos de agua se encuentran las aguas residuales municipales e industriales, las fosas sépticas y las descargas de los lotes de alimentos. Por otra parte las fuentes incluyen fertilizantes y desperdicios de animales de granja, fertilizantes para césped, lixiviado vertederos sanitarios, lluvia atmosférica,

óxido nítrico y descargas de nitrito de escapes de automóviles y otros procesos de combustión, y residuos de fuentes naturales tales como mineralización de materia orgánica del suelo (EPA, 1996).

#### **4.5 CLASIFICACIÓN DE LAS AGUAS DE ACUERDO A SU USO**

Según lo establecido en el **artículo 3 del decreto N° 883 sobre la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o afluentes líquidos**, las aguas son clasificadas según sus parámetro fisicoquímicos y las concentraciones de compuestos inorgánicos y orgánicos en:

**Tipo 1:** Aguas destinadas al uso doméstico y al uso industrial que requiera de agua potable, siempre que ésta forme parte de un producto o sub-producto destinado al consumo humano o que entre en contacto con él.

Las aguas del tipo 1 se desagregan en los siguientes sub-tipos:

**Sub-Tipo 1A:** Aguas que desde el punto de vista sanitario pueden ser acondicionadas con la sola adición de desinfectantes.

**Sub-Tipo 1B:** Aguas que pueden ser acondicionadas por medio de tratamientos convencionales de coagulación, floculación, sedimentación, filtración y cloración.

**Sub-Tipo 1C:** Aguas que pueden ser acondicionadas por proceso de potabilización no convencional.

**Tipo 2:** Aguas destinadas a usos agropecuarios.

Las aguas del Tipo 2 se desagregan en los siguientes sub-tipos:

**Sub Tipo 2A:** Aguas para riego de vegetales destinados al consumo humano.

**Sub Tipo 2B:** Aguas para el riego de cualquier otro tipo de cultivo y para uso pecuario.

**Tipo 3:** Aguas marinas o de medios costeros destinadas a la cría y explotación de moluscos consumidos en crudo.

**Tipo 4:** Aguas destinadas a balnearios, deportes acuáticos, pesca deportiva, comercial y de subsistencia.

Las aguas del Tipo 4 son divididas en los siguientes subtipos:

**Sub Tipo 4A:** Aguas para el contacto humano total.

**Sub Tipo 4B:** Aguas para el contacto humano parcial.

**Tipo 5:** Aguas destinadas para usos industriales que no requieren de agua potable.

**Tipo 6:** Aguas destinadas a la navegación y generación de energía.

**Tipo 7:** Aguas destinadas al transporte, dispersión y desdoblamiento de poluentes sin que se produzca interferencia con el medio ambiente adyacente.

Y según el **Artículo 4:**

Las aguas del sub-tipo 1A son aquella cuyas características corresponden con los límites y rangos siguientes.

**TABLA 1.** Valores máximos permitidos para los parámetros en las aguas tipo 1A.

<b>PARÁMETRO</b>	<b>LÍMITE O RANGO MÁXIMO</b>
Oxígeno disuelto (O.D)	Mayor de 4,0 mg/L
pH	6,0 - 8,5
Color real	Menor de 50 U Pt-Co
Turbiedad	Menor de 25 UNT
Fluoruros	Menor de 1,7 mg/l
Organismos coliformes totales	Coliformes totales Promedio mensual menor a 2000 NMP por cada 100 ml.

Las aguas del sub-tipo 1B son aquellas cuyas características corresponden con los límites y rangos siguientes.

**TABLA 2.** Valores máximos permitidos para los parámetros en las aguas tipo 1B.

<b>PARÁMETRO</b>	<b>LÍMITE O RANGO MÁXIMO</b>
Oxígeno disuelto (O.D)	mayor de 4,0 mg/l
pH	6,0 – 8,5
Color real	Menor de 150 U Pt-Co
Turbiedad	Menor de 250 UNT
Fluoruros	Menor de 1,7 mg/L
Organismos coliformes totales	Promedio mensual menor a 1000 NMP por cada 100 MI

**TABLA 3.** Valores máximos de concentración de elementos y compuestos, permitidos para las aguas tipo 1A y 1B.

<b>ELEMENTOS O COMPUESTOS</b>	<b>Máximo permitido (mg/L)</b>
Aceites minerales	0,3
Aluminio	0,2
Arsénico total	0,05
Bario total	1,0
Cadmio total	0,01
Cianuro total	0,1
Cloruros	600
Cobre total	1,0
Cromo Total	0,05
Detergentes	1,0
Dispersantes	1,0
Dureza, expresada como CaCO <sub>3</sub>	500
Extracto de carbono al cloroformo	0,15
Fenoles	0,002
Hierro total	1,0
Manganeso total	0,1
Mercurio total	0,01
Nitritos + Nitratos (N)	10,0
Plata total	0,05
Plomo total	0,05
Selenio	0,01
Sodio	200
Sólidos disueltos totales	1500
Sulfatos	400
Zinc	5,0
<b>Biocidas</b>	
Organoclorados	0,2
Organofosforados y Carbamatos	0,1

Las aguas de los Sub-Tipos 2A y 2B no deberán exceder, además, los siguientes límites:

**TABLA 4.** Valores máximos de concentración de compuestos, permitidos para las aguas tipo 2A y 2B.

<b>ELEMENTOS O COMPUESTOS</b>	<b>LIMITES (mg/L)</b>
Aluminio	1,0
Arsénico	0,05
Bario	1,0
Boro	0,75
Cadmio	0,005
Cianuro	0,2
Cobre	0,2
Cromo Total	0,05
Hierro total	1,0
Litio	5,0
Manganeso total	0,5
Mercurio	0,01
Molibdeno	0,005
Níquel	0,5
Plata	0,05
Plomo	0,05
Selenio	0,01
Sólidos disueltos totales	3000
Sólidos flotantes	400
Vanadio	10,0
Zinc	5,0
<b>BIOCIDAS</b>	
Organoclorados	0,1
Organofosforados y Carbamatos	0,2

Estas aguas pueden variar su composición debido a aportes antrópicos que aumentan la concentración de determinados elementos según el tipo de actividad a la que estén asociados. Aquellas actividades que aportan

sustancias de naturaleza orgánica aumentan en las aguas las concentraciones de C, N, S y P, lo cual puede alterar los ciclos biogeoquímicos que controlan la presencia de estos elementos en los ríos y por lo tanto alterar el desarrollo de los ecosistemas asociados.

## 4.6 COMPORTAMIENTO BIOGEOQUÍMICO

### 4.6.1 CARBONO

El carbono (C) entra a las aguas de los ríos principalmente como carbono orgánico disuelto (COD), producto de la lixiviación de los suelos circundantes y asociado a la productividad primaria de las plantas (Fisher and Likens 1973, Meyer 1981, Webster and Meyer 1997, Meyer *et al*; 1998, Mayorga *et al*; 2005 en Schlesinger and Bernhardt, 2013). Entre los componentes del carbono orgánico disuelto incluyendo, sustancias no húmicas y sustancias húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos) además de material orgánico de reciente incorporación (carbohidratos, celulosa, alcoholes, fenoles, etc) (Suberkropp *et al*; 1976, McDowell and Likens 1988, Qualls y Haines 1992 en Schlesinger y Bernhardt, 2013).

A pesar de la resistencia que mucho de estos compuestos presentan en los suelos, muchos microbios acuáticos asimilan y respiran mucho más COD terrestre durante el transporte en los ríos (Wallace *et al*; 1999, Richey *et al*; 2002, Mayorga *et al*; 2005, Battin *et al*; 2009 en Schlesinger y Bernhardt, 2013). Además este COD que es resistente en los suelos oscuros o sedimentos anóxicos puede volverse más lábil en ríos bien iluminados y oxigenados (Schlesinger y Bernhardt, 2013).

A nivel mundial las concentraciones de carbono orgánico disuelto en las aguas de los ríos está entre 1 y 20 mg/L (Meybeck, 1982). Estas concentraciones presentan una media de 5 mg/L, y dependiendo de las

características geográficas de la zona la concentración va a variar como se muestra en la siguiente tabla:

**TABLA 5.** Concentraciones de COD en ríos, según el medioambiente climático de la zona (Meybeck, 1982).

ZONA	COD (mg/L)
Tundra	2
Taiga	10
Templada	3
Tropical	6
Semiárida	3

#### 4.6.2 NITRÓGENO

Mediciones y modelos del ciclo del nitrógeno en las corrientes de agua superficial, concluyen que la captación biológica reduce el flujo del nitrógeno (N) aguas abajo (Schlesinger y Bernhardt, 2013). En cualquier sitio, las variaciones de la captación del N pueden ser explicadas por las diferencias en el flujo de la corriente y la profundidad (Peterson *et al.* 2001, Wollheim *et al.* 2008 en Schlesinger y Bernhardt, 2013). Los nutrientes viajan grandes distancias en corrientes con flujos más rápidos, reduciendo el contacto entre el agua y el sedimento.

Estudios han determinado que el amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) desaparece rápidamente de la columna de agua, mientras que el nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) tiende a desplazarse largas distancias en la misma corriente. Gran parte del  $\text{NH}_4^+$  que entra a las corrientes es nitrificado, lo que conlleva a un aumento de las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  en las aguas (Peterson *et al.*; 2001, Bernhardt *et al.*; 2002 en Schlesinger y Bernhardt, 2013). Lo que puede aumentar el transporte de contaminantes nitrogenados aguas abajo (Bernhardt *et al.*; 2002 en Schlesinger y Bernhardt, 2013). La desnitrificación puede ser una fuente importante de  $\text{N}_2\text{O}$  en los sistemas fluviales.

Por su parte la concentración de  $\text{NO}_3^-$  en los ríos es controlada casi en su totalidad por procesos biológicos ya que estos no son bien adsorbidos. La tasa de adsorción de  $\text{NO}_3^-$  tiende a aumentar con el aumento del mismo, aunque esta capacidad es rápidamente saturada (Mulholland *et al*; 2008 en Schlesinger y Bernhardt, 2013). De igual forma la entrada de materia orgánica puede influir fuertemente en el ciclo del nitrógeno, creando a menudo una distribución irregular de las fuentes y acumulaciones de  $\text{NO}_3^-$  a lo largo del cauce (Triska and Oremland 1981, Holmes *et al*; 1996, Kemp and Dodds 2002a, McClain *et al*; 2003 en Schlesinger y Bernhardt, 2013). Tanto la tasa de depositación de materia orgánica, como la captación del N están fuertemente influenciadas por factores hidrológicos, tales como, tamaño del cauce y el tiempo de residencia de las aguas (Bilby 1981, Triska 1989, Valett *et al*; 1996, Peterson *et al*; 2001, Wollheim *et al*; 2001, Hall *et al*; 2002, Webster *et al*; 2003 en Schlesinger y Bernhardt, 2013).

Las algas bentónicas y los microorganismos son menos capaces de captar el nitrógeno del agua, cuando el flujo es alto (Grimm and Fisher 1989 en Schlesinger y Bernhardt, 2013). La capacidad de retención de los ecosistemas fluviales versus el transporte adicional de N depende, no solo de la actividad biológica, sino también del tiempo de entrada del N. El nitrógeno que entra a las aguas en corrientes de tormenta viaja mucho más lejos aguas abajo que aquel que entra al canal en el flujo base (Shields *et al*; 2008 en Schlesinger y Bernhardt, 2013).

En aguas naturales el contenido de amonio es generalmente bajo, por lo que el N reportado es mayormente nitrógeno orgánico disuelto (NOD). Se han propuesto valores estimados para la relación NOD/NDT (nitrógeno disuelto total) mediante el estudio de 8 ríos (Lindaret, Brevon y Dranse en Francia, Mamai en Nueva Zelanda y Ticino, Aare, Alpine Rhine y Alpine

Rhone en Suiza), donde la relación varía entre 0,2 y 0,6 con una media de 0,4 (Meybeck, 1982).

### 4.6.3 FÓSFORO

Globalmente los ríos transportan  $\sim 21 \times 10^{12}$  g de fósforo (P) al océano cada año, casi totalmente en forma de partículas (Meybeck 1982, Ittekkot and Zhang 1989, Meybeck 1993 en Schlesinger y Bernhardt, 2013), y solo el 10% de éste es biológicamente disponible; el resto está fuertemente fijado a fases cristalina (Meyer and Likens 1979, Ramirez and Rose 1992 en Schlesinger y Bernhardt, 2013). En ríos donde no hay entrada de aguas residuales o cargadas con fertilizantes, son encontradas cantidades muy pequeñas de fósforo inorgánico (PI). El P proveniente de material orgánico es rápidamente adsorbido o asimilado, evitando que este permanezca en disolución (Meyer 1979, Meyer and Likens 1979, Meyer 1980 en Schlesinger y Bernhardt, 2013).

El ciclo del fosforo puede ser más difícil de explicar que el ciclo del nitrógeno, ya que gran parte de la adsorción de P inorgánico está asociada a sorción física (Demars 2008, Stutter *et al*; 2010 en Schlesinger y Bernhardt, 2013). El gran número de procesos físicos de retención que ocurren en las aguas pueden explicar gran parte de las variaciones en las tasas de adsorción del P (Warren *et al*; 2007 en Schlesinger y Bernhardt, 2013). De igual forma los cambios en la demanda biológica pueden afectar las tasas de adsorción de este elemento. Ciertos invertebrados que se alimentan de algas pueden reducir las tasas de adsorción de P por la supresión de la producción de algas en el río (Mulholland *et al*; 1983 en Schlesinger y Bernhardt, 2013)

Existen muy pocos estudios que determinen la concentración de P orgánico en las aguas por lo que como una primera estimación de la composición típica de la materia orgánica disuelta en peso sería  $C_{1000}N_{50}P_1$

(Meybeck, 1982). En las tablas 6 y 7 se muestran las concentraciones estimada de nutrientes en las aguas de algunos ríos y las líneas bases reportadas para C, N y P por Ramírez para la época de 1988, respectivamente.

**TABLA 6.** Especies orgánicas disueltas ( $\mu\text{g/L}$ ) (Tomado de Meybeck, 1982).

Río	COD	POD	NOD	NOD/COD %	POD/COD %
Amazonas	3500	140	1.9	4	0.54
Solimoes	2030	130	3.7	6.4	1.8
Negro	5900	144	1.9	2.4	0.32
Danubio	4800	600	35	12.5	7.2
Como Creek (Colorado)	2830	159	2.5	5.6	0.88

**TABLA 7.** Valores de líneas base para C, N y P en el Rio Tuy, reportados por Ramírez et al, 1988 (tomado de Andara 1993)

ESPECIES	VALORES DE LINEA BASE
CID	20 mg/L
COD	3 mg/L
N-( $\text{NH}_4^+$ )	<0,02 mg/L
P-( $\text{PO}_4^{3-}$ )	0,015 mg/L

## 4.7 EFECTOS DE LA INTRODUCCIÓN DE N Y P, EN LAS AGUAS

### 4.7.1 Efectos en la salud.

La reacción del nitrito con la hemoglobina puede ser peligrosa en bebés menores de 3 meses de edad. Se han producido envenenamientos graves y ocasionalmente fatales en bebés después de la ingestión de aguas de pozo no tratadas que contienen nitrato a concentraciones superiores a 10 mg/L de

nitrate. Las concentraciones altas de nitratos se encuentran con frecuencia en pozos de poca profundidad de las granjas y comunidades rurales, a menudo como resultado de una protección inadecuada contra los drenajes provenientes de corrales o fosas sépticas. (EPA, 1996)

#### **4.7.2 Acidificación**

Los principales participantes en el proceso de acidificación de las aguas son el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ ). Estos gases reaccionan en la atmósfera con otras moléculas ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_3$ ), y forman ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Estos ácidos entran a los ríos disueltos en el agua de lluvia, aumentando las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{H}^+$ , trayendo como consecuencia una disminución del pH en el agua y el aumento de metales traza, lo cual a su vez puede intervenir en el ciclo del P, formando compuestos insolubles (Camargo, 2007).

La acidificación causada por procesos antrópicos puede afectar de distintas formas a la fauna y la flora acuática. Entre ellas puede ocurrir una disminución de las poblaciones de organismos acuáticos, alteración de procesos microbianos importantes para el reciclaje de nutrientes y el funcionamiento del ecosistema: cese del proceso de nitrificación y estimulación del proceso de desnitrificación, suspensión del proceso de fijación, reducción del proceso de descomposición de la materia vegetal, con cambios en la calidad y disponibilidad de alimento para los invertebrados acuáticos (Camargo, 2007).

#### **4.7.3 Eutrofización**

Otro de los problemas ambientales derivados del aumento en las concentraciones de estos elementos es la eutrofización. Un aumento en las

concentraciones de P y N en las aguas superficiales, sumado a temperaturas altas y entrada de luz solar, estimula el crecimiento de algas. Lo cual se conoce como eutrofización. El nivel de oxígeno se reduce cuando las algas mueren, ya que su descomposición consume mucho oxígeno, limitando su disponibilidad para el resto de los organismos acuáticos (Iida, 2009). Por lo tanto, Para prevenir el desarrollo de cualquier daño biológico y controlar la eutrofización acelerada, los fosfatos totales no deben exceder los 50  $\mu\text{g/L}$  en ninguna corriente superficial en el punto donde ingresa a un lago o reservorio, ni los 25  $\mu\text{g/L}$  dentro del lago o embalse. Para poder prevenir afecciones a la vegetación de arroyos u otras corrientes de agua que no viertan sus aguas directamente en lagos o embalses los fosfatos no deben superar los 100  $\mu\text{g/L}$ . Mientras que para nitrógeno el máximo establecido de nitratos es de 10  $\text{mg/L}$  (EPA, 1996).

Los nutrientes primarios N y P son constituyentes de los fertilizantes, detergentes y de las descargas de aguas residuales domésticas e industriales. Esas descargas a los ríos y lagos causan enriquecimiento por nutrientes y minerales, originando una eutrofización secundaria en los ríos o en las aguas retenidas en las desembocaduras (Rivas et al, 2009).

#### **4.8 CALIDAD DE LAS AGUAS EN FUNCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE P Y N.**

Con el objetivo fundamental de prevenir el fenómeno de la eutrofización en los ecosistemas acuáticos, investigadores y organismos han sugerido o establecido una serie de criterios de calidad del agua con relación a la carga de nutrientes. Dodds et al. (1998) ha sugerido límites superiores de nitrógeno total (NT) y fósforo total (PT), dentro de los rangos 1260-1500  $\mu\text{g NT/L}$  y 71-75  $\mu\text{g PT/L}$ , para prevenir el desarrollo de lagos y ríos eutróficos en regiones templadas del planeta. Similarmente, US EPA (2002, 2006) ha considerado que niveles superiores a 760  $\mu\text{g NT/l}$  y 40  $\mu\text{g PT/l}$  pueden resultar en

eutrofización de ríos y lagos. Por su parte, la agencia europea para el medioambiente (EEA, 2000, 2005) considera que, en general, una concentración de NT al menos diez veces superior a la concentración de PT (la cual no debería exceder el rango 10-25  $\mu\text{g PT/l}$ ) puede prevenir la proliferación de cianobacterias fijadoras de nitrógeno en ríos y lagos (Camargo, 2007).

Son considerados los niveles máximos de nitrógeno inorgánico disuelto dentro del rango 0,5-1,0 mg NID/l para prevenir los procesos de acidificación y eutrofización en los ecosistemas acuáticos (al menos por nitrógeno inorgánico) y, al mismo tiempo, proteger a los organismos acuáticos (y a las personas) de los efectos tóxicos de los compuestos nitrogenados ( $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HNO}_2+\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) (Camargo, 2007).

#### 4.9 ANTECEDENTES

La variación anómala de los parámetros fisicoquímicos en las aguas puede ser un indicio de la alteración de estas, debido a la entrada de material antrópico al sistema, como lo demuestra **Rivera (1982)** quien detectó bajos valores de oxígeno disuelto en el Río Tuy, evidenciando contaminación por compuestos orgánicos, además de una elevada conductividad relacionada a la entrada de especies inorgánicas en los sólidos disueltos de las zonas El Consejo-Tácata y Araguita-Agua Clara. Estos cambios en las condiciones fisicoquímicas del medio generalmente están asociados a variaciones en las concentraciones de especies solubles siendo un aumento de elementos como el azufre y fósforo evidencias de contaminación antrópica, como lo comprobaron **Yanes (1980) y Colina (1980)** los cuales determinaron que las mayores concentraciones de P y S- ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) se encontraban en las zonas antes mencionadas. El primero de ellos asoció los altos niveles de P a actividades industriales de la zona, mientras que Colina por su parte

relacionó altos niveles de  $H_2SO_4$  con la presencia de  $H_2S$  y a un aumento en la actividad humana.

Las altas concentraciones de P también pueden estar asociadas a la actividad agrícola, debido a que este es un nutriente esencial en el desarrollo de las plantas. Las mayores concentraciones de P entre Santa Teresa del Tuy y Penaquire son atribuidas a la entrada de los ríos Guaire y Caucagua y al hecho de corresponder a una región agrícola donde son usadas grandes cantidades de fertilizantes fosforados. Por otra parte las concentraciones de nitrógeno, presentaban mayores valores en las zonas de El Consejo-Guayas y Araguita, asociado a actividades industriales que aportan gran cantidad de compuestos nitrogenados cuya forma más estable en aguas es como nitratos. Dichas actividades también aportan el nitrógeno en forma de  $NH_4^+$ , sin menospreciar el aporte por actividades domésticas y agrícolas de esta área (**Raices, 1982**).

Las concentraciones de C y N, así como también las de P y S, están fuertemente relacionadas a la incorporación de materia orgánica al sistema, la cual puede estar como sustancias húmicas que incluyen los ácidos húmicos y ácidos fulvicos. **Meléndez (1987)** realizó un estudio de las sustancias húmicas (SH) presentes en la fracción de sedimentos menor a 0,125 mm en el Río Tuy, donde determinó que el CO y N en sedimentos procedentes de zonas contaminadas presentan concentraciones mayores respecto a zonas no contaminadas. De igual forma pudo determinar que las concentraciones de N eran mayores en ácidos húmicos (AH) tomados de zonas contaminadas.

Debido a que el aumento de las concentraciones de los elementos de las aguas están relacionadas al crecimiento poblacional **Hernández** realizó un nuevo estudio en **2011**, enfocado en el análisis de especies mayoritarias, donde determinó las concentraciones de elementos mayoritarios, minoritarios

y traza, incluyendo los elementos P, S como  $\text{SO}_4^{2-}$  y N como  $\text{NO}_3^-$ , en la carga disuelta, donde se llegó a la conclusión de que las mayores concentraciones estaban presentes en las zonas de Guayas, Ocumare y Lagartijo. Mientras que en la Colonia Tovar hasta El Consejo, las concentraciones no eran diferentes a las de los afluentes no contaminado. Por otra parte indica que el  $\text{NO}_3^-$  presentó sus máximos valores de concentración en Boca de Paparo, Hacienda Buen Paso, Hacienda Santa Teresa y Túcata, esto fue atribuido a que en estas zonas hay desarrollo de actividades agropecuarias. En relación al P, concluye que las mayores concentraciones corresponden a las zonas de Araguaita, Taguacita-Tuy, Guayas y Ocumare y en los afluentes Quebrada Cúa, Quebrada Charallave, Río Caucagua y Río Guaire, asociado a actividades agropecuarias y domésticas.

La importancia de elementos como C, N, P y S, además de ser los constituyentes principales de la materia orgánica, recae en que estos son nutrientes para el desarrollo de la vegetación, intervienen en distintos procesos biológicos y son necesarios en el metabolismo de distintos organismos. El nivel de importancia de estos elementos en los ecosistemas acuáticos hace que un desequilibrio en sus concentraciones sea perjudicial, y ya que estos pueden ser aportados por actividades humanas es necesario realizar estudios que permitan mantener un control de sus concentraciones en los ríos, como es el caso del río Tuy, donde **Nasser (2012)** analizó las concentraciones de dichos elementos en sedimentos de fondo, determinando que la cuenca presentan concentraciones de CT que oscilan entre 0,66 y 3,76%. Para CO las concentraciones variaron entre 0,09 y 3,19 % e igual que con CT las mayores concentraciones corresponden a la Quebrada Cúa. Por otra parte las mayores concentraciones de Cl están asociadas a la presencia de una litología rica en carbonatos. El porcentaje de nitrógeno total presentó un el rango comprendido entre 0,05 y 0,44 %, siendo los valores más altos

los correspondientes al Río Ocumarito y están asociadas a la descomposición de la materia orgánica y al uso de fertilizantes. Las concentraciones de P total oscilaron entre 315 y 1802  $\mu\text{g/g}$ , donde el valor más alto corresponde al Río Ocumarito, coincidiendo con las más altas concentraciones de CO por lo que concluyó que estos elementos están relacionado en algunos de los puntos de muestreo y están asociadas a aportes antrópicos. Por último los porcentajes de azufre variaron en un intervalo comprendido entre 0,014% hasta 0,716%, y el mayor valor se encontró en la Quebrada Guayas y como las concentraciones más altas correspondían con los valores más altos de CO el ST fue asociado a la entrada de materia orgánica.

**Chacón (2013)** determinó C, N y S en los sólidos suspendidos del Río Tuy. Sus resultados indican que los valores de CT, CO y CI oscilan los siguientes intervalos: 1,47 y 4,65% para CT, 0,63 y 2,93% para CO y 0,69 y 2,13%, donde los valores más altos correspondieron a los determinados para las quebradas Ocumarito, Guayas y Cúa y Boca de Cagua. El NT presentó un intervalo entre 0,09 y 0,44% y el valor más alto estuvo presente en la Quebrada Guayas. Los porcentajes de ST oscilaron entre 0,03 y 0,49%, y los porcentajes más grandes correspondieron a las quebradas Cúa, Guayas y Ocumarito, al igual que los valores de CT, CO y NT, fueron asociados a actividades industriales, domésticas y agropecuarias.

**López (2013)** realizó la caracterización de las sustancias húmicas en sedimentos de fondo y determinó las concentraciones de CT, CO, CI, NT y ST en 4 puntos dentro de la cuenca del Río Tuy. Las concentraciones de CT, CO y NT fueron más altas en zonas consideradas contaminadas que en zonas no contaminadas y lo atribuyó al aumento de materia orgánica aportada por la descarga de aguas residuales.

La contaminación de los ríos puede presentarse en cualquier zona cercana a los asentamientos humanos, por lo cual es un problema tanto nacional como internacional. En Venezuela han sido estudiados distintos sistemas fluviales como es el caso del Río Turbio Edo Lara, el cual presenta concentraciones de Na, K y Cl<sup>-</sup> menor que las de los sólidos disueltos reportadas para distintos ríos de Sudamérica y por el contrario las concentraciones de Ca, Mg y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> fueron mayores, debido a las diferencias del ambiente geológico y climático presente en la zona de estudio **(Andara, 1987)**.

Los ríos Mitare, Tocuyo y Yaracuy (occidente) presentan las mayores concentraciones de sales disueltas, con predominancia de las especies Ca<sup>2+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Esto se atribuye a la oxidación y disolución de minerales como la pirita (FeS<sub>2</sub>) y la calcita (CaCO<sub>3</sub>), mientras que los ríos Unare, Neverí y Manzanares (oriente) están controlados por la disolución de calcita (CaCO<sub>3</sub>). Esto indica que los ríos localizados al occidente son más reactivos tanto químicamente como físicamente, en comparación con los ríos localizados al oriente, esto está relacionado a una baja cobertura de vegetación y la alta abundancia de materiales sedimentarios que se encuentran en la parte occidental en comparación con los de la parte oriental. A diferencia de estas sales disueltas, cuya abundancia y composición depende de la litología, el N y P depende esencialmente de la escorrentía del área. Las actividades humanas han intervenido en los niveles de concentración de C, N, P de los sólidos disueltos en el río Yaracuy y son transportadas preferencialmente en la fase suspendida, mientras que el S es transportado preferencialmente en la fase disuelta **(Andara, 1993)**.

En los ríos los procesos biológicos pueden controlar el desarrollo de los ecosistemas, siendo aquellos elementos que constituyen nutrientes importantes, como C, P, N y Si, los que intervienen en los procesos de

distintos organismos vegetales y animales. En el río Loire (Francia) los procesos biológicos son dominantes, y la eutrofización algal provoca un severo agotamiento de  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{NO}_3^-$ . Esto aumenta el contenido de materia orgánica en las aguas, la cual es degradada en la zona de alta turbidez, ya que en esta la actividad bacteriana es alta. Como consecuencia, ocurre una renovación de  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{SiO}_2$ , sumado a un gran aumento de  $\text{NH}_4^+$  y una disminución en el  $\text{NO}_3^-$  en las zonas anóxicas. La actividad antrópica también puede aumentar las concentraciones de  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ , en este río, debido a planes de fertilización (**Meybeck et al., 1988**).

Por su parte, a nivel internacional se han estudiado ríos que se consideran intervenidos, como lo es el río Liao, China, donde **Hu Ding, et al**, (2016) determinaron un rango de pH para la cuenca de 7,14 a 9,80 con un intervalo de conductividad de 254  $\mu\text{s}/\text{cm}$  a 1304  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . Mientras que **Lijuan** (2017) obtuvo valores de NT entre 0,94 y 9,23 mg/L para la cuenca del río Tiaoxi que también se considera intervenido y los comparo con el máximo de N establecido por la Agencia de Protección Ambiental (2 mg/L), indicando que los valores estaban por encima.

## 4.10 ZONA DE ESTUDIO

### 4.10.1 Ubicación

La cuenca del Río Tuy está ubicada en la región nor-central de Venezuela, comprendida por la parte centro oriental del estado Aragua y la parte central del estado Miranda. La cuenca inicia en la vertiente sur de la Serranía del Litoral, donde se encuentra a una altura de 2400 metros sobre el nivel del mar con dirección norte-sur, al norte de la Colonia Tovar, en el estado Aragua; ya que es afectado por la falla de la Victoria cambia su rumbo a oeste-este, para luego desembocar en el mar Caribe, en boca de Paparo en el estado Miranda (Picard y Pimentel, 1968).

#### **4.10.2 Relieve**

La topografía de la zona es heterogénea, comprendiendo áreas de relieve bajos entre 0 y 200 m, correspondientes a las subregiones llanura de Barlovento (0-100 m), y las Serranías del Interior Central y Litoral (100-200 metros), donde predominan lomas y colinas que rodean la llanura de Barlovento; también se presentan áreas de relieves mediano, con alturas que varían entre 200 y 1000 metros, referidas a las subregiones de los valles del alto y medio Tuy, además de los valles de Caracas y Guatire-Guarenas. Por último, las áreas de alto relieve como el Pico Codazzi donde las alturas se ubican entre 600 y 2700 metros (Zambrano, 1970).

#### **4.10.3 Hidrografía**

Entre Los principales afluentes que drenan Río Tuy se incluyen los siguientes: Río Sucuta, Río Guare, Río Taguacita, Río Taguaza, Río Guaire, Río Tarma, Río Ocumarito, Río Caucagua, Río Panaquirito, Río Cuirá, Quebrada Yaguapo, Quebrada Urba, Quebrada Sapo y Quebrada Guayas (Zambrano,1970).

#### **4.10.4 Clima**

La región presenta, un periodo de lluvias, entre los meses de mayo y octubre, siendo junio el mes de mayor precipitación; y otro período de sequía, entre los meses de noviembre y abril, donde la menor precipitación corresponde a los meses febrero y marzo. Las temperaturas promedios en esta cuenca van desde 25°C hasta 30°C (Zambrano, 1970).

#### **4.10.5 Geología**

Las formaciones que conforman el marco geológico local del Río Tuy son las siguientes:

- **Formación Las Mercedes:** corresponde a una serie de esquistos principalmente calcáreos, con zonas arenosas, grafitosas y localmente micáceas, de color rosado característico en sus afloramientos; son abundantes los filones de calcita blanca y marrón. El color fresco de los esquistos es gris con zonas blancas; el color rosado de meteorización se debe a la oxidación de la pirita, que abunda en la formación, también hay presencia de grafito, mica y cuarzo. En la parte superior, la formación presenta abundantes vetas de cuarzo, la mayoría paralelas a la esquistosidad, como lentes intensamente deformados en el esquisto. Las capas de caliza en la unidad puede ser delgadas y esquistosas, o gruesas y macizas, de textura uniforme y color gris a negro; todas son lenticulares, por lo cual no constituyen estratos guías (Picard y Pimentel, 1968).
- **Formación Tuy:** está caracterizada por una intercalación de conglomerados líticos, mal consolidados, con arcillas, lutitas y cantidades menores de margas y areniscas; los espesores de las capas varían generalmente entre 1 y 3 metros con estratificación mal definida, en los conglomerados hay presencia de estratificación cruzada (Picard y Pimentel, 1968).
- **Formación El Caño:** incluye metatobas laminadas, filitas tobáceas, conglomerados volcánicos, metalavas y sills hipabisales. La formación se extiende a lo largo de la Serranía del Interior a través de los estados Carabobo, Aragua, Miranda y Guárico (González de Juana et al., 1980).
- **Formación Cumaca:** está enmarcada enmarcada dentro de la Quebrada La Cumaca, subtributario del Río Tuy, que cruza el camino a Aragüita 7 Km al suroeste de Caucagua. La litología consiste en

lutitas grises verdosas, marrones y negras, y un porcentaje relativamente pequeño de areniscas (González de Juana et al., 1980).

- **Formación Siquire:** consiste de areniscas bien estratificadas, que se intercalan con limolitas y lutitas laminares, con algunos conglomerados y una caliza. Las areniscas y conglomerados son líticos de cemento calcáreo y colores entre gris verdoso, gris rosado y crema; las capas individuales tienen espesores entre 20 y 60 centímetros. Son frecuentes las limolitas laminares y lutitas grises astillosas y laminares (González de Juana et al., 1980).
- **Formación Aramina:** conformada por conglomerados basales que van de 30 a 50 metros, los cuales incluyen algunas capas de calizas impuras que contienen fragmentos angulares de esquistos, seguidos de lutitas de color gris verdoso y areniscas con escasas calizas limosas intercaladas en la parte inferior (González de Juana et al., 1980).

## 5. MARCO METODOLÓGICO

La metodología para esta investigación fue conformada por cuatro etapas: la etapa pre-campo donde fueron revisadas fuentes bibliográficas y se estableció un plan de muestreo, la etapa de campo, que consistió en la recolección de muestras y las medidas de parámetros fisicoquímicos in situ, seguida de una etapa de laboratorio, que incluyó el tratamiento y análisis de las muestras, y por último una etapa post-laboratorio, que finaliza con el tratamiento y discusión de los resultados obtenidos.

## 5.1 ETAPA PRE-CAMPO

En esta etapa fue realizada una revisión bibliográfica que permitió tener un mayor entendimiento del sistema y facilito la interpretación de los resultados obtenidos. Además fueron consultados mapas topográficos e hidrológicos que ayudaron a establecer un plan de muestreo eficaz, que asegure la representación de la zona de estudio.

## 5.2 ETAPA DE CAMPO

Se recolectaron muestras en 17 puntos de muestreo, donde 9 puntos corresponden a los afluentes que drenan sus aguas al cauce principal y los otros 8 corresponden a dicho cauce. Los puntos correspondientes a la hacienda Buen Paso, Santa Teresa del Tuy y Boca de Paparo son de mucha importancia ya que se encuentran en las zonas de la naciente, la parte media y la desembocadura del rio, respectivamente, y permitirán determinar el comportamiento general de los sólidos disueltos a lo largo del sistema Rio Tuy. Para la presente investigación fueron seleccionados puntos de muestreo considerando la calidad y el estado de las aguas de los ríos, por lo que se tomaran muestras tanto en afluentes que considerados contaminados, como lo son Quebrada Guayas, Rio Ocumarito y Quebrada Cúa y no contaminados, como el Rio Tagucita (Chacón, 2013). Estos puntos son detallados en las tablas 8 y 9.

**TABLA 8.** Afluentes pertenecientes a la cuenca del rio Tuy.

LUGAR	COORDENADAS (UTM)
Qda. Guayas	702652E 1133818N
Río Guare	718281E 1133756N
Qda. Ocumarito	741525E 1118996N

Qda. Charallave	734762E 1131776N
Qda. Cúa	730613E 1126878N
Río Taguacita	767627E 1130377N
Río Caucagua	784855E 1139903N

**TABLA 9.** Puntos de muestreo en el cauce principal del Río Tuy.

<b>LUGAR</b>	<b>CORDENADAS (UTM)</b>	<b>EFLUENTES (Henríquez, 2011)</b>
Hacienda Buen Paso	694705E 1137996N	Agropecuaria y doméstica
Hacienda Santa Teresa	6907710E 1132683N	Agropecuaria y doméstica
Guayas	702652E 1133756N	Industrial principalmente
Boca de Cagua	703806E 1133548N	Agropecuaria y doméstica
Cúa	730383E 1123132N	Agropecuaria e industrial
Santa Teresa del Tuy	756293E 1131425N	Doméstica e industrial
Araguita	777132E 11315119N	Doméstica
Boca de Paparo 1	172228E 1123992N	Desembocadura
Boca de paparo 2	823160E 1140801N	Desembocadura

Las tomas de las muestras se realizarán en envases de polietileno de 1 litro de capacidad, que posteriormente fueron refrigerados a una temperatura de 5°C o menor, inhibiendo la actividad microbiana que pueda degradar la materia orgánica de la muestra. Estos envases presentan la ventaja de ser botellas ligeras, inertes, resultando apropiadas para la recolección de muestras in situ. (Sabater, 2009). También son usados por su resistencia, bajo costo, facilidad de transporte. Previamente fueron lavados con agua destilada y desionizada, para luego en campo ser lavados con las aguas de río a muestrear.

Durante la etapa de campo se llevará a cabo la medición de los parámetros pH, Eh, conductividad eléctrica, temperatura, mediante el uso de una sonda multiparamétrica.

# Cuenca del Río Tuy

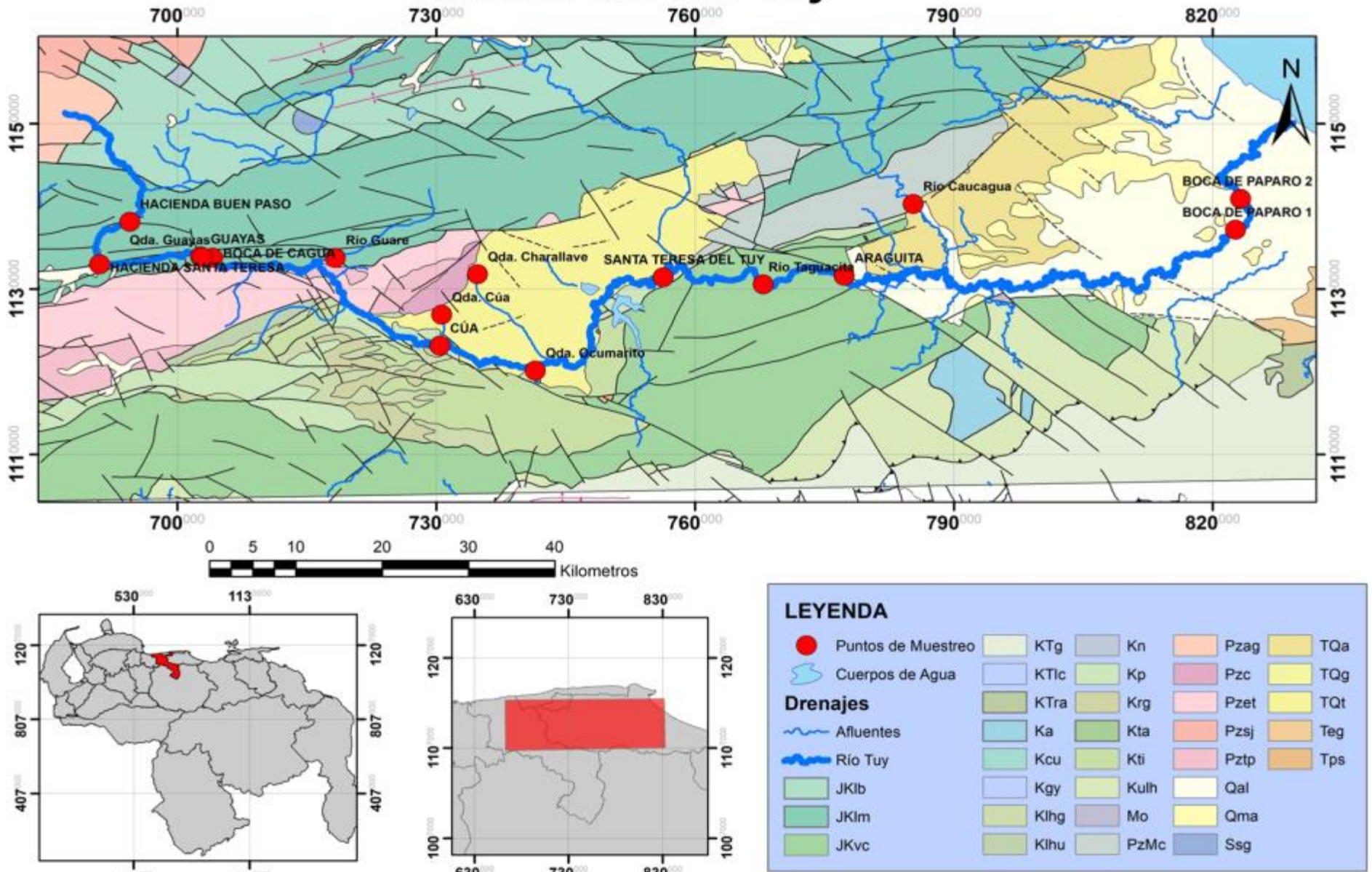


FIGURA 1. Cuenca del río Tuy-Puntos de Muestreo.

### 5.3 ETAPA DE LABORATORIO

#### 5.3.1 Tratamiento de la muestra

El tratamiento de muestras inicio con el filtrado de la muestra teniendo como finalidad separar el material solido del material disuelto. Este consistió en filtrar a través de una membrana de filtro de Millipore con un tamaño nominal de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ , lo cual permitirá separar la fracción sólida de la fracción disuelta (Hernández, 2011).

Las muestras fueron preconcentradas, evaporando desde 1000 ml de muestra filtrada hasta 250 ml; para ello se utilizó una plancha de infrarrojo, de acuerdo con la metodología empleada por Reyes (1999), aumentando de forma relativa la concentración de los elementos analizados, por encima de los límites de detección de las técnicas analíticas que se aplicaron en el análisis (Hernández, 2011).

#### 5.3.2 Determinación de la alcalinidad.

##### Alcalinidad $\text{HCO}_3^-$ (Standard Methods 2320)

Para la determinación de la alcalinidad se utilizó el método de titulación potenciométrica. Se analizó un litro de agua no filtrado de cada punto de muestreo utilizando una sonda multiparamétrica.

##### Reactivos

- Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0,0205 N.
- Carbonato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 0,0510 N. (1,3522  $\pm$  0,0001 g en 1L), previamente secado por 2h.
- Agua destilada.
- Indicador: Fenolftaleína.

### Procedimiento

Primero se realizó una titulación ácido-base para la estandarización del ácido mediante el uso de un estándar de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,0510N. Posterior a esto se realizó la valoración de las muestras, mediante una titulación potenciométrica y se calculó la alcalinidad de las mismas mediante la siguiente ecuación:

$$\text{ppm CaCO}_3 = \frac{V_{H_2SO_4} * [H_2SO_4] * 50000}{V_{muestra}}$$

Luego se represento como mg/L de carbono inorgánico disuelto (CID) a partir de la siguiente relación:

$$[C] = \frac{\text{mgCaCO}_3}{L} * \frac{1\text{mol CaCO}_3}{100,087\text{gCaCO}_3} * \frac{1\text{mol C}}{1\text{mol CaCO}_3} * \frac{12,011\text{g}}{1\text{mol C}}$$

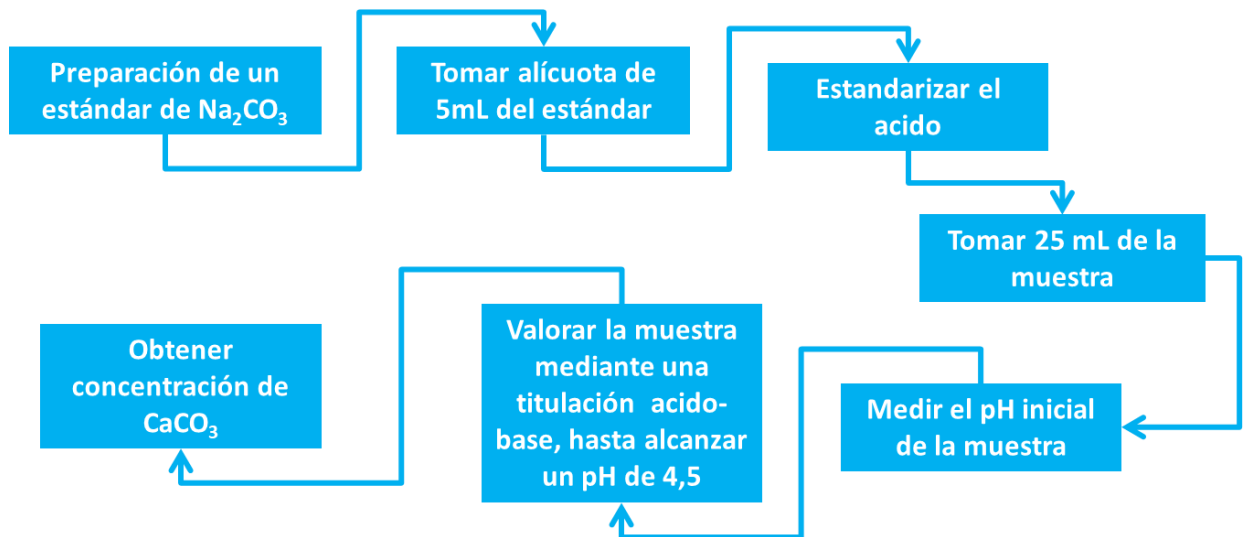


FIGURA 2. Determinación de alcalinidad.

### 5.3.3 Análisis de nitrógeno total disuelto (NTD)

Los análisis para la determinación de nitrógeno total disuelto (NTD) fueron realizados en la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV, mediante un análisis por quimioluminiscencia con un equipo marca Elementar de N y S. Para garantizar la exactitud y precisión de los resultados se analizaron 3 patrones, 1 muestra control y 3 réplicas, para evaluar la precisión y exactitud de los resultados.

### 5.3.4 Análisis de fósforo inorgánico (PID)

Este método se basa en el análisis por espectrometría UV de un complejo azulado de fosfomolibdeno, el cual se forma por la reacción entre los iones ortofosfato presentes en solución y el molibdato de amonio, en presencia de antimonio, y la reducción con de ácido ascórbico (Murphy & Raley, 1962; Escobar, 1995). Siendo la absorbancia de este complejo determinada en espectrofotómetro modelo Spectronic 20 a una longitud de 880nm.

Los reactivos utilizados para la realización de la técnica se muestran a continuación:

- Ácido Sulfúrico (5N): 70 mL de  $H_2SO_4$  en 500 mL de agua.
- Molibdato de Amonio: 20 g de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  en 500 mL de agua.
- Ácido Ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ): 1,08 gramos de ácido ascórbico en 200 mL de agua desionizada. Almacenado en recipiente plástico sin contacto con la luz. A temperaturas bajo  $0^\circ C$  la solución es estable durante varias semanas.
- Tartrato de Antimonio y Potasio: 1,3515 g de reactivo analítico disueltos en 500 mL de agua destilada. Mantener refrigerado en recipiente de plástico o vidrio. La solución es estable durante meses.

- Reactivo mixto: Mezclar en el siguiente orden: 50 mL de solución de ácido sulfúrico, 5 mL de solución de tartrato de antimonio y potasio, 15 mL de solución de molibdato, 30 mL de solución de ácido ascórbico. Preparar diariamente, ya que es estable por cuatro horas.
- Solución estándar primario de fosfato. Se disolvieron 4,490 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (secado a  $104^\circ\text{C}$  durante dos horas), en 1000 mL de agua destilada. Almacenar en recipiente ámbar con 50  $\mu\text{L}$  de cloroformo. Esta solución tiene una concentración de 1000 mg/L y es estable por varios meses.
- Solución estándar secundaria de fosfato: Se diluyeron 5 mL del estándar primario en 500 mL de agua desionizada.

En las siguientes figuras se describe el procedimiento seguido para el análisis:

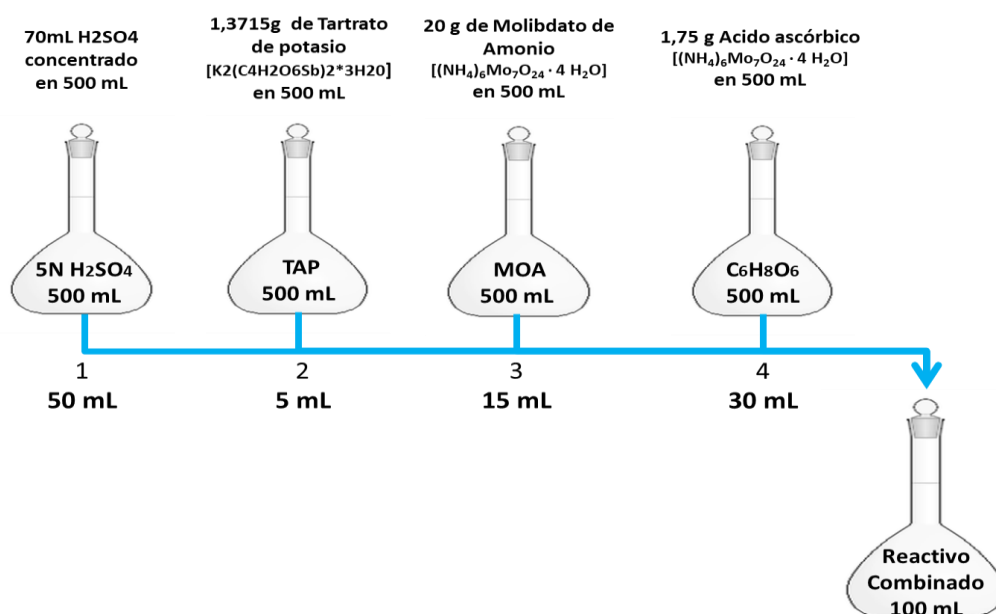


FIGURA 3. Determinación de PIT- Preparación del reactivo combinado.

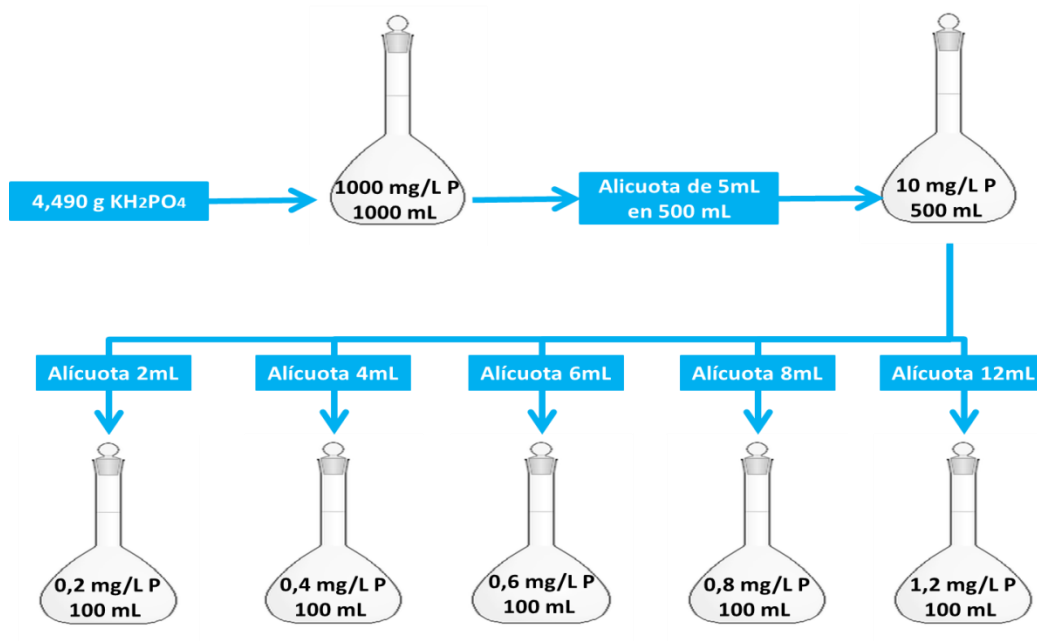


FIGURA 4. Determinación de PID- Preparación de patrones de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

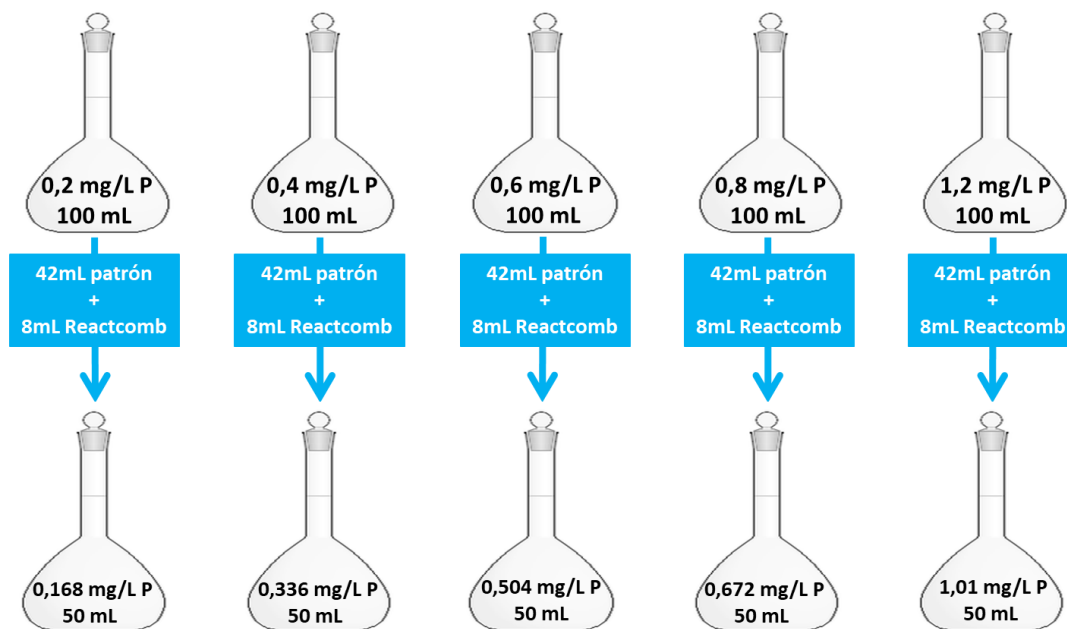


FIGURA 5. Determinación de PID- Patrones para la Curva de Calibración.

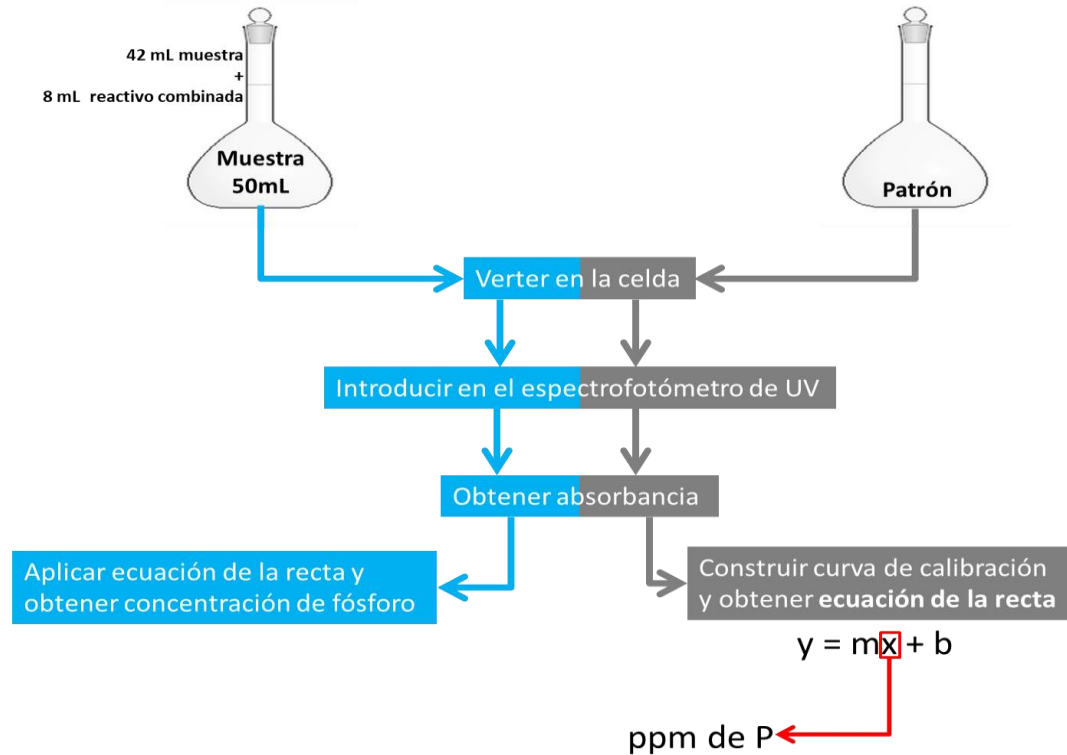


FIGURA 6. Determinación de PID- Análisis mediante espectrometría UV.

## 5.4 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

Para los análisis se construyeron curvas de calibración, a partir de patrones estándar, para obtener las concentraciones de algunos elementos analizados. Se establecieron muestras de control, que fueron analizadas por triplicado, garantizando la reproducibilidad y la precisión de la técnica y se utilizaron patrones certificados para estableciendo su exactitud, mediante la implementación de herramientas estadísticas como la media, la desviación estándar y el coeficiente de variación.

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

Media

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

Desviación Estándar

$$CV = \frac{S}{\bar{X}}$$

Coficiente de Variación

## 6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación son presentados y discutidos los resultados obtenidos, correspondientes a las determinaciones realizadas en el laboratorio, iniciando con los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad y alcalinidad de cada muestra, los cuales por razones de tiempo e inseguridad en la zona de muestreo, fueron medidos al regresar al laboratorio, seguidamente se discutirán los resultados de las concentraciones de los elementos determinados carbono inorgánico (Cl), fósforo inorgánico (PI) y nitrógeno total (NT).

### Parámetros fisicoquímicos

Los valores de pH se encontraron en un intervalo que va de 7,3 a 8,4, con un promedio de 7,7. Mostrando una tendencia en el cauce principal donde los valores disminuyen hacia la desembocadura (Figura 7). El valor más bajo corresponde a los puntos Quebrada Cúa, Santa Teresa del Tuy y Araguaita y el más alto al Río Guare. En el 2011 Hernández analizo estos puntos y obtuvo para el Río guare un valor de 8,1 y para los otros tres puntos (Quebrada Cúa, Santa Teresa del Tuy y Araguaita) obtuvo pH de 7,3 y 7,4, indicando que los valores se han mantenido similares desde esa época. En el segmento del río

comprendido entre las localidades de **Hacienda Buen Paso - Boca de Cagua** es observada una disminución en los valores de pH a medida que se avanza aguas abajo del río. Siendo el valor más alto el reportado en la Hacienda Buen Paso (8,1) y el más bajo, el correspondiente a Boca de Cagua (7,5) (Figura 8). Esto se debe a la presencia de afluentes en la zona, que poseen valores de pH más bajos que los reportados en el cauce principal, como por ejemplo Quebrada Guayas (pH 7,5) (Figura 7), que al entrar en contacto con las aguas del cauce principal disminuyen el pH de las mismas. Es importante indicar que, el punto Hacienda Buen paso ha sido considerado en el pasado por otros autores como no contaminado, (Angulo, 1980; Pineda, 1982 y Hernández, 2011). Por su parte, la Hacienda Santa Teresa, ha sido considerada contaminada; sin embargo, ya que los valores estándar de pH establecidos por la EPA para la subsistencia de la vida acuática en cuerpos de agua naturales se encuentran en un intervalo aproximado de pH que va de 6,5 a 9,0, no se puede tomar este parámetro para determinar contaminación o alteración en las aguas del Río Tuy, tanto para este punto como para el resto de la cuenca, ya que todos los valores determinados caen dentro de este intervalo. Así mismo, las disminuciones en el pH aguas abajo en el segmento **Hacienda Buen Paso - Boca de Cagua** (Figura 8), pueden estar asociadas a las actividades antrópicas que se desarrollan en estas zonas, entre las cuales se incluyen tanto las industriales, donde se puede destacar las destilerías ubicadas en la hacienda Santa Teresa, como agrícolas, a lo cual se le suman las descargas domésticas generadas desde los hogares, negocios, establecimientos, entre otros.

En la Figura 8 se puede ver como los valores de pH aumentan de 7,5 a 8,0 entre los puntos **Boca de Cagua** y **Cúa** respectivamente (Figura 8), disminuyendo nuevamente hacia la desembocadura en Boca de Paparo. Cerca de Cúa aflora la Formación Paracotos, que está caracterizada por la

presencia de calizas, que podrían estar aportando carbonato a las aguas, aumentando así el pH de las mismas. Antes de llegar a Santa Teresa del Tuy se descargan numerosos afluentes, que se han considerado contaminados en investigaciones pasadas, tales como Quebrada Cúa, Quebrada Charallave y Quebrada Ocumarito, en los cuales se determinaron valores de pH de 7,3, 7,4 y 7,7, respectivamente, que no difieren en gran medida de la investigación realizada por Hernández (2011), quien reportó valores de 7,4 y 7,7 para la Quebrada Cúa y la Quebrada Charallave (Tabla 11). Estos valores corresponden a cuerpos de agua donde se 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), afirmando que los valores neutros son debidos a reacciones químicas entre el sedimento, el material suspendido y equilibrios entre los iones que están en solución, con el agua (Yanes, 1980). Posterior a Cúa los valores en el cauce principal descienden debido a la entrada de numerosos afluentes con pH más bajos, los cuales corresponden a la zona del Parque Nacional Guatopo, manteniendo un promedio de 7,45 entre Santa teresa del Tuy y Boca de Paparo.

Al comparar los valores de pH reportados en investigaciones anteriores realizadas en el río Tuy (Yáñez, 1980; Meléndez 1987;) con los que se presentan en esta investigación, puede apreciarse un aumento del pH a lo largo del tiempo, sin embargo estos valores aún se mantienen dentro del rango de pH para cuerpos de agua naturales, por lo que no se puede indicar que existe algún tipo de intervención antrópica a partir de este parámetro. De igual forma al comparar con ríos alrededor del mundo, como lo es el Río Liao, China, el cual se considera contaminado, presentando un rango de pH que va de 7,14 a 9,80 y en cuya cuenca se encuentran los ríos Dongliao y Hun-Tai con un promedio de pH de 7,80 y 7,96 respectivamente, y que

presentan alta alcalinidad (Hu Ding, et al, 2016), se puede catalogar las aguas del Río Tuy como alcalinas.

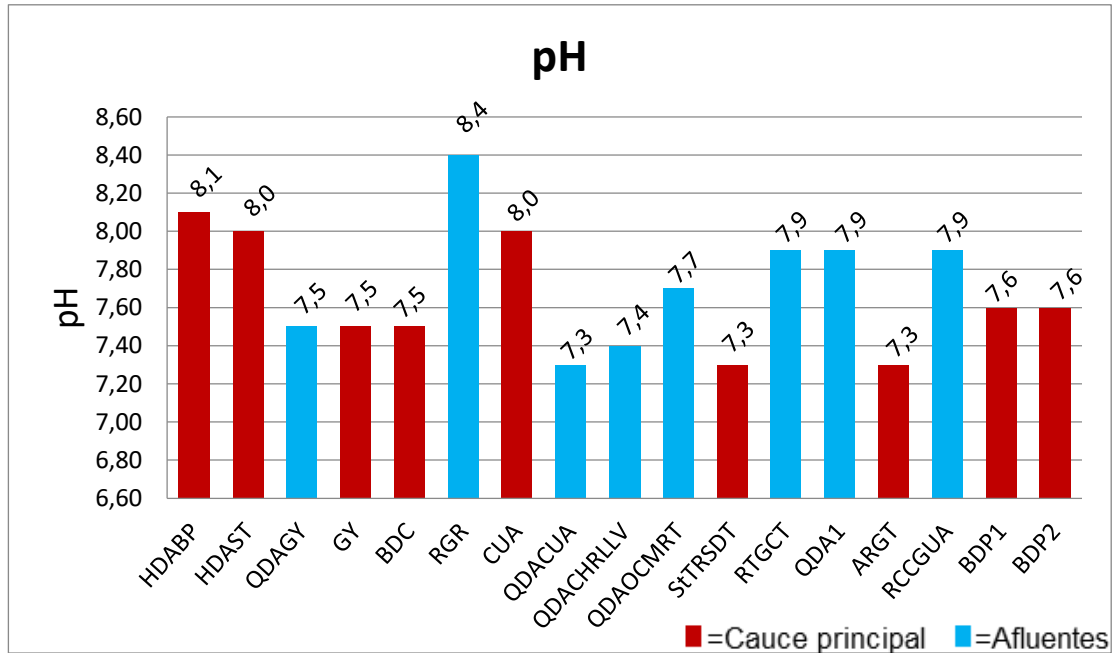


FIGURA 7. Valores de pH en el cauce del Río Tuy y afluentes principales.

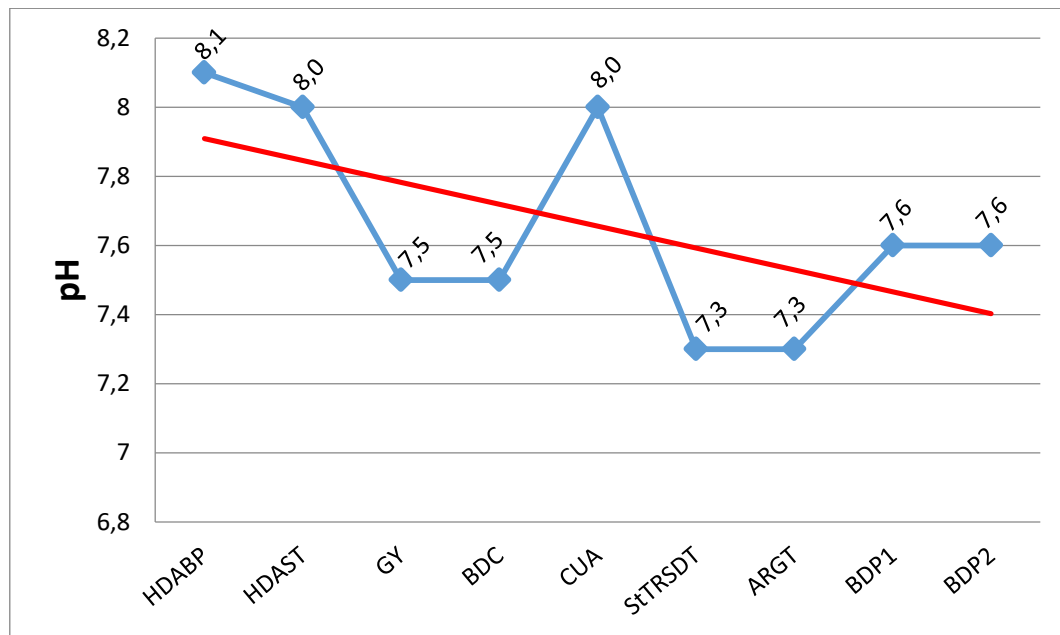


FIGURA 8. Distribución del pH en el cauce principal del Río Tuy.

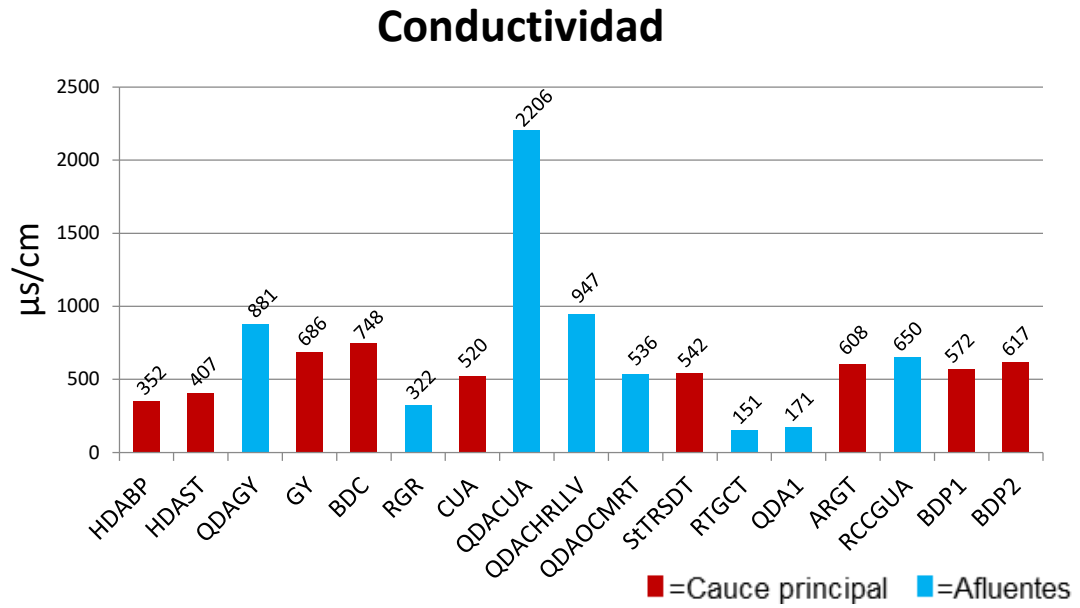
Los valores de conductividad estuvieron en un intervalo de 151-2206  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ; el valor más bajo corresponde al Río Tguacita y el más alto a la Quebrada Cúa en los Valles del Tuy. Al comparar con la investigación realizada por Hernández (2011) es apreciable que la conductividad en estos puntos es similar, reportándose un valor de 1853  $\mu\text{s}/\text{cm}$  para Quebrada de Cúa y 153,6  $\mu\text{s}/\text{cm}$  para el Río Taguacita. El promedio de la cuenca fue de 642  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . Esto indica que el río presenta un contenido iónico de medio a alto según Roldan (2008), quien establece que ríos neo-tropicales con bajo contenido iónico están por debajo de 50  $\mu\text{s}/\text{cm}$  mientras que ríos con alto contenido iónico presentan valores de conductividad que van de 500 a 2000  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . Esto también se evidencia en otros ríos de Venezuela como los estudiados por Betancourt (2017) quien determinó la conductividad en las desembocaduras de los ríos Tuy, Guapo, Unare, Neverí y Manzanares, obteniendo un rango de 277-4910  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . Mientras que a nivel internacional, en otros ríos considerados intervenidos como lo es el Río Liao se presenta un alto contenido iónico con un intervalo de conductividad de 254  $\mu\text{s}/\text{cm}$  a 1304  $\mu\text{s}/\text{cm}$  (Hu Ding, et al, 2016).

La tendencia general de los valores del cauce principal indica que la conductividad aumenta hacia la desembocadura (Figura 10). Presentándose un aumento drástico entre los puntos **Hacienda Buen Paso** y **Boca de Cagua**. Lo cual se debe al aporte de iones por parte de las descargas domésticas e industriales y a las aguas de escorrentías provenientes de zonas agrícolas. El segmento **Boca de Cagua – Cúa** (748-520  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) presenta una disminución de los valores aguas abajo (Figura 10). Entre estos puntos desemboca el río Guare, el cual es considerado como no contaminado y presenta una menor conductividad (322  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ). La entrada de las aguas de este río y de otros afluentes al cauce principal genera un efecto de dilución que disminuye la conductividad en este segmento. Dicho efecto es suficiente como para evitar el aumento de conductividad que genera la

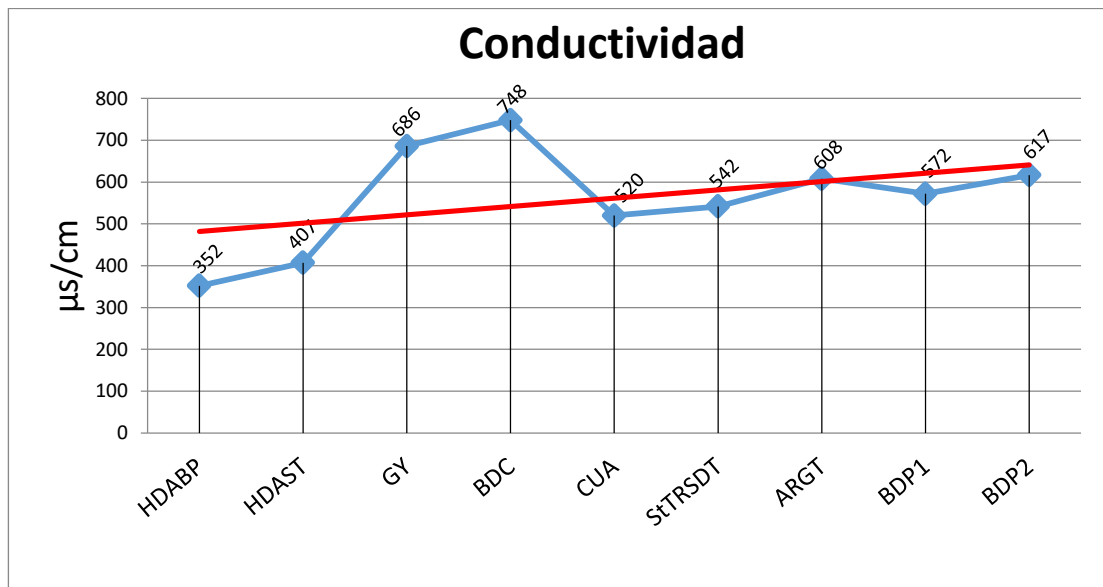
entrada de la quebrada Cúa que presenta los valores más altos de conductividad en la cuenca (2206  $\mu\text{s/cm}$ ) como se observa en la Figura 9. A partir de este punto los valores de conductividad aumentan de forma moderada en el cauce principal hasta llegar a Boca de Paparo (520 – 617  $\mu\text{s/cm}$ ). Esto se debe al mismo efecto de dilución.

Las mayores variaciones de conductividad de la cuenca se presentan en los afluentes y no en el cauce del Río Tuy, como es reflejado en los valores determinados para la Quebrada Cúa (2206  $\mu\text{s/cm}$ ) y la Quebrada Charallave (947  $\mu\text{s/cm}$ ), los cuales corresponden a los valores más altos de la cuenca y se encuentran en zonas de alto desarrollo urbano y alta actividad industrial. Por el contrario, los valores más bajos de conductividad corresponden a los puntos Río Taguacita (151  $\mu\text{s/cm}$ ) y Quebrada 1 (171  $\mu\text{s/cm}$ ), los cuales se encuentran en la zona de Guatopo, donde se presenta una escasa actividad antrópica; por lo tanto, no hay aporte de iones que puedan aumentar la conductividad de las aguas.

Al comparar los resultados obtenidos en investigaciones previas (Yánes, 1980), captados en época de lluvia, se aprecia un aumento en la mayoría de los valores obtenidos en este trabajo, esto puede deberse a un aumento en el índice de contaminación asociado al aumento poblacional y el desarrollo industrial de la zona. Por otra parte, en investigaciones más recientes, como la realizada por Hernández (2011) (Tabla 2), se puede observar que los valores, aunque con pequeñas variaciones, se mantienen iguales, indicando que aun siendo un río con una carga iónica entre moderada y alta, el aporte iónico generado por descargas residuales e industriales se ha mantenido constante con el transcurso del tiempo.



**FIGURA 9.** Valores de conductividad en el cauce del río Tuy y afluentes principales.



**FIGURA 10.** Distribución de la conductividad en el cauce principal del río Tuy.

Los valores de alcalinidad están en el rango de 70 – 431 mg/L de CaCO<sub>3</sub>. Correspondiendo el valor más bajo al punto Quebrada 1 en Guatopo y el más

alto al punto Quebrada Cúa en los Valles del Tuy. Estos valores son muy cercanos a los reportados por Hernández (2011) quien obtuvo para estos puntos alcalinidades de 78 y 376 mg/L de  $\text{CaCO}_3$  respectivamente. El punto Quebrada 1 se encuentra en el Parque Nacional Guatopo, por lo que corresponde a una zona con escasa actividad antrópica, mientras que la Quebrada Cúa se encuentra en una zona con alta densidad poblacional y donde se desarrollan numerosas actividades industriales.

La tendencia general indica que los valores se mantienen relativamente constantes a lo largo del cauce principal. Pero al evaluar detalladamente es apreciable un aumento entre la Hacienda Buen Paso y Boca de Cagua (Figura 12), alcanzando los valores más altos del cauce principal del Río Tuy en Guayas y Boca de Cagua, donde se determinaron valores de alcalinidad de 183 y 194 mg/L  $\text{CaCO}_3$  respectivamente. La alcalinidad en estos dos puntos junto a la Quebrada Guayas (246 mg/L  $\text{CaCO}_3$ ) se asocia al aporte de carbonatos por parte de la Formación Las Mercedes y el Complejo Tinaco, donde hay presencia de areniscas calcáreas, calizas, conglomerados y fragmentos calcáreos. Esto es respaldado en las investigaciones hechas por Nasser (2012) y Chacón (2013), en sedimentos de fondo y sólidos suspendidos, respectivamente. En estos mismos puntos Hernández (2011) obtuvo valores entre 246 y 354 mg/L  $\text{CaCO}_3$  evidenciando una disminución en los valores actuales, pero manteniéndose dentro del rango de aguas naturales con alta alcalinidad según Kevern (1989), quien indicó que aguas con valores  $< 75$  mg/L  $\text{CaCO}_3$  poseen baja alcalinidad, entre 75-150 mg/L alcalinidad media, y  $>150$  mg/L alta alcalinidad. En la Hacienda Buen Paso se reportaron valores de alcalinidad de 112 mg/L  $\text{CaCO}_3$ . En esta zona la principal actividad es la agricultura, la cual no aporta concentraciones considerables de carbonatos que puedan aumentar la alcalinidad de las aguas, y por tanto la alcalinidad es controlada por el aporte natural de carbonatos.

La alcalinidad comienza disminuir aguas abajo hasta llegar a Boca de Paparo, donde se reportan valores de 128 mg/L  $\text{CaCO}_3$ , debido al efecto de dilución que genera la entrada de los afluentes que se encuentran entre Boca de Cagua y este punto.

Las mayores variaciones de alcalinidad se verán reflejadas en los afluentes, siendo los valores más bajos los correspondientes a los puntos Río Taguacita (63 mg/L  $\text{CaCO}_3$ ) y Quebrada 1 (70 mg/L  $\text{CaCO}_3$ ), los cuales pertenecen a zonas de escasa actividad antropica y un escaso aporte de la litología de la zona. En la zona de los Valles del Tuy los mayores valores corresponden a la Quebrada Cúa (431 mg/L  $\text{CaCO}_3$ ) y Quebrada Charallave (201 mg/L  $\text{CaCO}_3$ ), y al ser zonas de alto desarrollo urbano y un constante crecimiento urbanístico, dichos valores se asocian a descargas domésticas y desechos de construcciones.

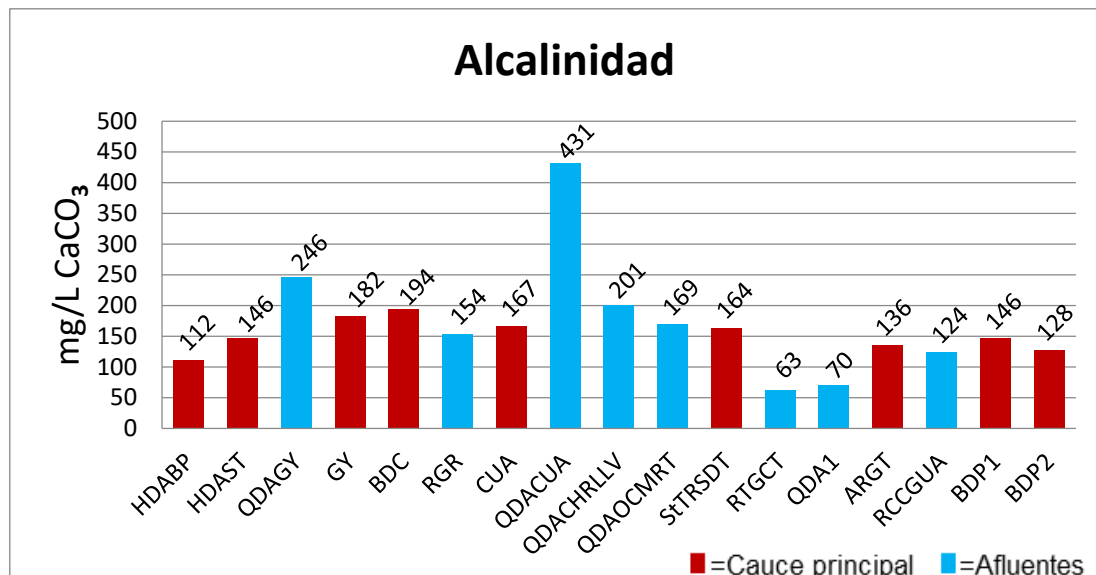
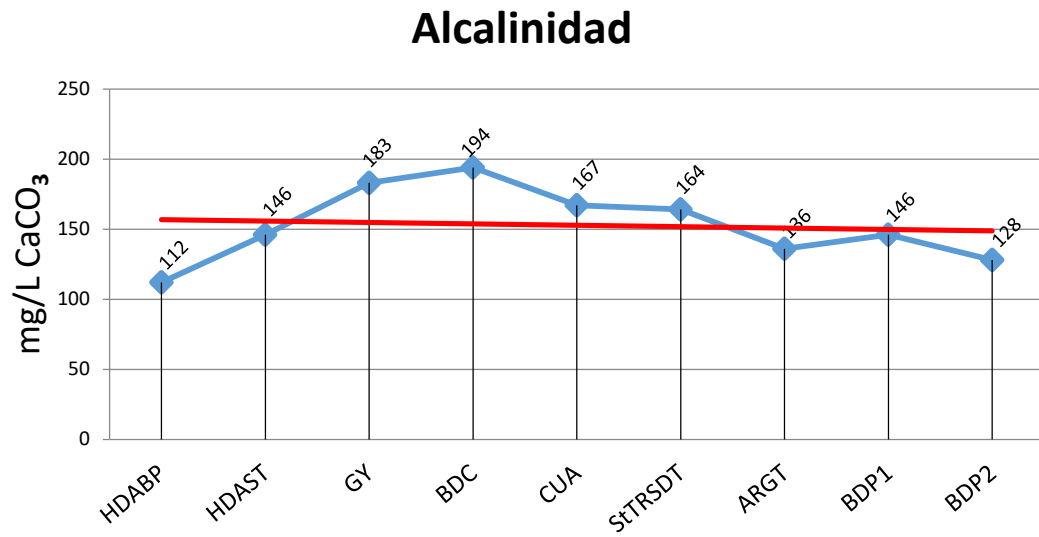


FIGURA 11. Valores de alcalinidad en el cauce del río Tuy y afluentes principales.



**FIGURA 12.** Distribución de la Alcalinidad en el cauce principal del río Tuy.

**TABLA 10.** Valores de Conductividad, pH y alcalinidad en el Río Tuy.

Punto	pH	Conductividad ( $\mu\text{S/cm}$ )	Alcalinidad ( $\text{CaCO}_3$ mg/L)
Hacienda Buen paso	8,09	352	112
Hacienda Sta Teresa	7,98	407	146
Qda Guayas	7,53	881	246
Guayas	7,54	686	183
Boca de Cagua	7,50	748	194
R. Guare	8,42	322	154
Cúa	7,98	520	167
Qda. Cúa	7,34	2206	431
Qda. Charallave	7,39	947	201
Qda. Ocumarito	7,68	536	169
Sta Teresa del Tuy	7,32	542	164
R. Taguacita	7,89	151	63
Qda 1	7,94	171	70
Araguita	7,31	608	136
R. Caucagua	7,89	650	124
Boca de Paparo #1	7,57	572	146
Boca de Paparo #2	7,58	617	128

■=Cauce principal □=Afluentes

**TABLA 11.** Valores de Conductividad, pH y alcalinidad en los puntos de muestreo determinados por Hernández (2011).

Punto	Conductividad ( $\mu\text{S/cm}$ )	Alcalinidad ( $\text{mg/L HCO}_3^-$ )
Hacienda Buen paso	345,0	139,5
Hacienda Sta Teresa	397,0	160,0
Qda Guayas	937,0	297,6
Guayas	708,0	245,6
Boca de Cagua	713,0	353,5
R. Guare	351,0	199,1
Cúa	436,0	167,4
Qda. Cúa	1853,0	375,8
Qda. Charallave	1331,0	368,3
Qda. Ocumarito	556,0	236,3
Santa Teresa	656,0	213,9
R. Taguacita	153,6	78,1
Quebrada 1		
Araguita	648,0	206,5
R. Caucagua	694,0	245,6
Boca de Paparo	476,0	160,2

■=Cauce principal □=Afluentes

### Carbono Inorgánico Disuelto (CID)

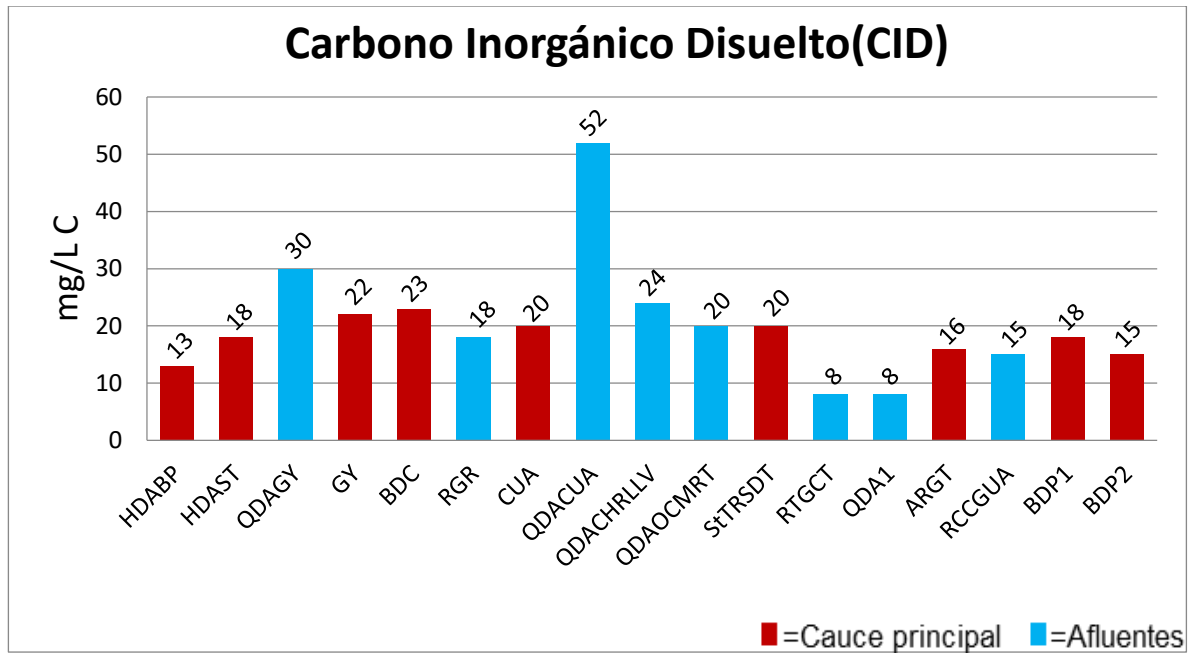
La explicación dada previamente para los valores de alcalinidad se aplican a los valores de CI, ya que este representa la fracción de carbono que conforma el ion bicarbonato ( $\text{CaCO}_3$ ), cuyas concentraciones son utilizadas para expresar la alcalinidad de las aguas en esta investigación. Por tanto, los valores máximo y mínimo del intervalo 7,57 - 51,71 mg/L CID, que engloba las concentraciones de CI determinadas en los puntos de

estudio, pertenecen a los puntos quebrada Cúa y río Taguacita, respectivamente y de la misma forma estos son los puntos de estudio que corresponden a los máximos y los mínimos de los valores de alcalinidad.

El promedio de Cl fue de 20 mg/L. Andara (1993) realizó estudios en los ríos Neverí, Unare y Manzanares, los cuales consideró poco intervenidos por fuentes antrópicas, estableciendo valores de CT entre 15-20 mg/L, mientras que Betancourt (2017) al estudiar las desembocaduras de los ríos Tuy, Guapo, Unare, Neverí y Manzanares, obtuvo un intervalo en las concentraciones de Cl de 7-17 mg/L, valores que son superados en varios puntos del río Tuy, principalmente en la primera mitad de la cuenca, donde está el mayor desarrollo industrial y urbanístico. A esto se le suma un importante aporte de carbono que entra a las aguas por la erosión y meteorización de cuerpos carbonáticos.

Por su parte Drever (1988) reportó valores de COD de 2-5 mg/L para ríos y lagos tropicales y Meybeck (1982) indica un promedio para la cuenca del Amazonas de 3,5 mg/L COD, al igual que Lijuan (2017) quien realizó estudios en la cuenca del río Tiaoxi en China, obteniendo una media de COD de 2,39 mg/L, para un río ubicado en una región subtropical, debido a esto se puede afirmar que actualmente el CID compone la mayor parte del carbono presente en las aguas del río Tuy.

Debido a razones técnicas no se pudo realizar la medida del carbono orgánico disuelto (COD), por lo que la única referencia que puede hacerse es, observando los datos determinados por Ramirez et al (1988), quien reportó los siguientes valores de línea base en el río Tuy: 20 mg/L CID y 3 mg/L COD. Esto indica una mayor proporción de carbono inorgánico que el correspondiente a carbono orgánico.



**FIGURA 13.** Concentraciones de CID en el cauce del río Tuy y afluentes principales.

**TABLA 12.** Concentraciones de CID el Río Tuy.

<b>Muestra</b>	<b>CID (mg/L C) ± 2 mg/L</b>
Hacienda Buen paso	13
Hacienda Sta Teresa	18
Qda Guayas	30
Guayas	22
Boca de Cagua	23
R. Guare	18
Cúa	20
Qda. Cúa	52
Qda. Charallave	24
Qda. Ocumarito	20
Sta Teresa	20
R. Taguacita	8
Quebrada 1	8
Araguita	16
R. Caucagua	15
Boca de Paparo 1	18
Boca de Paparo 2	15

■=Cauce principal □=Afluentes

### **Nitrógeno Total Disuelto (NTD)**

Las concentraciones de NT de la cuenca se encuentran entre 0,41 a 3,55 mg/L N, con un promedio de 1,42 mg/L NT. Lijuan (2017) obtuvo valores de NT entre 0,94 y 9,23 mg/L para la cuenca del río Tiaoxi en China, con una media de 3,59 mg/L e indicó que estos superan el estándar de calidad de las aguas (2 mg/L), el cual correspondo al estándar utilizado por la Asociación de Protección Ambiental de los Estados Unidos, quien establece un máximo

de 2 mg/L de N (10 mg/L  $\text{NO}_3$ ) en aguas que son implementadas para el consumo doméstico. Las aguas de la cuenca del Río Tuy mantienen concentraciones por debajo del valor estándar mencionado anteriormente y por debajo del máximo permitido de nitritos y nitratos para las aguas tipo 1A y 1B, las cuales son aguas destinadas al uso doméstico e industrial según lo mencionado en el artículo 3 del decreto N° 883 sobre la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o afluentes líquidos, en casi todos sus puntos exceptuando el Río Caucagua, donde fue determinado un valor de 3,55 mg/L. Este valor está asociado a un aporte antrópico proveniente de fuentes como: Aguas residuales municipales e industriales, desechos humanos y animales, y fertilizantes. El nitrógeno aportado por estas fuentes puede entrar a las aguas como  $\text{NH}_3$  anhidro,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , y  $(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)$ , que son fertilizantes nitrogenados usados en las actividades agrícolas y como  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (Urea) que además de ser otro fertilizante, también está presente en la orina y el material fecal, los cuales son desechos humanos y animales que pueden entrar a las aguas en la descargas domésticas y las escorrentías provenientes de establos, granjas, etc.

En tendencia general se puede apreciar un aumento de Nitrógeno hacia la desembocadura. Entre la Hacienda Buen Paso y Hacienda Santa Teresa se aprecia un aumento en las concentraciones de NT (Figura 15) a medida que se avanza aguas abajo. Esto se debe principalmente al uso desmedido de fertilizantes nitrogenados en las actividades agrícolas que se desarrollan en la zona. Dichas concentraciones aumentan a medida que se está más cerca de la Hacienda Santa Teresa.

Aguas abajo en Guayas, las concentraciones disminuyen por la dilución que genera la entrada al cauce principal, de afluentes pertenecientes a esta zona. Además, se puede observar un aumento en las concentraciones de NT

entre Guayas y Boca de Cagua, (0,64 – 2,12 mg/L NT) (Figura 15), esto es causado igualmente por la entrada de afluentes contaminados como lo es la Quebrada Guayas, la cual presenta concentraciones mayores (0,86 mg/L NTD) que las reportadas en puntos previos del cauce principal. Estos afluentes se ven afectados por el aporte de descargas domésticas y escorrentías provenientes de zonas agrícolas y agropecuarias. A esto se le suman las descargas residuales, generadas por industrias en la zona de Las Tejerías.

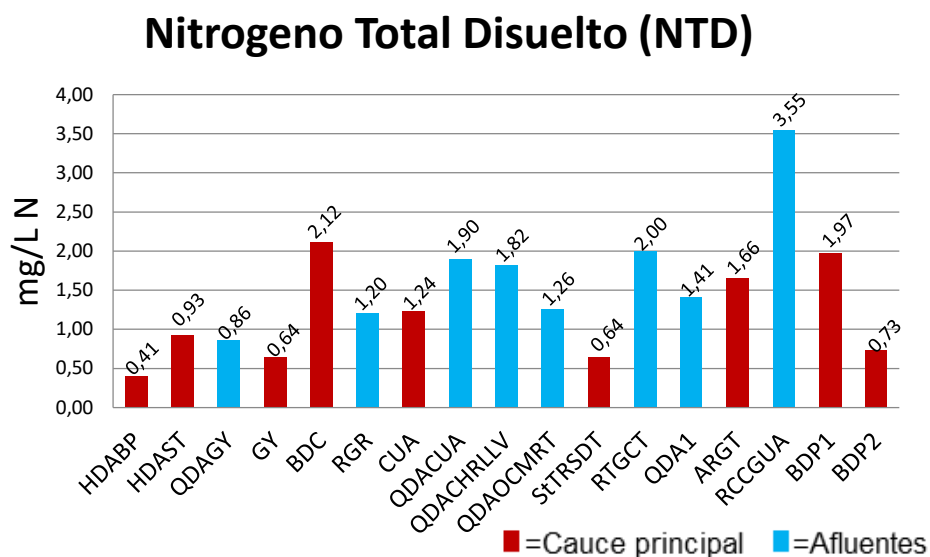
Al comparar los datos obtenidos, con el valor de línea base reportado por Ramírez et al. (1988), para  $\text{N-NH}_4^+$  en las aguas del río Tuy (<0,02 mg/L) y los reportados por Meybeck (1982), quien determinó una concentración promedio para el río Amazona de 1,9  $\mu\text{g/L}$  para nitrógeno orgánico disuelto (NOD), se puede afirmar que las concentraciones de NT corresponden principalmente a nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ). Estos últimos son los de mayor proporción, debido a que el  $\text{NH}_4^+$  permanece poco tiempo en solución y es rápidamente nitrificado, aumentando las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$ . Por otra parte, el  $\text{NO}_3^-$  no es adsorbido efectivamente por la fase sólida, causando que gran parte de este se mantenga en solución (Schlesinger y Bernhardt, 2013).

Aguas abajo de Boca de Cagua, donde se determinaron valores de 2,12 mg/L NT, las concentraciones disminuyen hasta llegar a los 0,63 mg/L en Santa Teresa del Tuy. Esto es debido a la entrada de afluentes no contaminados, entre ellos el río Guare, contribuyendo en el descenso de la concentración de NT.

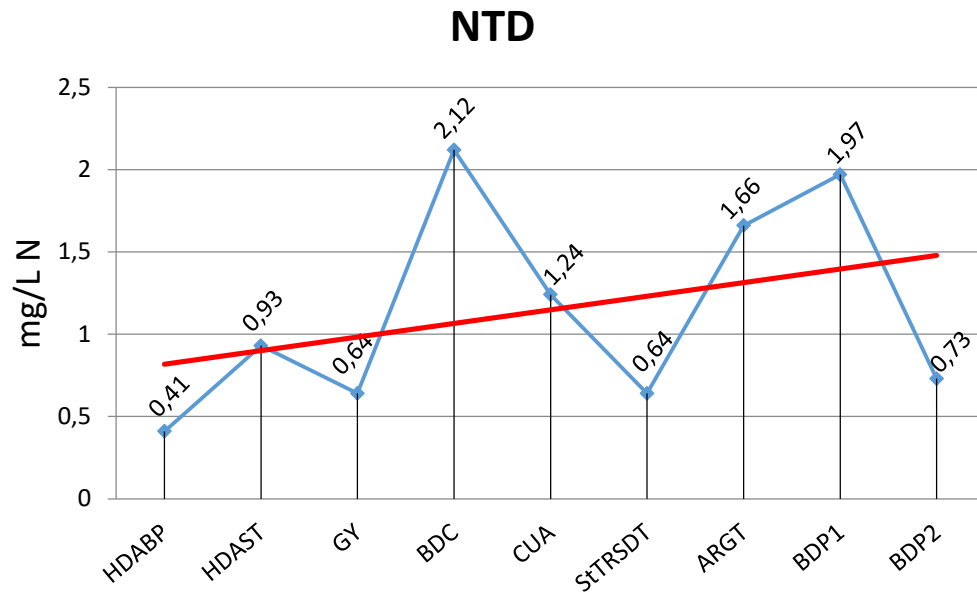
En el intervalo **Santa Teresa del Tuy – Boca De Paparo** el NT aumenta nuevamente a causa de la entrada de afluentes que son afectados por descargas industriales y domésticas que se generan en estas zonas, como lo es el río Caucagua, cuyas concentraciones de NT corresponden a las más altas de la cuenca (3,55 mg/L N). Por otra parte, en este intervalo se

encuentra el Parque Nacional Guatopo donde existe una importante entrada de materia orgánica, la cual puede afectar el ciclo del nitrógeno en las aguas, generando una distribución irregular de las fuentes y acumulaciones de  $\text{NO}_3^-$  (Schlesinger y Bernhardt, 2013).

Otros valores relativamente altos son los encontrados en la zona de los Valles del Tuy donde los puntos Quebrada Cúa y Quebrada Charallave presentan concentraciones de 1,90 y 1,82 mg/L N respectivamente y corresponden a zonas donde también se desarrolla mucha actividad doméstica e industrial.



**FIGURA 14.** Concentraciones de NTD en el cauce del río Tuy y afluentes principales.



**FIGURA 15.** Distribución de NTD en el cauce principal del río Tuy.

**TABLA 13.** Concentraciones de NTD en el Río Tuy.

<b>Muestra</b>	<b>NTD (mg/L N) ± 0,01</b>
Hacienda Buen paso	0,43
Hacienda Sta Teresa	0,92
Qda Guayas	0,85
Guayas	0,63
Boca de Cagua	2,12
R. Guare	1,20
Cúa	1,26
Qda. Cúa	1,90
Qda. Charallave	1,82
R. Ocumarito	1,24
Sta Teresa	0,63
R. Taguacita	2,00
Quebrada 1	1,46
Araguita	1,75
R. Caucagua	3,55
Boca de Paparo 1	1,97
Boca de Paparo 2	0,73

■=Cauce principal □=Afluentes

### **Fósforo Inorgánico Disuelto (PID)**

En la cuenca del río Tuy las concentraciones reportadas de PID se encontraron en el siguiente intervalo 0,2 – 351 µg/L PID, correspondiendo estos valores a los puntos Río Guare y Quebrada Cúa respectivamente. Al comparar con la investigación de Hernández (2011), quien reporto para estos puntos valores de 91 µg/L y 2684 µg/L de P se puede apreciar que las concentraciones han disminuido. Sin embargo, se siguen superando los

estándares establecidos por la Agencia de Protección Ambiental, quien indica que corrientes superficiales que desemboquen en lagos deben presentar un máximo de 16  $\mu\text{g/L}$  y 32  $\mu\text{g/L}$  en corrientes que no desemboquen directamente en cuerpos de agua. Mientras que al comparar con otros valores determinados para cuerpos de agua naturales como el reportado por Chen (2015) de 14  $\mu\text{g/L}$  de PI en lagos, también se puede apreciar que existe un exceso de PI en las aguas de la cuenca del Río Tuy. Indicando que la mayoría de los puntos estudiados presentan valores elevados de PI que podrían causar problemas de eutrofización en varias zonas del río, disminuyendo el oxígeno en las aguas, afectando a la fauna y la biota del sistema. Esto es causado por el aporte de fósforo que generan fuentes antrópicas en estas zonas, entre las que se encuentran: Escorrentías provenientes de tierras cultivadas, urbanas y establos, excreciones humanas, el uso de detergentes fosfatados y otros fosfatos domésticos, que aportan a las aguas concentraciones de P que se encuentra presentes en compuestos como escoria básica, piedra de fosfato molida ( $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ ), fosfatos mono y diamonico, superfosfatos y triplesuperfosfatos.

Esto se observa también en otros ríos de Venezuela, como lo demuestra Betancourt (2017), quien además de realizar estudios en el río Tuy, también estudió las desembocaduras de los ríos Guapo, Unare Neveri y Manzanares, obteniendo valores entre 40-184  $\mu\text{g/L}$  PI.

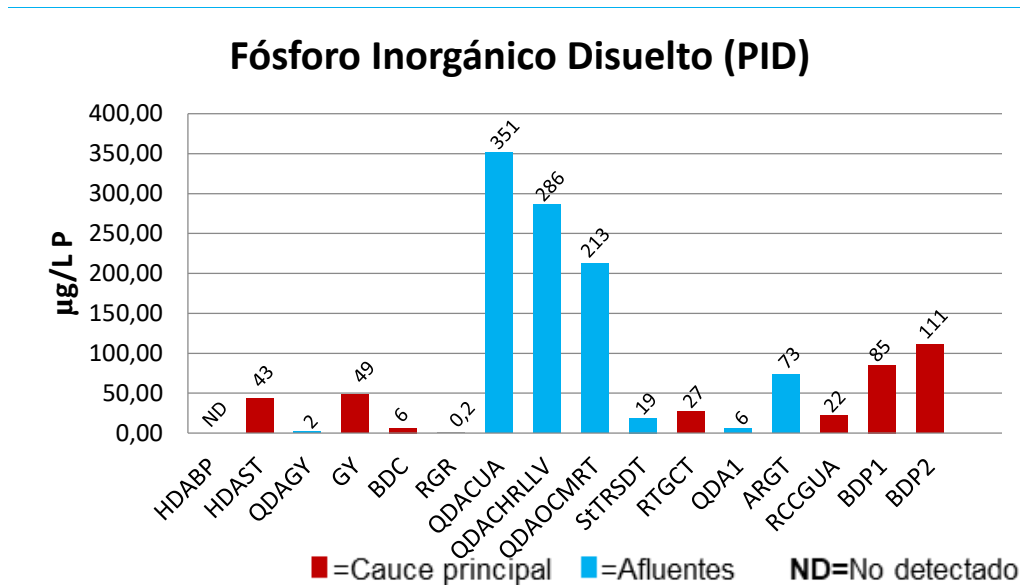
La tendencia general del fósforo en el Río Tuy muestra un aumento de este hacia la desembocadura. En el tramo **Hacienda Buen Paso - Guayas** ocurre un aumento en las concentraciones de PID hacia zonas más bajas del cauce pasando de concentraciones por debajo del límite de detección hasta valores entre 43 y 49  $\mu\text{g/L}$  PID (Figura 17). Este aumento se debe al fósforo constituyente de los fertilizantes utilizados en actividades agrícolas desarrolladas en esta zona y que entran al cauce principal transportados en

la escorrentía agrícola, la cual está cargada con el producto sobrante que no es asimilado por los cultivos. En la Hacienda Buen Paso los valores se encontraron por debajo del límite de detección, debido a que el punto de muestreo se localiza previo a las zonas donde el desarrollo de actividades agrícolas es más marcado. Por lo tanto la escorrentía proveniente de la zona agrícola entra a las aguas en zonas más bajas del cauce, como se refleja en los puntos Hacienda Santa Teresa y Guayas.

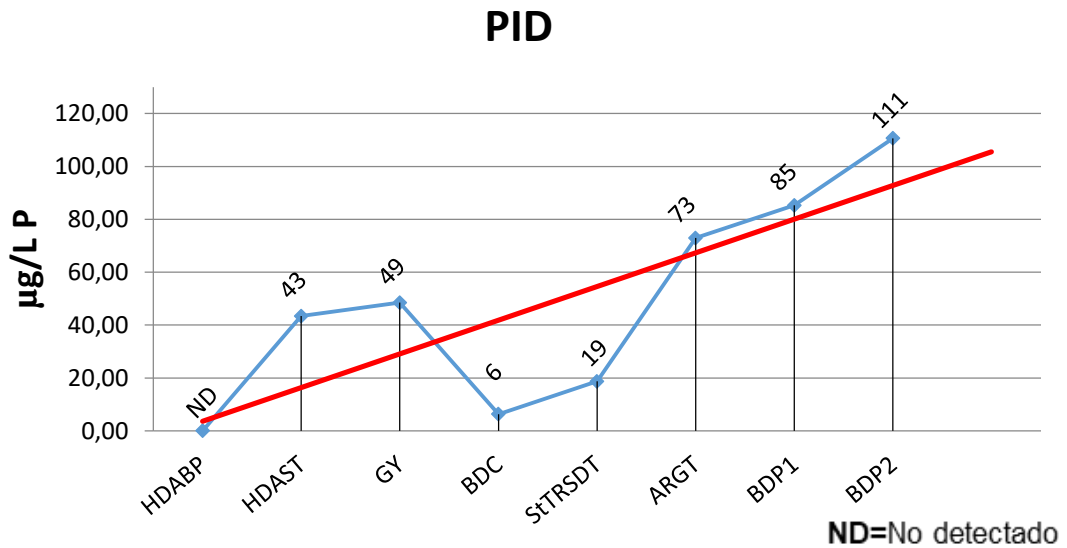
Al observar la Figura 17, se evidencia un decrecimiento de PI aguas abajo de Guayas, causado por la entrada de afluentes con bajas concentraciones, entre los cuales se puede nombrar el Río Guare, donde se reporto la concentración más baja. Esto también puede deberse a que el P este reaccionando con hidróxidos de hierro y aluminio formando compuestos insolubles.

Aguas abajo, las concentraciones continúan aumentando hacia la desembocadura, con un valor mínimo de 19 µg/L PI en Santa Teresa del Tuy hasta 111 µg/L en Boca de Paparo. Esto es producido por la entrada de afluentes con valores elevados de PI, entre los que se incluyen Quebrada Cúa, Quebrada Charallave y Quebrada Ocumarito (Figura 16), las cuales presentaron los valores más elevados en la cuenca del río Tuy (351, 286 y 212 µg/L PI) y al aporte de P por parte de escorrentías agrícolas y domésticas que se desarrollan en este segmento del río por corresponder a zonas de inundación.

Al comparar las concentraciones de PI en el cauce principal con el valor de línea base de P-( $\text{PO}_4^{3-}$ ), reportado por Ramírez et al. (1988) para el río Tuy (15 µg/L), se aprecia que las concentraciones han aumentado considerablemente con el transcurso del tiempo, ocasionado por un aumento poblacional y mayor desarrollo del sector agrícola e industrial.



**FIGURA 16.** Concentraciones de PID en el cauce del río Tuy y afluentes principales.



**FIGURA 17.** Distribución de PID disuelto en el cauce principal del río Tuy.

**TABLA 14.** Concentraciones de PID en el río Tuy.

Punto	PID (µg/L P)
Hacienda Buen paso	ND
Hacienda Sta Teresa	43
Qda Guayas	2
Guayas	49
Boca de Cagua	6
R. Guare	0,2
Qda. Cúa	351
Qda. Charallave	286
R. Ocumarito	212
Sta Teresa	19
R. Taguacita	27
Qda 1	6
Araguita	73
R. Caucagua	22
Boca de Paparo #1	85
Boca de Paparo #2	111

■=Cauce principal □=Afluentes ND=No detectado

## 7. CONCLUSIONES

- Los valores de pH se encontraron en un rango de 7,3- 8,4, estos valores entran dentro del rango establecido para cuerpos de agua natural establecidos por la Agencia de Protección Ambiental y el intervalo de pH aprobado en el decreto 883 para aguas tipo 1 y 2.

- Los valores de conductividad estuvieron en un intervalo de 151-2206  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . Por lo que se puede catalogar como un río con moderado a alto contenido iónico.
- La alcalinidad en la cuenca del río Tuy se encuentra entre 70 y 431 mg/L  $\text{CaCO}_3$ . Colocando al río Tuy en un rango de media a alta alcalinidad según Kevern (1989).
- Los mayores valores de alcalinidad reportados corresponden a zonas donde hay influencia de la litología.
- Las concentraciones de Cl río tuy se encuentran entre 7 y 51 mg/L. Dichas concentraciones evidencian que ha habido intervención antrópica, ya que superan los valores reportados en investigaciones anteriores para ríos no intervenidos.
- Los valores más altos de Cl se encuentran en la primera mitad de la cuenca (Hacienda Buen Paso – Cúa) donde está el mayor desarrollo industrial y urbanístico.
- Las concentraciones de NT de la cuenca se encuentran entre 0,43 a 3,27 mg/L N. Siendo superado solo en un punto el valor máximo establecido por la Agencia de protección Ambiental y el artículo 3 del decreto N° 883.
- Los valores de PI se encontraron en el siguiente intervalo: 0,17 – 351,36  $\mu\text{g}/\text{L}$  PI. Estas superan el valor de línea base establecido por Ramirez et al. (1988) y el establecido por la Agencia de Protección Ambiental, indicando que existe un aporte significativo de P por parte de fuentes antrópicas.

## 8. RECOMENDACIONES

- Realizar una campaña de muestreo en época de sequía y en época de lluvia para así poder observar como varían las especies en ambos periodos.
- Realizar un estudio individual para otros ríos de la región, para poder observar y comparar las variaciones de C, N y P en distintos sistemas fluviales.
- Completar el estudio de los parámetros fisicoquímicos de las aguas a través de la medición de oxígeno disuelto y Eh.
- Determinar las concentraciones de carbono orgánico disuelto (COD), fósforo orgánico disuelto (POD), nitrógeno orgánico disuelto (NOD) y nitrógeno inorgánico disuelto (NID). Para comparar la diferencia en el aporte de la fracción orgánica e inorgánica de estos elementos a las aguas.
- Determinar las concentraciones de azufre orgánico disuelto (SOD) y azufre inorgánico disuelto (SID), poder realizar un estudio completo de los principales elementos componentes de la materia orgánica.

## 9. APENDICE

**TABLA 15.** Patrones estándar para método de Murphy-Raley, Patrones certificados.

<b>Patrón P ppm</b>	<b>*Concentración P ppm</b>	<b>Absorbancia</b>
0	0,168	0,185
0,2	0,168	0,185
0,4	0,336	0,308
0,6	0,504	0,47
0,8	0,672	0,603
1,2	1,008	0,911

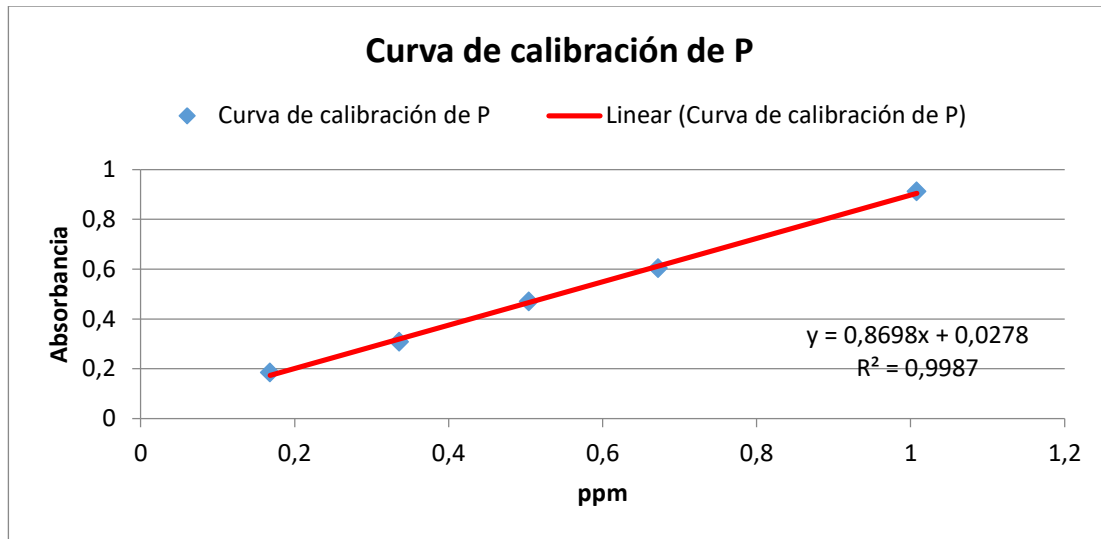
\*concentración del patrón luego de la dilución

<b>REPLICA</b>	<b>Absorbancia</b>
<b>1</b>	0,351
<b>2</b>	0,358
<b>3</b>	0,350
<b>Promedio</b>	0,353
<b>S</b>	0,004

S: Desviación estándar

<b>Límite de detección</b>	0,01
<b>Límite de cuantificación</b>	0,02

<b>Patrón certificado</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>ppm P</b>
SDT (d1) #1	0,620	0,8105
SDT (d1) #2	0,608	0,7941



**FIGURA 18.** Curva de calibración para la determinación de P.

## 10. BIBLIOGRAFÍAS

- Aldstadt, J. et al (2009). Properties of water. Inland waters. Editorial ELSEVIER. Universidad de Wisconsin-Milwaukee y Centro Tecnológico de Mequon. Estados Unidos. 139-147.*
- Andara, A. (1993). Transporte de nutrientes por los ríos Mitare, Tocuyo, Yaracuy, Unare, Neverí y Manzanares. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería; Facultad de Ciencias, Postgrado en Geoquímica. Caracas.*
- Bashkin, V. y Priputina, I. (2008). Carbon Cycle. Global Ecology. 517-527.*
- Battin, T. J., S.Luyssaert, L. A. Kaplan, A.K. Aufdenkampe, A. Richter, y L. J. Tranvik. 2009. The boundless carbon cycle. Nature Geoscience 2:598–600.*
- Berner, R. A. 1971. Worldwide sulfur pollution of rivers. Journal of Geophysical Research 76:6597–6600.*

- Bernhardt, E. S., y G. E. Likens. 2002. *Dissolved organic carbon enrichment alters nitrogen dynamics in a forest stream. Ecology* 83:1689–1700.
- Bilby, R. E. 1981. *Role of organic debris dams in regulating the export of dissolved and particulate matter from a forested watershed. Ecology* 62:1234–1243
- Blanco J (2007) *Concentración y Distribución de Metales Pesados en Sólidos Suspendidos del Río Guaire. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas, 86 p.*
- Bleam, W. (2011). *Soil and Environmental Chemistry. (1ra edición). Editorial Academic Press. 496 p.*
- Brown, G y Sallee, E. (1967). *Química cuantitativa. Editorial Reverte. 759 p.*
- Bukaveckas, P (2009). *Rivers. Inland waters Editorial ELSEVIER. Virginia Commonwealth University.USA. 721-732.*
- Camargo, J. (2007). *Contaminación por nitrógeno inorgánico en los ecosistemas acuáticos: problemas medioambientales, criterios de calidad del agua, e implicaciones del cambio climático. Rev. Ecosistemas. Asociación Española de Ecología Terrestre. 16(2): 98-110.*
- Chacón, Y. (2013). *Estudio de la distribución espacial de carbono, nitrógeno y azufre en los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy, Venezuela. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.*
- Chang, R. (2002). *Química General. Editorial Mc Graw Hill. Séptima Edición. Mexico. 943 p*
- Colina, A. (1980). *Estudio Geoquímico de la Cuenca del Río Tuy-V (Mg, Co, Cd, H<sub>2</sub>S, CN- y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Facultad de Ciencias. Caracas, 80 p.*

- Decreto 883, (1995). Gaceta Oficial Extraordinaria. 5.021.*
- Demars, B.O.L. 2008. Whole-stream phosphorus cycling: Testing methods to assess the effect of saturation of sorption capacity on nutrient uptake length measurements. Water Research 42:2507–2516.*
- Dodds et al. (1998). Suggested classification of stream trophic state: distributions of temperate stream types by chlorophyll, total nitrogen and phosphorus. Universidad Estatal de Kansas, División de Biología.*
- Environmental Protection Agency, (1996). Water-Quality Criteria, United States.*
- Faust, S. & Aly, O. (1987). Adsorption processes for water treatment. Boston. Editorial Butterworth.*
- Fisher, S. G., y G. E. Likens. 1973. Energy flow in Bear Brook, New Hampshire—integrative approach to stream ecosystem metabolism. Ecological Monographs 43:421–439.*
- González de Juana, C.; Iturralde de Arozena J. y Picard Cadillat, X. (1980). Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas. Ediciones FONVIVES. Caracas. 1031p.*
- Grimm, N. B., y S. G. Fisher. 1989. Stability of periphyton and macroinvertebrates to disturbance by flash floods in a desert stream. Journal of the North American Benthological Society 8:293–307.*
- Hall, R. O., E. S. Bernhardt, y G. E. Likens. 2002. Relating nutrient uptake with transient storage in forested mountain streams. Limnology and Oceanography 47: 255–265.*
- Henríquez, R. (2011). Caracterización geoquímica de metales pesados en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de*

- Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas. 103 p.
- Hernández, N. (2011) *Estudio geoquímico de los sólidos disueltos de la cuenca del Río Tuy. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas. 121 p.*
- Holmes, R. M., J. B. Jones Jr., S. G. Fisher, y N.B.Grimm. 1996. *Denitrification in a nitrogen-limited stream ecosystem. Biogeochemistry 33:125–146.*
- lida, C. y Shock, C. (2009). *El dilema del fosforo. Universidad Estatal de Oregon. Estados Unidos.*
- Ittekkot, V., y S. Zhang. 1989. *Pattern of particulate nitrogen transport in world rivers. Global Biogeochemical Cycles 3:383–392.*
- Kemp, M. J., y W. K. Dodds. 2002a. *Comparisons of nitrification and denitrification in prairie and agriculturally influenced streams. Ecological Applications 12:998–1009.*
- López, R. (2013). *Caracterización de ácidos húmicos y fúlvicos presentes en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas. 123p.*
- Marshall, S.J. (2013) *Surface Water. University of Calgary. Editorial ELSEVIER. Calgary, Canada. 4 p.*
- Mayorga, E., A. K. Aufdenkampe, C. A. Masiello, A. V. Krusche, J. I. Hedges, P. D. Quay, J. E. Richey, y T. A. Brown. 2005. *Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers. Nature 436:538–541.*

- McClain, M. E., E. W. Boyer, C. L. Dent, S. E. Gergel, N. B. Grimm, P. M. Groffman, S. C. Hart, J.W. Harvey, C. A. Johnston, E. Mayorga, W. H. McDowell, y G. Pinay. 2003. *Biogeochemical hot spots and hot moments at the interface of terrestrial and aquatic ecosystems*. *Ecosystems* 6:301–312.
- McDowell, W. H., and G. E. Likens. 1988. *Origin, composition, and flux of dissolved organic carbon in the Hubbard Brook valley*. *Ecological Monographs* 58: 177–195.
- Meléndez, W. (1987). *Caracterización de la materia orgánica presente en los sedimentos de la cuenca del Río Tuy*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias Escuela de Química. Caracas
- Meybeck M. 1982. *Carbon, Nitrogen, and Phosphorous transport by world rivers*. *American Journal of Science*. Vol. 282. 401- 450 p.
- Meybeck, M. 1979. *Major elements contents of river waters and dissolved inputs to the oceans*. *Revue de Geologie Dynamique et de Geographie Physique* 21: 215–246.
- Meybeck, M. 1993. *Riverine transport of atmospheric carbon—Sources, global typology and budget*. *Water Air and Soil Pollution* 70:443–463.
- Meyer, J. L. 1979. *Role of sediments and bryophytes in phosphorus dynamics in a headwater stream ecosystem*. *Limnology and Oceanography* 24:365–375.
- Meyer, J. L. 1980. *Dynamics of phosphorus and organic matter during leaf decomposition in a forest stream*. *Oikos* 34:44–53.
- Meyer, J. L., G. E. Likens, y J. Sloane. 1981. *Phosphorus, nitrogen and organic carbon flux in a headwater stream*. *Archiv fur Hydrobiologie* 91:28–44.

- Meyer, J. L., J. B. Wallaca, y S. L. Eggert. 1998. Leaf litter as a source of dissolved organic carbon to streams. *Ecosystems* 1:240–249.
- Meyer, J. L., y G. E. Likens. 1979. Transport and transformation of phosphorus in a forest stream ecosystem. *Ecology* 60:1255–1269.
- Mulholland, P. J., A. M. Helton, G. C. Poole, R. O. Hall, S.K.Hamilton, B. J. Peterson, J.L.Tank,L.R. Ashkenas, L. W. Cooper, C. N. Dahm, W. K. Dodds, S.E.G. Findlay, S. V. Gregory, N. B. Grimm, S. L. Johnson, W. H. McDowell, J. L. Meyer, H. M. Valett, J. R. Webster,C. P. Arango, J. J. Beaulieu, M. J. Bernot, A. J. Burgin, C. L. Crenshaw, L. T. Johnson, B. R. Niederlehner, J. M. O'Brien, J. D. Potter, R. W. Sheibley, D. J. Sobota, y S. M. Thomas. 2008. Stream denitrification across biomes and its response to anthropogenic nitrate loading. *Nature* 452: 202–205.
- Mulholland, P. J., J. D. Newbold, J. W. Elwood, y C. L. Hom. 1983. The effect of grazing intensity on phosphorus spiraling in autotrophic streams. *Oecologia* 58:358–366.
- Murphy J. y Riley H. P. (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27: 31-36.
- Nasser, K. (2012). Estudio de la distribución de carbono, nitrógeno, fósforo y azufre en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.
- Navarro, A. (2011). Estudio geoquímico de metales pesados en los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy. Trabajo especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas. 121 p.
- Peterson, B. J.,W.M.Wollheim, P. J.Mulholland, J. R.Web- Webster, J. L.Meyer, J.L. Tank, E.Marti,W.B.Bowden, H. M. Valett, A. E. Hershey, W.

- H. McDowell, W. K. Dodds, S. K. Hamilton, S. Gregory, y D. D. Morrall. 2001. Control of nitrogen export from watersheds by headwater streams. Science 292:86–90.*
- Picard, X. y Pimentel, N. (1968). Geología de la cuenca Santa Lucía, Ocumare del Tuy. Boletín de Geología, 10(19), 263 - 296.*
- Qualls, R. G., y B. L. Haines. 1992. Biodegradability of dissolved organic matter in forest throughfall, soil solution, and stream water. Soil Science Society of America Journal 56:578–586*
- Raíces, M. (1982). Determinación de Al, DQO, N- (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) y P-(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) en muestras de agua de la Cuenca del Río Tuy. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Facultad de Ciencias. Caracas, 123 p.*
- Ramirez, A. J., y A. W. Rose. 1992. Analytical geochemistry of organic phosphorus and its correlation with organic carbon in marine and fluvial sediments and soils. American Journal of Science 292:421–454.*
- Raudel, R. (2002) El Agua en el Medio Ambiente: muestreo y análisis. Editorial Plaza y Valdés S.A. Primera Edición. México, 51 p.*
- Reyes, M. (1999) Estudio hidrogeoquímico de las aguas de los ríos del Estado Táchira- Venezuela. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Facultad de Ciencias. Caracas.*
- Richey, J. E., J. M. Melack, A. K. Aufdenkampe, V. M. Ballester, y L. L. Hess. 2002. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO<sub>2</sub>. Nature 416:617–620.*
- Rivas, Zulay et al. Nitrógeno y fósforo totales de los ríos tributarios al sistema lago de Maracaibo, Venezuela. INCI [online]. 2009, vol.34, n.5, pp. 308-314. ISSN 0378-1844.*

- Rivera, A. (1982). *Determinación de Cu, Co, Cr, Mn, Ni, Fe, Pb y Zn en muestras de agua de la Cuenca del Río Tuy. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Facultad de Ciencias. Caracas, 111 p.*
- Robards, K. Mckelvie, I. Worsfold, P y Casey, H. (1994). *Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters. Analytica Chimica Acta, 287, 147-190.*
- Sabater, S. (2009) *Conceptos y técnicas en ecología fluvial. Fundación BBVA. Editorial Ribes. España, 447 p.*
- Schlesinger, W. y Benhart, E. (2013) *Biogeochemistry. Editorial Elsevier. 3era edición. Estados Unidos. 672p*
- Shields, C. A., L. E. B y, N. Law, P. M. Groffman, S. S. Kaushal, K. Savvas, G. T. Fisher, and K. T. Belt. 2008. *Streamflow distribution of non-point source nitrogen export from urban-rural catchments in the Chesapeake Bay watershed. Water Resources Research 44.*
- Skoog, D., y West, D. (2001). *Química Analítica. Editorial Mc Graw Hill. Séptima Edición. México, 795 p.*
- Stutter, M. I., B.O.L. Demars, y S. J. Langan. 2010. *River phosphorus cycling: Separating biotic and abiotic uptake during short-term changes in sewage effluent loading. Water Research 44:4425–4436.*
- Suberkropp, K., G. L. Godshalk, y M. J. Klug. 1976. *Changes in the chemical composition of leaves during processing in a woodland stream. Ecology 57: 720–727.*
- Tarbutck, E.J. y Lutgens, F.K. (2008). *Ciencias de la Tierra: Una introducción a la Geología Física. (8a Ed.). Editorial Prentice Hall. 616 p.*

- Triska, F. J., y R. S. Oremland. 1981. *Denitrification associated with periphyton communities. Applied and Environmental Microbiology* 42:745–748.
- Valett, H.M., J.A. Morrice, C.N .Dahm, y M.E. Campana. 1996. *Parent lithology, surface-groundwater Exchange and nitrate retention in headwater streams. Limnology and Oceanography* 41:333–345.
- Wallace, J. B., S. L. Eggert, J. L. Meyer, y J. R. Webster. 1999. *Effects of resource limitation on a detrital-based ecosystem. Ecological Monographs* 69:409–442.
- Warren, D. R., E. S. Bernhardt, R. O. Hall, y G. E. Likens. 2007. *Forest age, wood and nutrient dynamics in headwater streams of the Hubbard Brook Experimental Forest, NH. Earth Surface Processes and Landforms* 32:1154–1163.
- Webster, J. R., P. J. Mulholland, J. L. Tank, H. M. Valett, W. K. Dodds, B. J. Peterson, W. B. Bowden, C. N. Dahm, S. Findlay, S. V. Gregory, N. B. Grimm, S. K. Hamilton, S. L. Johnson, E. Marti, W. H. McDowell, J. L. Meyer, D. D. Morrall, S. A. Thomas, y W. M. Wollheim. 2003. *Factors affecting ammonium uptake in streams—An inter-biome perspective. Freshwater Biology* 48:1329–1352.
- Webster, J. R., y J. L. Meyer. 1997. *Organic matter budgets for streams: A synthesis. Journal of the North American Benthological Society* 16:141–161.
- Wollheim, W. M., C. J. Voïroïsmarty, A. F. Bouwman, P. Green, J. Harrison, E. Linder, B. J. Peterson, S. P. Seitzinger, y J.P.M. Syvitski. 2008. *Global N removal by freshwater aquatic systems using a spatially distributed, within-basin approach. Global Biogeochemical Cycles* 22.

- Yánes, C. (1980). Estudio Geoquímico de la Cuenca del Río Tuy-II (Al, Si, Cu, Zn, P y Mo). Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Facultad de Ciencias. Caracas, 105 p.*
- Zambrano, S. (1970) Estudio Fisiográfico Regional de la Cuenca del Río Tuy. Boletín de Geología. N° 21. Caracas, 206 p.*