

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

LICENCIATURA EN GEOQUÍMICA



**EVALUACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS  
(HAP) ASOCIADOS A PARTICULADO ATMOSFÉRICO EN EL PUERTO  
DE LA GUAIRA**

Trabajo Especial de  
Grado presentado ante la ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela por el **Br. José  
Rondón** como requisito para  
optar al título de Licenciado en  
Geoquímica

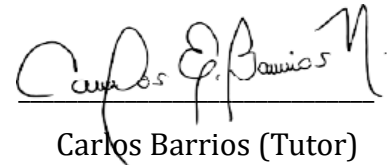
Caracas, Julio de 2025

# ACTA

Los abajo firmantes, asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo de Especial de Grado titulado: "**EVALUACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP) ASOCIADOS A PARTICULADO ATMOSFÉRICO EN EL PUERTO DE LA GUAIRA**", presentado por el Br José Rondón, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Geoquímica.



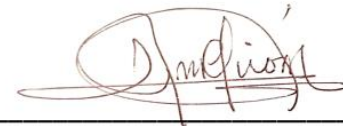
Katya Reategui (Tutor)



Carlos Barrios (Tutor)



Paulino Betancourt (Jurado)



Adolfo Girón (Jurado)

*A mis padres y a mis hermanos  
Gracias por todo el amor y el apoyo que me dan.*

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente a la Universidad Central de Venezuela, la Facultad de Ciencias y al Instituto de Ciencias de la Tierra por abrirme sus puertas y poder llamarla mi segunda casa, el tiempo y las experiencias que allí pasé son incontables y me han convertido en la persona que soy el día de hoy.

Agradezco a mis padres, por siempre darme todo su apoyo y comprensión en momentos difíciles de la carrera, por la paciencia y la confianza que me han brindado desde el momento que escogí Geoquímica como mi pasión. Agradezco a mis hermanos, porque a pesar de no entender de lo que les hablaba, siempre están para escucharme.

Agradezco a mis tutores, la Dra Katya Reategui y al Msc. Carlos Barrios por haberme dado la oportunidad de trabajar con ellos en esta investigación y por tratarme como un profesional desde el inicio hasta el final del proyecto. De la misma manera, agradezco al Msc. Adolfo Girón por toda su ayuda en la metodología y comprensión de la investigación.

Agradezco al Teniente de Navío González y a todo el cuerpo de Guarda Costa del Puerto de La Guaira por todo su apoyo en la etapa de muestreo de esta investigación.

Agradezco A los profesores del Instituto de Ciencias de La Tierra que compartieron conmigo y han aportado a mi desarrollo académico, Santiago Marrero, Vannesa Bastos, Elisa Ochoa, Alessia Bastianonni, Jesús Monsalve, Chaveli Fernandes, Victor Barrile, Salvador Lo Mónaco, Manuel Fernández, Jhonny Tapia, Leidy Manzanilla y una mención también a los profesores Andrés Espeso y Dionisio González de la Facultad de Ingeniería.

Agradezco a mis amigos que han sido de gran apoyo en momentos complejos de la carrera Santiago, Jhonnathan, Viktor, Winderlin, Javier, Jainaldo, Rosnely, César. Por último, Alejandra Valera te agradezco por todo el amor y comprensión que desde el primer momento me has dado, por ser mi pilar en los días buenos y en los no tan buenos.

Finalmente, agradecer al Mincyt por financiar este proyecto de investigación a través del proyecto FONACIT N° 2023PGP241 y al INEA por su colaboración como contraparte del mismo.

## RESUMEN

Se realizó una captación de 20 muestras de partículas totales suspendidas (PTS) en un período de 58 días en el Puerto de La Guaira siguiendo lo establecido en la Norma COVENIN 2060:1996 y en el Decreto Nacional 638, usando un Hi-Vol marca General Metal Work (GMW) Graseby, para evaluar los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) asociados al particulado atmosférico y determinar si existe contaminación por estos compuestos. La concentración de PTS fue determinada mediante métodos gravimétricos, mientras que la fracción orgánica fue extraída usando un sistema de extracción Randall (modificado de las metodologías 3500B y 3540C de la EPA U.S.A) para obtener la concentración de hidrocarburos totales de petróleo (HTP). Las fracciones orgánicas extraídas fueron separadas usando una micro columna de sílica, según la metodología 3630C de la EPA U.S.A. Se inyectaron 6 muestras de los hidrocarburos aromáticos en un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies modelo 6890N con un detector de masas marca Agilent modelo 5975 para identificar los HAP presentes en estas muestras y poder determinar sus posibles fuentes.

La mediana de la concentración de PTS es de  $76 \mu\text{g m}^{-3}$ , por lo que se clasifica el aire del Puerto de La Guaira como moderadamente contaminado según lo establecido en el artículo 3 del Decreto 638. Las actividades que más influyen en el aumento de la concentración de PTS son el movimiento de barcos y contenedores. La mediana de la concentración de HTP en las muestras es de  $9,2 \mu\text{g m}^{-3}$  y al correlacionar las concentraciones de PTS con las de HTP se determinó que existe una alta relación con respecto a la actividad de quema de residuos. Para los hidrocarburos aromáticos se tiene una mediana de  $5,9 \mu\text{g m}^{-3}$ , siendo la descarga de chatarra, el movimiento de transporte marítimo y la quema de residuos, las actividades que mayor aporte generan de esta fracción orgánica al ambiente. Estas concentraciones no superan el valor permisible de emisión según el Decreto 638, pero sí el límite establecido en las normas italianas. Se identificaron las fuentes de emisión de los HAP donde se determinó que estos compuestos provienen tanto de fuentes petrogénicas como pirolíticas.

**Palabras claves:** partículas totales suspendidas, hidrocarburos totales de petróleo, hidrocarburos aromáticos policíclicos, Puerto de la Guaira.

## Índice de contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo general .....	3
2.2 Objetivos específicos .....	3
3. MARCO TEÓRICO .....	4
3.1 Atmósfera .....	4
3.1.1 Composición de la atmósfera .....	4
3.1.2 Capas de la atmósfera.....	5
3.1.3 Contaminación atmosférica .....	6
3.1.4 Contaminantes atmosféricos .....	6
3.1.4.1 Partículas totales suspendidas .....	6
3.1.4.1.1 Clasificación del material particulado .....	7
3.1.4.2 Orgánicos.....	8
3.1.4.3 Inorgánicos.....	8
3.1.5 Fuentes de contaminación atmosférica .....	8
3.2 Hidrocarburos totales de petróleo .....	9
3.2.1 Hidrocarburos aromáticos policíclicos .....	10
3.2.1.1 Propiedades de los HAP .....	10
3.2.1.2 Fuentes de los HAP .....	12
3.3 Estudios de línea base geoquímica .....	13
3.3.1 Parámetros a considerar .....	14
3.4 Regulaciones ambientales en zonas portuarias.....	15
3.5 Zona de estudio.....	16
3.5.1 Ubicación .....	16

3.5.2	Clima.....	17
3.5.3	Patrón de viento.....	18
3.5.4	Principales fuentes de contaminación para compuestos orgánicos ...	19
3.6	Antecedentes .....	19
3.6.1	Nacionales .....	19
3.6.2	Internacionales .....	21
4.	MARCO METODOLÓGICO.....	24
4.1	Etapa de pre-campo .....	24
4.1.1	Revisión de filtros .....	25
4.1.2	Pesaje de filtros .....	25
4.2	Etapa de campo .....	25
4.2.1	Calibración.....	27
4.2.2	Muestreo .....	28
4.3	Etapa de laboratorio .....	29
4.3.1	Análisis de las muestras .....	31
4.4	Tratamiento de los datos .....	36
5.	PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	37
5.1	Elección de la zona de muestreo .....	37
5.2	Características de los filtros expuestos y condiciones climáticas .....	39
5.3	Cuantificación de las PTS .....	41
5.4	Fracciones orgánicas .....	47
5.5	Identificación de los HAP .....	60
5.6	Implicaciones ambientales .....	72
6.	CONCLUSIONES.....	74
7.	RECOMENDACIONES.....	76

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	77
9. APÉNDICE .....	85

### **Índice de tablas**

Tabla 1. Composición de la atmósfera (tomado de Camilloni y Vera, 2012).....	5
Tabla 2. Clasificación de las partículas según su tamaño (tomado de Piña, 2011). .....	7
Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas de los HAP (modificado de Bucheli et al., 2004). 12	
Tabla 4. Relaciones de HAP para determinar posibles fuentes (modificado de Bucheli et al., 2004).....	13
Tabla 5. Resumen de regulaciones nacionales e internacionales.....	16
Tabla 6 Características de los filtros y condiciones de climáticas de los días de muestreo en el Puerto de La Guaira (datos climatológicos tomados de Meteostat, 2024). .....	40
Tabla 7 Masa de los filtros antes y después de exponer y de PTS.....	41
Tabla 8 Concentración de PTS en las muestras captadas en el Puerto de La Guaira desde el 30/04/2024 y el 26/06/2024.....	42
Tabla 9 Categorización de los días de muestreos.....	44
Tabla 10 Actividades observadas en los días de muestreo. ....	46
Tabla 11 Concentración de HTP en las muestras del Puerto de La Guaira.....	48
Tabla 12 Concentración de las fracciones orgánicas en las muestras del Puerto de la Guaira. ....	51
Tabla 13 Tiempos de retención de los HAP en el patrón. ....	62
Tabla 14 HAP identificados en las muestras F1, F3, F4, F7, F9 y F17. ....	69
Tabla 15 Relaciones de las señales de abundancia de los HAP presentes en las muestras F1, F3 F4, F7, F9 y F17.....	70

## Índice de figuras

Figura N° 1. Mapa de ubicación del Puerto de La Guaira (elaborado en Google Earth). .....	17
Figura N° 2. Climograma del estado La Guaira en el período 1986-2015 (tomado del INAMEH).....	18
Figura N° 3. Rosa de los vientos para La Guaira (tomado de Datos Climáticos y Meteorológicos Históricos Simulados Para la Guaira, s. f.).....	19
Figura N° 4. Unidad aspiradora y soporte del filtro del muestreador de gran volumen (modificado de Norma COVENIN 2060:1996).....	26
Figura N° 5. Caseta del muestreador de gran volumen (modificado de Norma COVENIN 2060:1996).....	27
Figura N° 6. Cilindro de calibración del equipo (modificado de Norma COVENIN 2060:1996).....	28
Figura N° 7. Representación gráfica de la metodología de extracción Randall (modificado de Salazar, 2016). ....	31
Figura N° 8 Columna cromatográfica para la separación de la fracción aromática (modificado de Salazar, 2016).....	33
Figura N° 9 Cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas acoplado (modificado de Díaz, 2004). ....	34
Figura N° 10 Ubicación del muestreador en el Puerto de La Guaira (Elaborado en Google Earth). ....	38
Figura N° 11 Ubicación del muestreador en el techo del edificio de la Guardia Costera. .....	39
Figura N° 12 Cromatograma del patrón que contiene los 16 HAP considerados peligrosos por la EPA.....	61

Figura N° 13 Cromatograma de la fracción de aromáticos de la muestra F1.....	63
Figura N° 14 Cromatograma de la fracción de aromáticos de la muestra F3.....	64
Figura N° 15 Cromatograma de la fracción de aromáticos de la muestra F4.....	65
Figura N° 16 Cromatograma de la fracción de aromáticos de la muestra F7.....	66
Figura N° 17 Cromatograma de la fracción de aromáticos de la muestra F9.....	67
Figura N° 18 Cromatograma de la fracción de aromáticos de la muestra F17 .....	68

### **Índice de gráficos**

Gráfico N° 1 Concentración de PTS en cada día de muestreo. ....	43
Gráfico N° 2 Medianas de concentración de PTS según categorías de los días. ....	45
Gráfico N° 3 Concentración de PTS con respecto a las actividades observadas en el Puerto de La Guaira. ....	47
Gráfico N° 4 Correlación de concentración de HTP y PTS en días sin actividad y de quema de residuos. ....	49
Gráfico N° 5 Concentración de HTP con respecto a las actividades observadas en el Puerto de La Guaira. ....	50
Gráfico N° 6 Concentración de saturados con respecto a las actividades observadas en el Puerto de La Guaira.....	53
Gráfico N° 7 Concentración de aromáticos con respecto a las actividades observadas en el Puerto de La Guaira.....	54
Gráfico N° 8 Concentración de polares con respecto a las actividades observadas en el Puerto de La Guaira. ....	55
Gráfico N° 9 Correlación de concentración de saturados y PTS en días de movimiento de contenedores. ....	56

Gráfico N° 10 Correlación de concentración de aromáticos y PTS en días sin actividad y quema de residuos. ....	57
Gráfico N° 11 Correlación entre concentración de hidrocarburos aromáticos y HTP....	58
Gráfico N° 12 Diagrama ternario de la composición porcentual de las fracciones orgánicas en las muestras de aire del Puerto de La Guaira.....	59
Gráfico N° 13 Diagrama ternario de los HAP presente en las muestras del Puerto de La Guaira agrupadas según la cantidad de anillos aromáticos. ....	71

## 1. INTRODUCCIÓN

La atmósfera es la cubierta gaseosa de la tierra, la cual se encuentra compuesta principalmente por nitrógeno (78,08%), oxígeno (20,95%), argón (0,93%), neón (0,0018%), helio (0,0005%), hidrógeno (0,00006%), xenón (0,000009%) y otros gases variables como el vapor de agua, dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, ozono, y partículas de polvo (Camilloni y Vera, 2012).

Adicionalmente, se puede considerar a la atmósfera como un sistema dinámico y el medio para la transferencia de calor en el planeta, ya que se encarga de regular la recepción y emisión de la radiación solar (Ortega, 2009). También, se encarga de mantener estable la temperatura de la superficie terrestre y previene que los meteoritos puedan impactar en la superficie. Por todo lo que abarca, la atmósfera es una parte primordial para el desarrollo de la vida en la tierra.

Asimismo, la atmósfera es el medio en donde ocurren las interacciones entre las fuentes de contaminación y los seres vivos. De hecho, se puede considerar la atmósfera como el medio de transporte de todas las sustancias gaseosas y partículas suspendidas que se liberan al ambiente. Además del transporte, la atmósfera se encarga de la dilución, mezcla, remoción y acumulación de los contaminantes hasta llegar a los receptores, que en este caso serían todos los seres vivos (Venegas y Mazzeo, 2012).

Estos contaminantes de la atmósfera urbana provienen de dos tipos de fuentes, que pueden ser móviles, como el tráfico vehicular por la quema de combustible fósil como gasolina y gasoil. También, pueden ser fuentes fijas como industrias que generen gases y partículas a partir de la quema de combustibles o incluso sitios de eliminación de residuos sólidos (Ballester, 2005). Entre los contaminantes hay cinco principales, los cuales son el monóxido de carbono (CO), el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), los hidrocarburos volátiles y el material particulado. Entre ellos, los primeros 4 son gaseosos, mientras que el material particulado comprende las gotas de líquidos y sólidos que permanecen suspendidos en el aire (Caselli, 2000).

Este material particulado atmosférico se puede clasificar según su tamaño, en función al diámetro aerodinámico equivalente en partículas sedimentables ( $>10\mu\text{m}$ ), gruesas ( $2,5\mu\text{m}-10\mu\text{m}$ ), finas ( $0,1\mu\text{m}-2,5\mu\text{m}$ ) y ultra finas ( $<0,1\mu\text{m}$ ). Esta clasificación establece la capacidad que tienen estas partículas de ingresar al sistema respiratorio, por lo tanto, mientras más finas o pequeñas sean las partículas, mayor será el daño que puedan causar. El particulado atmosférico tiene una composición variable, puede ser natural, inorgánico, mineral, metálico, no metálico y orgánico (Piña, 2011).

Asociado al particulado atmosférico se tienen los compuestos conocidos como hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Los cuales son de gran preocupación por su toxicidad, persistencia y alto potencial carcinogénico. Los HAP están formados por cadenas cíclicas de carbono e hidrógeno y son generados a partir de la combustión incompleta del carbón, aceites, combustibles fósiles y residuos domésticos (Hergueta, 2013).

En las zonas portuarias, las actividades marítimas como el tráfico de barcos y operaciones típicas de esas zonas contribuyen en gran medida a las emisiones de particulado y HAP a la atmósfera. Por ello, existe una creciente presión en los puertos de todo el mundo para contrarrestar las emisiones de estos contaminantes y así disminuir el impacto que pueden tener en el medio ambiente y en la salud humana (Proyecto GFE-UNDP-IMO GloMEEP e IAPH, 2018).

En el puerto de La Guaira solo se ha realizado un trabajo previo, el cual es el de Rodríguez *et al.* (2016) donde se determinó la concentración de partículas totales suspendidas (PTS) generadas por las actividades portuarias en el puerto de La Guaira. El muestreo empleado fue continuo de siete días en tres puntos diferentes del puerto, tomando así 21 muestras en un período de 21 días. Determinando así un valor promedio de  $111\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , concluyendo que el aire del puerto se clasifica como parcialmente contaminado, según lo establecido en el Decreto N° 638, donde se encuentra en el rango de  $75-200\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Por otra parte, no hay datos sobre una línea base de contaminantes inorgánicos ni orgánicos, como los HAP, lo cual sería un factor determinante como punto de partida

para evaluar los niveles que se están generando diariamente y las medidas a tomar con respecto a las normativas actuales, nacionales e internacionales. Por ello, se busca que este trabajo pueda dar una mayor visión sobre la calidad del aire en zonas portuarias, no solo sobre la concentración de PTS que puedan ser generadas, sino también referentes a los HAP que pueden estar formándose y afectando la vida de los trabajadores portuarios y las personas que residen en zonas cercanas. Lo que nos lleva a plantear las siguientes objetivos:

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo general**

- Evaluar la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en el Puerto de La Guaira.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Analizar las concentraciones de partículas totales suspendidas (PTS) en el puerto de La Guaira.
- Relacionar la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y sus posibles fuentes.
- Comparar las concentraciones de HAP con los estándares de calidad de aire, nacionales e internacionales, establecidos para zonas portuarias.

### 3. MARCO TEÓRICO

En esta sección se contemplan los conceptos teóricos necesarios para el entendimiento del proyecto de investigación descrito.

#### 3.1 Atmósfera

La palabra atmósfera proviene del griego “atmos” que significa vapor y “sphaira” que significa globo, que en conjunto da a conocer la atmósfera como un globo de vapor que rodea la tierra (Orozco *et al.*, 2004). La atmósfera es la cobertura de gases que rodea al planeta. A pesar de tener un espesor de 2000 Km, su mayor porcentaje de masa se encuentra en los primeros 30 Km. Se divide en subcapas, que van desde la más interna hasta la más externa en este orden: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera y exosfera (Domínguez, 2004; Camilloni y Vera, 2012).

Se puede considerar a la atmósfera como un sistema dinámico en donde ocurre la transferencia de calor en el planeta. Esta se encarga de regular la recepción y la emisión de la radiación solar que llega al planeta tierra (Ortega, 2009). A su vez, tiene como función amortiguar la caída de meteoritos a la superficie terrestre y de regular la temperatura en la misma. Por último, se considera que la atmósfera es el medio de transporte de los gases y partículas que son emitidas por fuentes contaminantes hasta llegar a los receptores, que en este caso serían los seres vivos (Venegas y Mazzeo, 2012).

##### 3.1.1 Composición de la atmósfera

La atmósfera se encuentra compuesta por varios gases, principalmente nitrógeno (78,08%), oxígeno (20,95%), argón (0,93%) y otros gases variables como el vapor de agua (H<sub>2</sub>O) y el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). En la tabla 1, se muestran los componentes de la atmósfera y su concentración promedio:

Tabla 1. Composición de la atmósfera (tomado de Camilloni y Vera, 2012).

Gas	Fórmula Química	Porcentaje (por volumen)
<b>Gases permanentes</b>		
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	78,08
Oxígeno	O <sub>2</sub>	20,95
Argón	Ar	0,93
Neón	Ne	0,0018
Helio	He	0,0005
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	0,00006
Xenón	Xe	0,000009
<b>Gases variables</b>		
Vapor de agua	H <sub>2</sub> O	0 a 4
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	0,036
Metano	CH <sub>4</sub>	0,00017
Óxido nitroso	N <sub>2</sub> O	0,00003
Ozono	O <sub>3</sub>	0,000004
Partículas (polvo)		0,000001
Clorofluorocarbonos (CFC)		0,00000002

### 3.1.2 Capas de la atmósfera

La atmósfera se puede dividir en capas de diferente espesor y propiedades, las cuales de la más externa a la más interna son la exosfera, la termosfera, mesosfera, estratosfera y troposfera. Esta última es la de mayor importancia para este estudio, ya que es la capa en donde se acumulan las PTS y HAP, por lo cual solo hablaremos de ella en este capítulo.

La troposfera cuenta con un espesor promedio de hasta 12 Km y es la que se encuentra en contacto con la superficie del planeta. Cuenta con una densidad mayor con respecto a las demás capas y contiene aproximadamente el 75% de la masa total de la

atmósfera. En esta capa se encuentra casi la totalidad del vapor de agua y los aerosoles. Además, ocurren los fenómenos meteorológicos y es donde hay mayor movimiento por las corrientes de aire, tanto horizontal como vertical, por lo que es la zona propicia para el transporte de partículas y acumulación de contaminantes que propicien la contaminación de la atmósfera (Orozco *et al.*, 2004).

### **3.1.3 Contaminación atmosférica**

La contaminación atmosférica es la alteración de la composición de la atmósfera por la presencia de una o varias sustancias, las cuales pueden estar presentes como partículas sólidas, líquidas o gases, que en concentraciones determinadas pueden afectar de forma negativa a los seres vivos (Martínez y Díaz, 2004; Piña, 2011). Estas sustancias son conocidas como contaminantes atmosféricos.

### **3.1.4 Contaminantes atmosféricos**

Son considerados contaminantes atmosféricos todos los compuestos que se encuentren en concentraciones mayores a la que es emitida de forma natural o que pueda representar un riesgo para los seres vivos. Las fuentes naturales de estos contaminantes son las erupciones volcánicas, descomposición de la materia orgánica, incendios forestales e incluso tormentas de arena. Entre los contaminantes gaseosos, se destacan el dióxido de carbono, el monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, amoníaco, dióxido de azufre, amoníaco y ácido sulfhídrico. Asimismo, se tienen partículas sólidas que por su tamaño permanecen suspendidas en el aire (Aránguez, *et al.*, 1999; Piña, 2011).

#### **3.1.4.1 Partículas totales suspendidas**

Las partículas totales suspendidas (PTS) son el conjunto de partículas sólidas y pequeñas gotas de líquido que se encuentran presentes en el aire. Para referirse a estas partículas se utiliza "PM", la cual suele estar acompañada también de un número que indica el tamaño de la partícula. En el caso de contaminación por las PTS, no se toma en cuenta la naturaleza química de estas y para conocer la concentración se utiliza mg o  $\mu\text{m}$  de partículas/ $\text{m}^3$  de aire. Estas partículas contaminantes se pueden dividir en dos, las primarias, que son emitidas por las fuentes directamente a la atmósfera y las

secundarias, las cuales se generan por las reacciones que tienen lugar en la atmósfera (Orozco *et al.*, 2004).

### 3.4.1.1.1 Clasificación del material particulado

Las partículas totales suspendidas pueden ser clasificadas según diferentes criterios, el primero de estos la composición y origen, estas se dividen en partículas sólidas, donde se subdividen en naturales, orgánicas, inorgánicas, metálicas, no metálicas y minerales. También, se tienen los aerosoles, estos pueden ser marinos, terrestres e industriales (Piña, 2011).

Asimismo, se pueden clasificar según su morfología en esfera sólida, sólido irregular, esfera hueca, fibra, hojuela, flóculos condensados y agregados. Por último, la clasificación más utilizada es la que las diferencias por su tamaño o diámetro aerodinámico equivalente. A continuación, se presenta en la tabla 2 esta última clasificación:

Tabla 2. Clasificación de las partículas según su tamaño (tomado de Piña, 2011).

Tipos de aeropartículas en función de su tamaño (EPA, 2006A)	
Descripción	Tamaño de Partícula (Da)
Extra-gruesas o sedimentables	$Da > 10 \mu\text{m}$
Gruesas (PM <sub>2,5-10</sub> )	$2,5 \mu\text{m} < Da < 10 \mu\text{m}$
Finas (PM <sub>0,1-2,5</sub> )	$0,1 \mu\text{m} < Da < 2,5 \mu\text{m}$
Ultra-finas (PM <sub>0,1</sub> )	$Da < 0,1 \mu\text{m}$

Las partículas gruesas y las finas son reguladas por la OMS y las instituciones nacionales, ya que son las que presentan mayor peligrosidad para la salud. El tamaño de las partículas define a través de qué vías de acceso pueden ingresar al organismo, las partículas gruesas pueden ser inhalables y pueden acumularse en la mucosa, las finas son respirables y pueden llegar hasta los pulmones (Legarreta *et al.*, 2015). Estas partículas atmosféricas pueden tener una composición inorgánica u orgánica.

### **3.1.4.2 Orgánicos**

Entre los contaminantes, se tienen compuestos orgánicos, donde se pueden mencionar algunos de origen natural como los terpénicos y los aceites esenciales que provienen de la vegetación. Los de origen antropogénico son los hidrocarburos alifáticos, aromáticos que son usados comúnmente tanto en combustibles como en disolventes, también por combustión de estos anteriores, se generan hidrocarburos aromáticos policíclicos.

A su vez, para el desarrollo de las actividades agrícolas se requiere de insecticidas, por último, otros contaminantes son los nitratos de peroxiacilo que se forman en los procesos fotoquímicos, así como los benzofuranos que son emitidos a la atmósfera por la incineración de organohalogenados (Orozco *et al.*, 2004).

### **3.1.4.3 Inorgánicos**

Por último, también se tienen compuestos de naturaleza inorgánica, entre los principales se puede destacar el plomo que es emitido por la industria de pinturas y que era usado frecuentemente en la gasolina como antidetonante. También, se encuentra el hierro proveniente de la industria siderúrgica, el sodio es otro que puede hallarse en concentraciones altas debido a su presencia en los aerosoles marinos. Mientras que el vanadio es liberado en la combustión del fuel-oil (Orozco *et al.*, 2004).

### **3.1.5 Fuentes de contaminación atmosférica**

En el caso de los contaminantes de origen antropogénico, se manejan dos tipos de fuentes de emisión de contaminación, las fuentes fijas y las móviles. Las primeras se encuentran en un lugar determinado y no presentan cambio en su ubicación con respecto al tiempo. Las fuentes móviles se desplazan mientras emiten contaminantes al ambiente, allí se incluyen los vehículos automotores, es decir, que utilizan combustibles fósiles para movilizarse (Piña, 2011; Sosa *et al.*, 2018).

Las fuentes fijas se pueden subdividir según la siguiente clasificación:

**Fuentes puntuales:** estas son las fuentes que se instalan en un punto específico para cumplir con procesos industriales, comerciales o de servicios, lo que puede generar

la emisión de contaminantes a la atmósfera. Entre estos se destacan industrias químicas, cementeras y plantas de energía (Piña, 2011).

**Fuentes de área:** se consideran emisiones de área las que no se localizan en un lugar específico y que tienen una gran distribución, así como las actividades relacionadas a la agricultura. Entre ellas, se pueden mencionar los caminos pavimentados, los no pavimentados, combustión doméstica, rellenos sanitarios y quema agrícola (Piña, 2011; Sosa *et al.*, 2018).

**Fuentes naturales:** estas son las que se generan por las erupciones volcánicas, incendios forestales y eventos naturales (Piña, 2011). Entre los contaminantes generados por las distintas fuentes, se destacan los compuestos orgánicos, como los hidrocarburos totales de petróleo.

### 3.2 Hidrocarburos totales de petróleo

Hidrocarburos totales de petróleo (HTP) es un término usado comúnmente para describir a un grupo de cientos de compuestos provenientes del petróleo y que se utiliza para cuantificar la extracción de sus derivados. También, es un término utilizado en el contexto ambiental para cuantificar la magnitud de los contaminantes de petróleo que permanecen en el ambiente, de esta forma se puede conocer si existe o no un riesgo directo en una zona determinada (Kuppusamy *et al.*, 2020; Corral-García *et al.*, 2024).

Los constituyentes principales de los HTP son los combustibles fósiles como la gasolina, fueloil, diésel, aceites minerales, benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX) y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Los HTP y sus derivados son generados en los vertidos de petróleo, en minas a cielo abierto o por la combustión incompleta de materia orgánica y son transportados a través de la atmósfera (Brewer *et al.*, 2013; Kuppusamy *et al.*, 2020).

En el momento en que estas fracciones han sido emitidas al ambiente son de fácil bioacumulación, se podrán alojar en la cadena alimenticia generando así una irrupción en las actividades bioquímicas y fisiológicas de las especies que lo han consumido. Además, estos cuentan con la característica de ser carcinogénicos, mutagénicos y

producen daño en el sistema reproductor de los seres vivos expuestos (Kuppusamy *et al.*, 2020; Choong *et al.*, 2024).

### **3.2.1 Hidrocarburos aromáticos policíclicos**

Las fracciones pesadas del petróleo y sus derivados tienen estructuras de anillos insaturadas con anillos de benceno y naftaleno unidos entre sí y estos pueden ser hallados como sólidos aislados en el ambiente. Estos HAP se forman en la combustión incompleta del carbón, aceite, petróleo, madera, basura y materia orgánica. Existen más de 100 HAP diferentes y se encuentran en complejas mezclas en el ambiente. Se pueden clasificar según su masa molecular, los de baja masa molecular incluyen los que tienen en su estructura hasta tres anillos o menos. Mientras que los de alta masa molecular incluyen los de cuatro y más anillos aromáticos. La Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (U.S. EPA) tiene una lista de los HAP considerados prioritarios por su peligrosidad, entre los que está el naftaleno, fenantreno, pireno, acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[e]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[g,h,i]perileno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno, fluoranteno, fluoreno y el indeno[1,2,3-c,d]pireno (EPA, 1993; Forsgren, 2018; Kuppusamy *et al.*, 2020).

#### **3.2.1.1 Propiedades de los HAP**

Los HAP pueden ser encontrados como sólidos o en una fase gaseosa. En la fase sólida los HAP pueden ser adsorbidos por diferentes partículas atmosféricas como el polvo, hollín, cenizas e incluso óxidos de metales. Entre las principales características generales de estos HAP se pueden nombrar el alto punto de ebullición y de fusión, así como la baja presión de vapor y la baja solubilidad en el agua. Ahora, al aumentar la masa molecular de los HAP, la presión de vapor y la solubilidad disminuyen. Estos compuestos son considerados lipófilos, por lo tanto, son miscibles en disolventes orgánicos. A su vez, los HAP presentan una alta sensibilidad a la luz, resistencia al calor y resistencia a la actividad fisiológica (Zhang y Tao 2009; CCME, 2010; Masih, 2012).

La permanencia de los HAP en la atmósfera depende de las posibles reacciones fotoquímicas que puedan ocurrir y de las interacciones con otros contaminantes

presentes en el ambiente. Los HAP de baja masa molecular pueden encontrarse principalmente como gases, forma en la que presentan menor toxicidad, pero tienen la capacidad de reaccionar con compuestos como el ozono, óxidos de nitrógeno, y dióxido de azufre para formar sustancias con alta toxicidad. Mientras que los HAP de mayor masa molecular (4 o más anillos bencénicos) se encontrarán en una fase sólida, en donde su adsorción dependerá de la humedad y del tipo de partícula que se encuentre en suspensión (Zhang y Tao, 2009; Lai et al., 2011; Zhong y Zhu, 2013).

Entre otras de las características importantes de los HAP se encuentran el coeficiente de partición octanol-agua ( $K_{ow}$ ), el cual indica si el compuesto puede ser soluble en agua ( $<5$ ) o en caso contrario, que la molécula es poco soluble ( $>5$ ) y que tiene mayor capacidad de ser adsorbidas en las partículas suspendidas en el aire. De esta forma, los HAP con mayor masa molecular y con un alto coeficiente de partición octanol-agua, tienden a ser encontradas en el particulado atmosférico (Schwarzenbach, et al., 1993; García, 2005).

A continuación, se presenta la tabla 3 con las principales propiedades de algunos de los HAP más destacados por su nivel de toxicidad:

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas de los HAP (modificado de Bucheli et al., 2004).

Compuesto	Masa molecular(g/mol)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Solubilidad en agua (mg/L)	Presión de vapor (atm)	Coef de partición octanol-agua Kow
Naftaleno	128	80	218	30	-	3,37
Acenaftileno	152	92	265	16,1	9x10 <sup>-1</sup>	4,07
Acenafteno	154	96	279	3,47	3x10 <sup>-1</sup>	4,33
Fluoreno	166	116	298	1,8	9x10 <sup>-2</sup>	4,18
Fenantreno	178	101	340	1,29	2x10 <sup>-2</sup>	4,5
Antraceno	178	218	342	0,073	1x10 <sup>-3</sup>	4,45
Fluoranteno	202	110	375	0,26	1,2x10 <sup>-3</sup>	5,33
Pireno	202	150	404	0,135	6x10 <sup>-4</sup>	5
Benzo(a)antraceno	228	159	435	0,014	2,8x10 <sup>-5</sup>	5,61
Criseno	228	256	448	0,0006	5,7x10 <sup>-5</sup>	5,86
Benzo(b)fluoranteno	252	168	481	0,0012	6,7x10 <sup>-5</sup>	6,57
Benzo(k)fluoranteno	252	217	480	0,0005	5,2x10 <sup>-8</sup>	6,84
Benzo(a)pireno	252	179	495	0,0038	7x10 <sup>-7</sup>	6
Dibenzo(a,h)antraceno	278	267	524	0,0005	3,7x10 <sup>-8</sup>	6,75
Benzo(g,h,i)pireno	276	278	550	0,00026	-	7,23
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276	162	536	0,062	1,3x10 <sup>-8</sup>	7,66

### 3.2.1.2 Fuentes de los HAP

Cada uno de los HAP en el ambiente no se encuentran de forma aislada, sino más bien en una forma de mezcla compleja entre todos los HAP y otras sustancias orgánicas. Por lo que, para identificar la fuente que ha emitido los contaminantes se tienen relaciones establecidas entre estos compuestos, lo cual es de gran utilidad. Los HAP que son producidos por fuentes antrópicas, como derrames petroleros, son generalmente de baja masa molecular. En cambio, cuando estos HAP han sido producidos por fuentes pirogénicas o combustión tienden a ser de alta masa molecular o de 4 o más anillos bencénicos (Vives et al., 2001).

A continuación, se presenta la tabla 4, con las relaciones de HAP establecidas, los rangos y los indicativos de fuente de estos mismos:

*Tabla 4. Relaciones de HAP para determinar posibles fuentes (modificado de Bucheli et al., 2004).*

Relaciones	Rango	Indicativo
Antraceno / (Antraceno + Fenantreno)	<0,1	Fuente petrogénica
	>0,1	Combustión
Fluoreno / (Fluoreno + Pireno)	<0,4	Fuente petrogénica
	0,4-0,5	Combustión de vehículos diésel y gasolina
Benzo(a)antraceno / (Benzo(a)antraceno + Criseno)	>0,5	Combustión de pasto, madera y carbón
	<0,2	Fuente petrogénica
Indeno(1,2,3-cd)pireno / (indeno(1,2,3-cd)pireno + Benzo(g,h,i)perileno)	0,2-0,35	Fuente petrogénica o combustión
	>0,35	Combustión
Fluoreno / Pireno	<0,2	Fuente petrogénica
	0,2-0,5	Combustión de combustibles líquidos
Fenantreno / Antraceno	>0,5	Combustión de pasto, madera y carbón
	<1	Fuente petrogénica
	>1	Fuente pirolítica
	<10	Fuente pirolítica
	>10	Fuente petrogénica

### 3.3 Estudios de línea base geoquímica

Un estudio de línea base geoquímica (ELBG) permite conocer la abundancia natural de un elemento en un material específico, el cual puede ser suelo, sedimento, roca, agua y aire de una determinada zona. Estos valores se pueden utilizar para definir el fondo geoquímico y las anomalías de un área de estudio. Pero, es necesario diferenciarlo del fondo geoquímico, el cual no toma en cuenta la influencia de las actividades humanas. Mientras que la línea base geoquímica realiza las mediciones de

forma instantánea en áreas que presentan perturbaciones por la actividad humana. De hecho, se considera que la línea base geoquímica es el límite entre el fondo geoquímico y la anomalía. Siendo los valores por debajo de la línea base el fondo geoquímico y los valores por encima de la línea base las anomalías (Chaffee *et al.*, 1997; Chaffee y Carlson, 1998; Salminen y Gregorauskiené, 2000; Zhang *et al.*, 2023).

Los ELBG son referencias de la variación de la concentración de un elemento en el entorno superficial. Razón por la cual, son considerados de gran importancia para la legislación ambiental nacional e internacional. Debido a que permite generar los límites para los elementos en áreas afectadas por actividad antrópica (Salminen y Tarvainen, 1997; Gregorauskiene y Kadunas, 1997).

### **3.3.1 Parámetros a considerar**

La realización de un ELBG requiere que se sigan los siguientes pasos:

- Delimitar el área de estudio.
- Definir el alcance y el enfoque del ELBG.
- Buscar las fuentes de investigación.
- Realizar visita de reconocimiento.
- Definir las técnicas de recolección de muestras.
- Elaborar el plan de trabajo.
- Seleccionar la unidad muestral.
- Recolectar las muestras.
- Verificar y controlar la calidad de los datos.
- Elaborar una base de datos.
- Analizar los datos
- Crear una base de datos en un SIG.
- Elaborar mapa base y temático.
- Interpretar la información.

La información recopilada debe cumplir con el objetivo de dar la descripción del estado actual y de las condiciones ambientales de la zona. También debe delimitar y describir cartográficamente la zona en que se realizará el proyecto. Por último, debe

describir las interacciones entre el ambiente y las actividades que afecten la zona de estudio (MINAM, 2018).

### **3.4 Regulaciones ambientales en zonas portuarias**

Los HAP se presentan como unos contaminantes de gran preocupación, debido a todos los riesgos que conllevan la larga exposición a ellos. Por ello, las zonas portuarias son de especial interés, ya que las actividades realizadas allí pueden generar un incremento en la concentración de los HAP en la atmósfera, generando así, un aumento en el nivel de exposición a estos contaminantes, no solo a los trabajadores allí asignados, sino también a los que residen en zonas cercanas. Todo esto conlleva a la regulación de estos contaminantes por parte de los organismos competentes.

El Decreto 638, *Normas sobre calidad del aire y control de contaminación atmosférica (1995)*, emite un límite de  $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$  con respecto a las partículas totales suspendidas en un muestreo de 24 horas continuas. A su vez, genera una clasificación de las zonas con respecto a las PTS calculadas a muestreos anuales, teniendo así zonas de aire limpio si  $\text{PTS} < 75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , aire moderadamente contaminado si  $75 < \text{PTS} < 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , aire altamente contaminado si  $201 < \text{PTS} < 300 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y zonas de aire muy contaminado si  $\text{PTS} > 300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Por último, este decreto establece un límite para los HAP de  $0,05 \text{ mg}/\text{m}^3$  provenientes de la incineración de desechos peligrosos.

Se tienen en cuenta algunas normas internacionales como la guía de calidad del aire de la OMS, donde se establece un límite diario para partículas  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2,5}$  de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y de  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente (OMS, 2021).

En la normativa mexicana se tiene La NOM-025-SSA1-2021, Salud ambiental, donde se establece que los valores de exposición aguda serían de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para  $\text{PM}_{10}$  y de  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para  $\text{PM}_{2,5}$ . Mientras que para exposición crónica se establecen límites de  $\text{PM}_{10}$  en  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y de  $\text{PM}_{2,5}$  en  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Se cuenta también con el Decreto Legislativo n. 155, "Aplicación de la Directiva 2008/50/CE sobre la calidad del aire ambiente y un aire más limpio en Europa" de la ley italiana en donde se establece que el valor límite para  $\text{PM}_{10}$  en mediciones de 24 hora

es de  $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y que la media anual es de  $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Mientras que para  $\text{PM}_{2,5}$  el límite anual es de  $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . A su vez estable un límite para los HAP basado en la concentración del Benzo(a)pireno, el cual es de  $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ .

A continuación, se presenta la tabla 5 donde se resumen los valores límites permitidos por las instituciones nacionales e internacionales.

*Tabla 5. Resumen de regulaciones nacionales e internacionales*

<b>Norma</b>	<b>Regulación</b>	<b>Valor límite (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>
Decreto 638 <i>Normas sobre calidad del aire y control de contaminación atmosférica</i>	HAP	$0,05 \text{ mg}/\text{m}^3$
	PTS en muestreo de 24 h	260
OMS	$\text{PM}_{10}$	50
	$\text{PM}_{2,5}$	25
NOM-025-SSA1-2021	$\text{PM}_{10}$ en muestreo de 24 h	50
	$\text{PM}_{2,5}$ en muestreo de 24 h	25
	$\text{PM}_{10}$ en muestreo anual	20
	$\text{PM}_{2,5}$ en muestreo anual	10
Decreto Legislativo n. 155	$\text{PM}_{10}$ en muestreo de 24 h	35
	$\text{PM}_{10}$ en muestreo anual	28
	$\text{PM}_{2,5}$ en muestreo anual	17
	HAP	$1 \text{ ng}/\text{m}^3$

### 3.5 Zona de estudio

En esta sección se contemplarán los factores importantes de la zona de estudio que pueden afectar o tener un impacto en el desarrollo del proyecto, específicamente en la etapa de muestreo.

#### 3.5.1 Ubicación

La zona de estudio a describir es el Puerto de La Guaira, el cual se encuentra ubicado en Maiquetía, Estado La Guaira en la latitud  $10^{\circ}36'10''$  N y longitud  $66^{\circ}55'59''$  O y se puede observar el mapa de ubicación de esta zona en la figura N° 1.

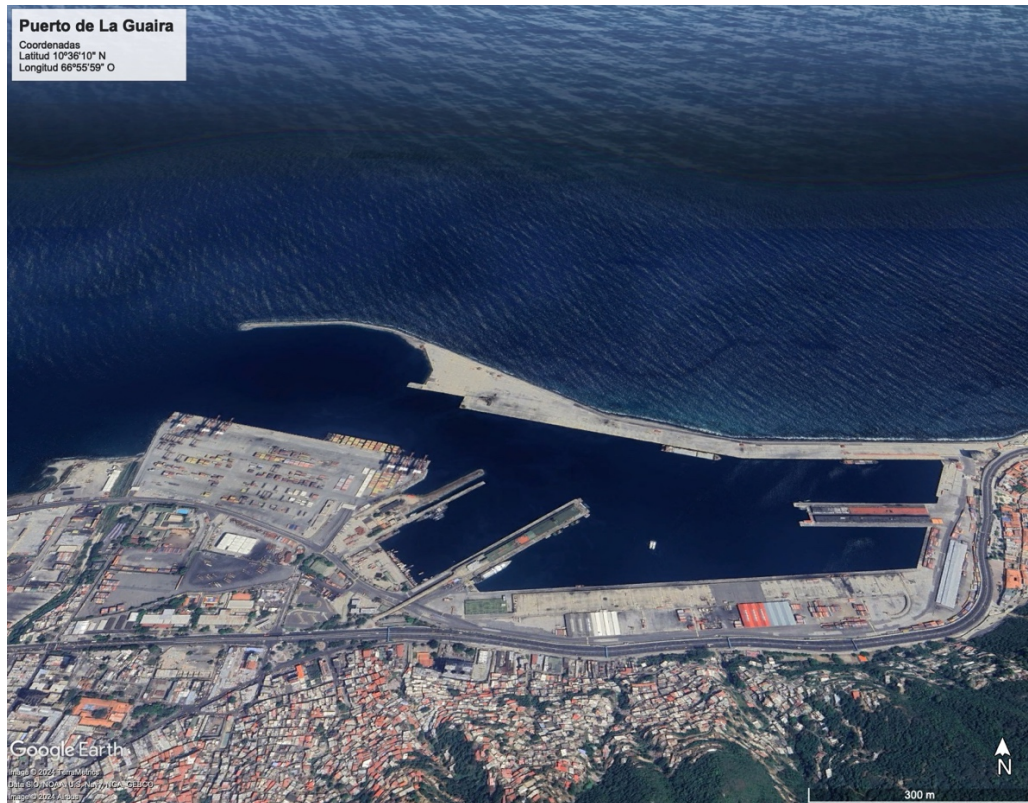


Figura N° 1. Mapa de ubicación del Puerto de La Guaira (elaborado en Google Earth).

### 3.5.2 Clima

El clima en La Guaira se divide en dos temporadas predominantes, la primera es la temporada de lluvia que es nublada y abarca desde abril a agosto, mientras que la temporada seca es mayormente nublada con temperaturas altas y comprende desde el mes de septiembre hasta el mes de marzo. El clima tipo de La Guaira es de sabana tropical teniendo una precipitación promedio de 700 mm/añual. Durante el año la temperatura puede variar generalmente en un rango de 23°C a 32°C, aunque hay días puntuales en los que baja a menos de 21°C y de la misma manera, puede subir ocasionalmente a más de 34°C (Bolipuertos, 2023).

En la figura N° 2 se tiene el climograma del estado La Guaira donde se reflejan los valores promedio anuales de precipitación y temperatura, así como los promedios mensuales de estos.



Figura N° 2. Climograma del estado La Guaira en el período 1986-2015 (tomado del INAMEH).

### 3.5.3 Patrón de viento

Los vientos en la región costera central de Venezuela, donde se encuentran el puerto de interés, son considerados alisios, teniendo una dirección desde el subtropical donde predominan las altas presiones hasta el ecuador, donde las presiones son menores (Boliportos, 2023).

En la figura N° 3 se observa la predominancia de los vientos, siendo estos provenientes en su mayoría desde la dirección E y ENE. En estas direcciones también se registran valores de velocidad entre 5-20 Km/h generalmente.

La Guaira  
10.60°N, 66.93°W (15 m snm).  
Modelo: ERA5T.

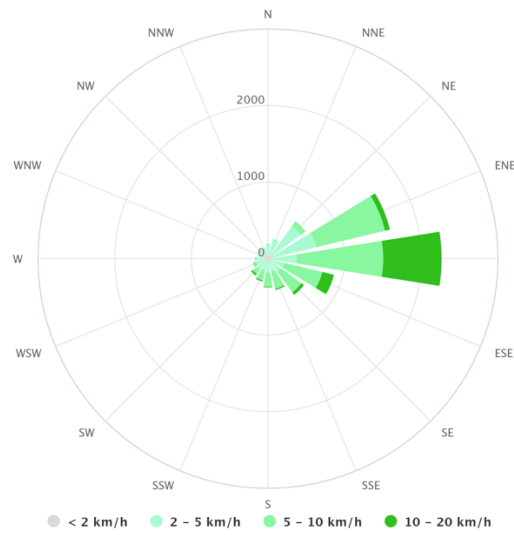


Figura N° 3. Rosa de los vientos para La Guaira (tomado de Datos Climáticos y Meteorológicos Históricos Simulados Para la Guaira, s. f.).

### 3.5.4 Principales fuentes de contaminación para compuestos orgánicos

Las actividades portuarias pueden generar diferentes emisiones de contaminantes según la naturaleza de las mismas, si usan o no combustible, si son fijas o móviles. Las fuentes más comunes de emisión en las zonas portuarias son los buques, equipo de manipulación de carga y vehículos de transporte de carga. Estas fuentes utilizan diferentes métodos energéticos como fueloil, diésel, gas natural, propano y gasolina (Proyecto GFE-UNDP-IMO GloMEEP e IAPH, 2018).

### 3.6 Antecedentes

En la siguiente sección se mencionan los antecedentes tanto nacionales como internacionales que fundamentan este proyecto de investigación:

#### 3.6.1 Nacionales

**Vázquez (2011)**, estudió en su trabajo las diferentes metodologías para la evaluación de contenido de HAP en cocinas comerciales y su impacto en los trabajadores. El muestreo se realizó los días viernes utilizando tubos de adsorción XAD-2 en trabajadores y cocinas, extracción líquido gas y por filtros PTFE, el horario escogido fue de 11 am y 6 pm, en periodos de 2 horas de duración. El autor identificó 10 de los

hidrocarburos estudiados mediante las técnicas de HPLC y cromatografía de gases, siendo los de mayor concentración acenafteno ( $0,14 \text{ mg/m}^3$ ), naftaleno ( $0,03 \text{ mg/m}^3$ ) y fenantreno ( $0,03 \text{ mg/m}^3$ ). Así mismo, determinó que las principales fuentes de emisión son las brasas de carbón y el aceite comestible, por lo que los trabajadores en el área de cocción al carbón son los más afectados. Adicionalmente, el muestro de tres trabajadores arrojó la presencia de 10 de los HAP, siendo el de mayor concentración de exposición diaria el antraceno ( $0,16 \text{ mg/m}^3$ ). Por último, concluyó que el fenantreno, antraceno y pireno en el entorno, superan el valor límite ( $0,2 \text{ mg/m}^3$ ) en dos horarios de captación de HAP y, los datos de distribución central de exposición diaria indicaron que la exposición de HAP para los trabajadores es aceptable.

**Hergueta (2013)**, evaluó los HAP presentes en muestras de aire de ambientes de trabajo por medio del método de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Para ello, utilizó filtros de PTFE para captar las muestras. Los hidrocarburos que identificó fueron naftaleno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e indeno(1,2,3-cd)pireno. También, recolectó muestras de polvo del piso de la cocina encontrando la presencia de dibenzo(a,h)antraceno junto a los HAP antes mencionados, menos naftaleno y acenaftileno. La concentración de los hidrocarburos varió entre ( $12,2 \pm 2,30$ )  $\mu\text{g/m}^3$  y ( $20,4 \pm 3,7$ )  $\mu\text{g/m}^3$ , predominando los compuestos de 3 y 4 anillos, representando el 72,16%. Los HAP de mayor concentración fueron fluoranteno y pireno emitidos principalmente por diversos métodos de cocción de cocina comercial.

**La Rosa et al. (2013)**, estudiaron y caracterizaron químicamente las partículas totales suspendidas durante el periodo de lluvia en la atmósfera de la ciudad de Mérida. El muestreo se realizó en 5 estaciones de la ciudad (La Hechicera, Barinitas, Liceo Libertador, Las Américas y Colegio Bosset) usando un muestreador de alto volumen, filtros de fibra de vidrio y celulosa, y con una duración de 4 meses. Para determinar la concentración de PTS, los autores utilizaron el método gravimétrico. Entre los resultados obtenidos observaron una disminución desde el Liceo Libertador con una concentración promedio de  $55,57 \mu\text{g/m}^3$  hasta Barinitas con un valor medio de  $22,86 \mu\text{g/m}^3$ . Además,

concluyeron que todos los datos medidos se encontraron por debajo del límite permitido en la norma nacional ( $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), indicando una clasificación de aire limpio.

**Rodríguez et al. (2016)**, determinaron las partículas totales suspendidas provenientes de las actividades portuarias del Puerto de La Guaira, utilizando un muestreador de gran volumen en 3 puntos distintos de la zona de estudio. El muestro tuvo una duración de 21 días, recolectando 7 muestras en cada una de las estaciones de muestreos y la medición fue de 24 horas continuas. Para calcular la concentración de PTS en la atmósfera uso el método analítico de gravimetría. Los resultados obtenidos indican un valor promedio de  $111 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , concluyendo así que el aire del puerto se clasifica como parcialmente contaminado, según lo establecido en el Decreto N° 638 donde el valor es de  $75\text{-}200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Los autores concluyeron que las principales fuentes de emisión fijas es el manejo de material utilizado para la descarga directa de granos y operaciones en el sitio. Además, las fuentes móviles corresponden a la quema de diésel usado en vehículos pesados, equipos portuarios y maquinarias.

**Guerrero (2017)**, evaluó las PTS presentes en la atmosfera del Aeropuerto Metropolitano de Caracas en Ocumare del Tuy y en la zona industrial de Charallave, utilizando un Hi-Vol marca Graseby. El muestreo se realizó entre los meses de marzo y abril, logrando captar 20 muestras para el análisis. La concentración promedio obtenida es de  $72 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para la zona de Charallave y de  $51 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en el Aeropuerto Metropolitano en Ocumare del Tuy, arrojando la conclusión de que los valores no sobrepasan el límite permitido en el Decreto N° 638 ( $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). También, concluyó que hay mayor concentración de PTS en la zona de industrial de Charallave en comparación a Ocumare del Tuy, logrando establecer que estas partículas provienen de diferentes fuentes de emisión.

### **3.6.2 Internacionales**

**Cincinelli et al. (2003)**, recolectaron muestras de aerosoles de 13 sitios diferentes cercanos a la planta de tratamiento de aguas en Prato, Italia, donde hay también actividad textil y se encuentra una importante arteria vial para evaluar la fuente de contaminantes y la contribución al deterioro de la calidad del aire en la zona. Se utilizó un muestreador de gran volumen de aire para partículas  $<10\mu\text{m}$  con filtros de fibras de

vidrio, el tiempo de cada muestra fue de 24 horas. Determinaron por gravimetría la concentración del material particulado que tuvo un promedio de  $82,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y que excedía la guía de calidad del aire en Italia que era de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . La concentración de HAP estaba en el rango de  $0,855$  a  $24,2 \text{ ng}/\text{m}^3$  y fue determinada mediante la cromatografía de gases y determinaron que la fuente de estos contaminantes es el movimiento vehicular y la calefacción doméstica.

**Hu et al. (2012)**, recolectaron muestras de PTS en sitios urbanos y rurales en la ciudad de Guiyang, China usando un muestreador de gran volumen con un flujo de  $1-1,2 \text{ m}^3/\text{min}$  por aproximadamente 24 horas con una frecuencia de una muestra cada dos días, para un total de 180 muestras en un año. Las muestras fueron tomadas en filtros de fibra de vidrio y determinaron las PTS mediante gravimetría donde obtuvieron una concentración promedio de  $173 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Analizaron las muestras para determinar 14 HAP en fase particulada usando la técnica de HPLC con detector de fluorescencia. La concentración determinada estuvo en el rango de  $6,0 - 29,1 \text{ ng}/\text{m}^3$  en el centro de Guiyang, mientras que en las afueras de Guiyang el rango fue de  $1,2 - 84,8 \text{ ng}/\text{m}^3$ , Obtuvieron una gran variación estacional, siendo los valores más altos de HAP en temporada de invierno, mientras que los valores disminuyeron en la estación de verano. Por último, establecieron las fuentes de emisión de mayor a menor en el siguiente orden, combustión de carbón, tráfico vehicular, otras fuentes.

**Ghanavati et al. (2019)**, analizaron el polvo de calles cercanas a refinerías, industrias petroquímicas, aeropuertos, zonas comerciales y de alto tráfico vehicular en Abadan, Irán. Las muestras se recogieron barriendo un área de  $2\text{m}^2$  de las aceras. A  $10\text{g}$  de cada muestra recolectada se le realizó una extracción usando una mezcla 1:1 de diclorometano y acetona y se filtró usando sulfato de sodio. Estas muestras fueron analizadas mediante cromatografía de gases con espectrómetro de masa acoplado. Obtuvieron un rango de HAP de  $400 \mu\text{g}/\text{Kg}$  a  $11.766 \mu\text{g}/\text{Kg}$  y un promedio de HAP de  $2436 \mu\text{g}/\text{Kg}$ . Donde el 68-79% de los HAP son de alta masa molecular, por lo que su fuente es la combustión, la cual está asociada a la actividad industrial, como la refinería y el sector petroquímico, pero también a la emisión vehicular.

**Zhao et al. (2019)**, recogieron muestras de partículas  $PM_{2,5}$  emitidas por dos buques que utilizaban combustible diésel marino y fueloil pesado, se establecieron cinco condiciones de muestreo, que fueron precalentamiento, salida, crucero, entrada y atraque de los buques. Las muestras fueron tomadas usando un sistema de muestreo por dilución de diseño propio en filtros de cuarzo durante 40 minutos. Las muestras fueron analizadas mediante la técnica de cromatografía de gases con espectrómetro de masa acoplado. Las concentraciones de material particulado  $PM_{2,5}$  determinadas por gravimetría fueron de un rango de  $10,4 - 296 \text{ mg/m}^3$  para el buque de diésel marino y de un rango de  $63,3 - 107 \text{ mg/m}^3$  para el buque de fueloil pesado. Determinaron la concentración de 17 HAP ( $1,95 - 417 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ), HAP nitrogenados (NHAP) ( $86,5 - 6,89 \times 10^{-3} \text{ ng/m}^3$ ), HAP oxigenados (OHAP) ( $2,0 - 102 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ). Ambos buques generaban proporciones elevadas de HAP de cuatro anillos, mientras que el buque de diésel marino generaba mayor cantidad de HAP de tres anillos y el que más generaba HAP de cinco anillos era el buque de fueloil pesado.

**Kirchsteiger et al. (2021)**, evaluaron la situación real de generación de HAP en las PTS producidas por el mal manejo en la quema de madera para la calefacción instalada en los hogares. Donde realizaron dos experimentos, uno donde se representaban la diversidad de las posibles operaciones incorrectas y otro siguiendo el estricto protocolo de optimización. El muestreo fue realizado usando un sistema de dilución adaptado para uso en campo y filtros de fibras de cuarzo en el tubo de flujo de gas para extraer las partículas a más de  $130^\circ\text{C}$  y otro filtro después del flujo de gas de enfriamiento para tener la fracción a  $40^\circ\text{C}$ . Las PTS fueron determinadas por gravimetría y los HAP fueron extraídos usando una mezcla de diclorometano y ciclohexano, para ser analizadas por un cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas acoplado. Como resultado se tuvo que el experimento con el protocolo de optimización mostró una menor concentración de los contaminantes generados, con respecto al experimento con posibles errores de operatividad, como los PTS y los HAP. Incluso los HAP generados de la forma optimizada eran de menor masa molecular, por lo tanto, de menor toxicidad.

## 4. MARCO METODOLÓGICO

A continuación, se presentan las etapas del marco experimental y las actividades necesarias para cumplir cada una de ellas, con lo cual, se espera dar una respuesta a los objetivos planteados al inicio del proyecto.

### 4.1 Etapa de pre-campo

En esta etapa se realizó la revisión bibliográfica pertinente para el muestreo de calidad de aire, donde se incluye el uso y mantenimiento del equipo empleado, así como de las zonas de estudio donde se implementó el muestreo. En este proyecto se utilizó un Hi-Vol o muestreador de gran volumen, marca General Metal Work (GMW), Graseby. Por otra parte, se usó la Norma COVENIN 2060:1996 y el Decreto 638 como referencia para el muestreo y análisis de las PTS.

A su vez, se verificó que el equipo y todas sus piezas se encontraban en óptimas condiciones para la realización del muestreo. Entre las partes del equipo que se revisaron con atención se encuentran:

- Equipo muestreador de gran volumen o Hi-Vol.
- El calibrador de orificio.
- Escobillas del motor o carbones.
- Manómetro.
- Reloj digital del equipo.
- Medidor de flujo y plumilla del registrador.
- Cámara desecadora.

Luego, se diseñaron las planillas de registro de datos de muestreo, junto con la codificación de los filtros y las cartas circulares, las cuales reflejaron el volumen muestreado por el equipo. También, se hizo una revisión del sitio de muestreo, verificando la disponibilidad de corriente 110V, seguridad del equipo, ubicación y altura a la que se colocó, dirección de los vientos y si se requería alguna extensión eléctrica, debido a que la caseta debía ubicarse a una altura entre 2 m y 15 m, además tenía que estar alejado al menos 2 m de estructuras que pudieran obstruir el paso del aire como techos o paredes (Norma COVENIN 2060:1996).

Por último, en esta etapa se planificó la fecha de inicio de muestreo, la frecuencia con que se realizó, el número de estaciones y el número de muestras que se tomaron.

#### **4.1.1 Revisión de filtros**

Para la revisión, se seleccionó el número de filtros necesarios y se inspeccionó individualmente cada uno descartando los que presentaron alguna imperfección visible. Los filtros se acondicionaron antes de ser pesados, para ello se colocaron en una cámara desecadora durante al menos 24 horas, el cual cumplía con la condición de tener una humedad relativa menor al  $50\% \pm 5\%$  y con una temperatura menor de  $30^{\circ}\text{C}$  con una variación máxima de  $3^{\circ}\text{C}$  (Norma COVENIN 2060:1996). Finalmente, fueron conservados en una carpeta para prevenir cualquier daño a los mismos.

#### **4.1.2 Pesaje de filtros**

Luego de tener los filtros acondicionados, se utilizó una balanza de 4 cifras decimales, previamente calibrada. Cada filtro se pesó individualmente de la siguiente manera, colocándose sobre el platillo de manera que no se pliegue y no sufriera ningún tipo de deformación. Estos filtros fueron llevados a peso constante, se registraron el peso en la planilla y se colocó en la carpeta nuevamente (Norma COVENIN 2060:1996).

#### **4.2 Etapa de campo**

A continuación, en la figura N° 4 se presenta el diagrama de la unidad aspiradora y soporte del filtro del equipo de muestreo de gran volumen indicado para PTS según la Norma COVENIN 2060:1996. Allí, se encuentra el orden vertical de todas las piezas internas del muestreador.

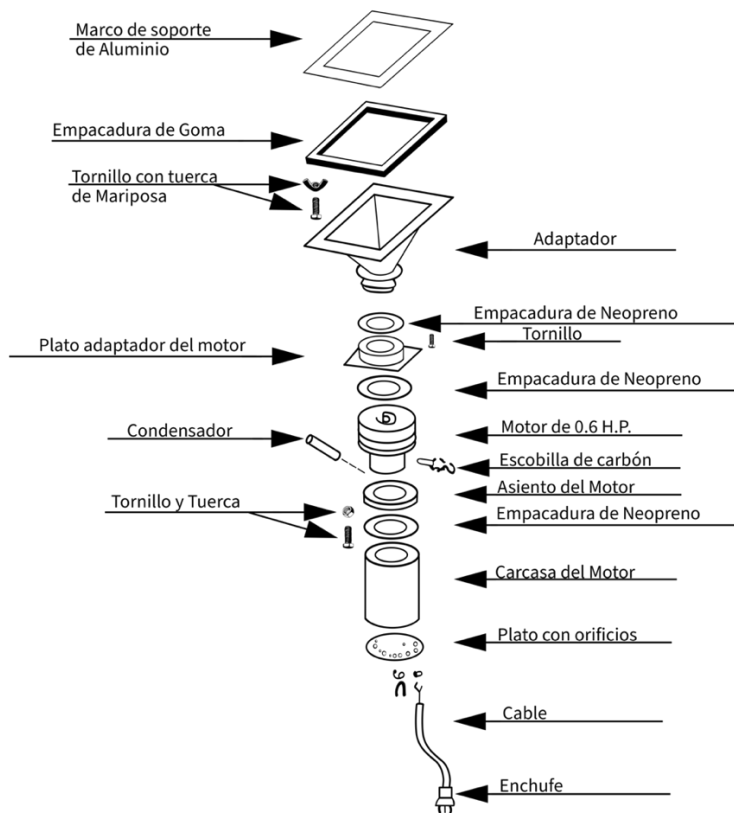


Figura N° 4. Unidad aspiradora y soporte del filtro del muestreador de gran volumen (modificado de Norma COVENIN 2060:1996).

Posteriormente, en la figura N° 5 se presenta el diagrama de la caseta del muestreador de gran volumen que será utilizado para el muestreo.

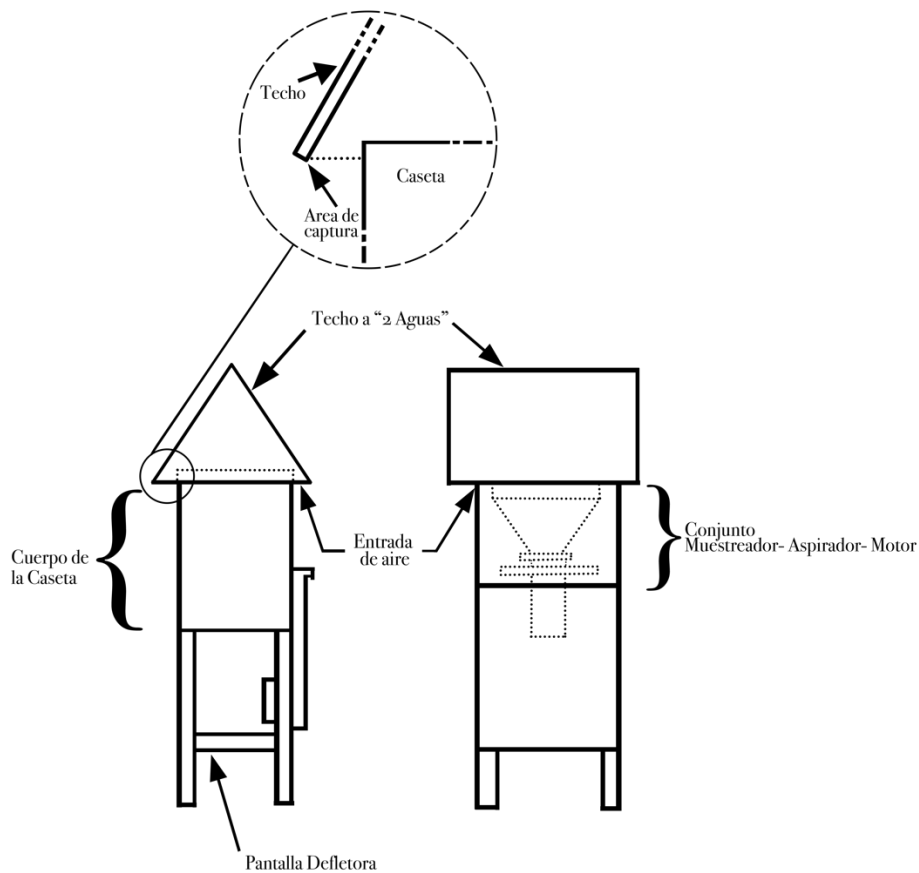


Figura N° 5. Caseta del muestreador de gran volumen (modificado de Norma COVENIN 2060:1996).

Este equipo fue transportado hasta el sitio de muestreo donde se procedió a realizar la calibración y se inició con el muestreo.

#### 4.2.1 Calibración

Para la realización de la calibración del equipo, se colocó el cilindro de calibración de orificios sobre la rejilla del equipo y se mantuvo en la posición de máxima abertura y se colocó el manómetro en la zona exterior del muestreador con las conexiones abiertas. Se midió la presión y la temperatura ambiente y se anotó en la hoja de datos de calibración. Luego, se conectó la manguera del calibrador al manómetro y se puso en funcionamiento el equipo. Se anotó el valor de la carta circular y las pulgadas de agua registradas en el manómetro. Se repitió este paso cerrando la abertura del cilindro calibrador hasta obtener cuatro para luego, realizar la curva de calibración utilizando los

datos de la carta de calibración del equipo (Norma COVENIN 2060:1996). En la figura N° 6 se muestra el cilindro de calibración del equipo.

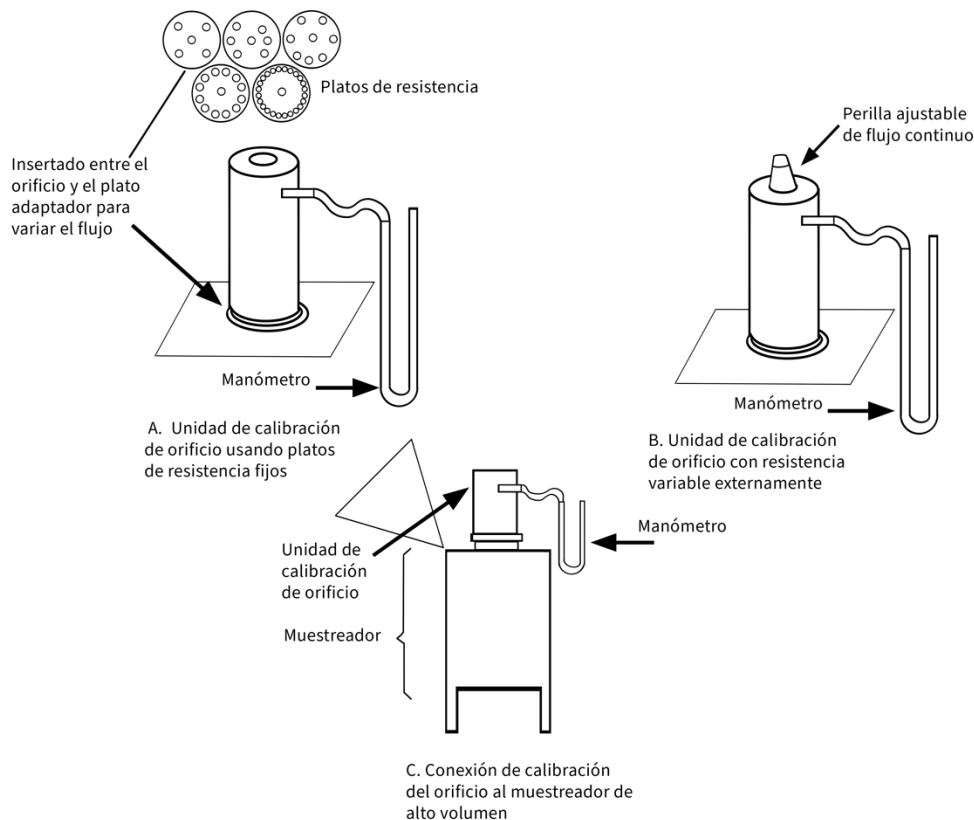


Figura N° 6. Cilindro de calibración del equipo (modificado de Norma COVENIN 2060:1996).

#### 4.2.2 Muestreo

Para el inicio del muestreo se verificó que la ubicación del equipo muestreador sea la acordada en la etapa de pre-muestreo y que esta cumplía con los requisitos antes mencionados. Se trasladó el equipo a la zona de muestreo elegida, se colocó el filtro en la placa porta filtro y se acopló al equipo de muestreo. Se colocó una carta circular en el registrador de flujo y se encendió el muestreador para iniciar la adquisición.

Este muestreo se realizó según las indicaciones del Decreto Nacional 638, donde se colectaron 20 muestras efectivas en un tiempo no menor a un mes, con una frecuencia

de una muestra cada tres días para muestreos menores a 6 meses. Este muestreo a su vez fue de 24 horas  $\pm$  1 hora, los filtros expuestos fueron colocados en una carpeta luego de cada adquisición y fueron colocados nuevamente en una cámara desecadora para eliminar la humedad de estos.

### 4.3 Etapa de laboratorio

Para el análisis de las muestras se siguieron los siguientes pasos, de esta forma se pudo obtener las concentraciones de PTS y HAP consecutivamente. Primeramente, se registró en una hoja de cálculo los datos de calibración del equipo y de cada una de las tomas de muestra. Para el cálculo de las PTS, se necesitó realizar el pesaje de los filtros expuestos, ya con este dato se procedió a realizar los cálculos indicados en las ecuaciones 1, 2, 3, 4 y 5 en la Norma COVENIN 2060:1996.

$$V_{cm} = Q_{cm} * t \text{ (ec. 1)}$$

Donde:

$V_{cm}$  es el volumen de aire muestreado corregido a condiciones de medición en  $m^3$ .

$Q_{cm}$  es el flujo corregido a condiciones de medición en  $m^3/\text{min}$ .

$t$  es el tiempo de muestreo en min.

$$Q_{cm} = Q_{cf} * \sqrt{\left(\frac{T_{cc}}{T_{cf}}\right) * \left(\frac{P_{cf}}{P_{cc}}\right)} \text{ (ec. 2)}$$

Donde:

$Q_{cf}$  es el flujo a condiciones de fabricación del calibrador, representado en  $m^3/\text{min}$  y se calcula a través de la curva de calibración y de los datos a condiciones de calibración.

$T_{cc}$  es la temperatura a condiciones de calibración en K.

$T_{cf}$  es la temperatura a condiciones de fabricación del calibrador en K.

$P_{cf}$  es la presión a condiciones de fabricación del calibrador en mmHg.

Pcc es la presión a condiciones de calibración en mmHg.

$$Vest = Qest * t \text{ (ec. 3)}$$

Donde:

Vest es el volumen corregido a condiciones estándar en m<sup>3</sup>.

Qest es el flujo corregido a condiciones estándar en m<sup>3</sup>/min.

t es el tiempo de muestreo en min.

$$Qest = Qcm * \left( \left( \frac{Ttest}{Tcc} \right) * \left( \frac{Pcc}{Pest} \right) \right) \text{ (ec. 4)}$$

Donde:

Qcm es el flujo corregido a condiciones de medición en m<sup>3</sup>/min.

Ttest es la temperatura a condiciones estándar en K.

Tcc es la temperatura a condiciones de calibración en K.

Pest es la presión a condiciones estándar en mmHg.

Pcc es la presión a condiciones de medición en mmHg.

$$PTS = \frac{(Pf - Pi)}{Vest} * 10^{-6} \text{ (ec. 5)}$$

Donde:

PTS es la concentración de las partículas totales suspendidas en µg/m<sup>3</sup>.

Pf es el peso final del filtro en µg/m<sup>3</sup>.

Pi es el peso inicial del filtro en µg/m<sup>3</sup>.

Vest es el volumen corregido a condiciones estándar en m<sup>3</sup>.

10<sup>-6</sup> es el factor de corrección de gramos a microgramos.

Después de determinadas las PTS, se procedió a realizar el corte de los filtros para los posteriores análisis de los HAP. Se cortaron de 2-4 tiras de cada filtro para los

análisis a realizar. Las tiras ya están definidas de 20,0 cm de largo x 2,54 cm de ancho según el método EPA-IO3.1.

#### 4.3.1 Análisis de las muestras

Para extraer la fase orgánica de cada una de las muestras se utilizó el sistema de extracción Randall (modificado de las metodologías 3500B y 3540C de la EPA U.S.A). Este método constó de tres fases, la primera es la fase de extracción, donde se encontraba la muestra en contacto directo con el disolvente en ebullición para aumentar la capacidad de solubilización. La segunda fase es la de lavado, donde la muestra estuvo en contacto con el disolvente en frío, mientras que la tercera fase es la de recuperación del disolvente. En la figura N° 7 se identifican gráficamente estas fases.

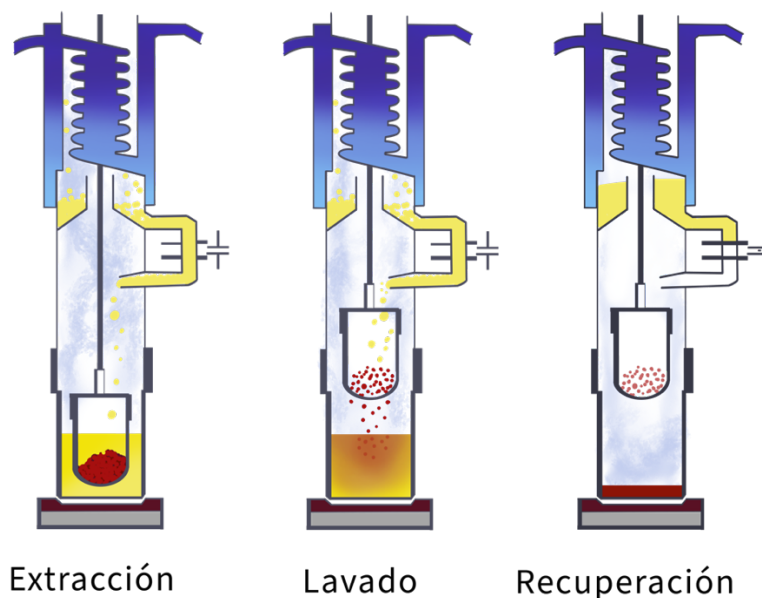


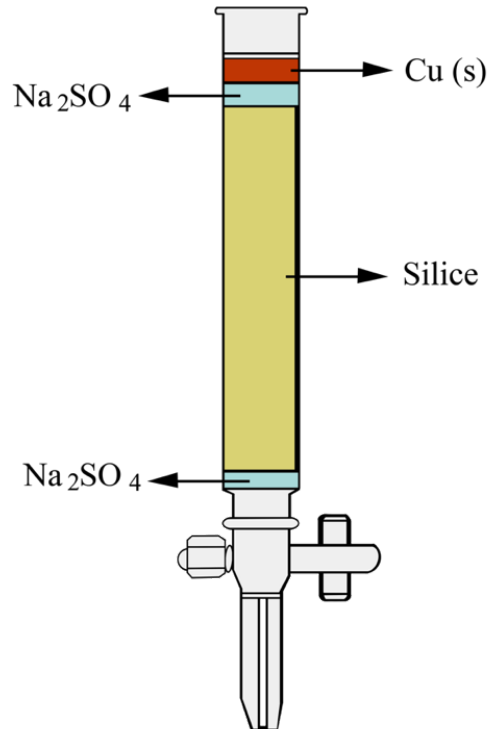
Figura N° 7. Representación gráfica de la metodología de extracción Randall (modificado de Salazar, 2016).

Para ello, se cortaron de dos a cuatro tiras de cada filtro, este número de tiras varió según el parámetro del color de la muestra presente en el filtro, si el color de la muestra es grisáceo, se espera que tenga una mayor concentración de HAP, por lo tanto,

se usaron dos tiras, pero si el color de la muestra es marrón, se utilizaron cuatro tiras del filtro. De esta forma, se concentraría la mayor cantidad del analito de interés para el análisis. Estas tiras se colocaron en los respectivos dedos para las extracciones y se colocó algodón en la parte superior de cada dedo. Luego se agregaron 50 mL de diclorometano en cada vaso de extracción que se encontraba en contacto con una placa de calentamiento a 130°C. Después de que se cumplieron las 3 fases del método se transfirió el contenido a un vial pesado previamente y se dejó enfriar a temperatura ambiente para eliminar el disolvente de la muestra.

Luego de tener la fase orgánica, la cual representa en totalidad a la fracción de HTP, se realizó una separación por cromatografía de adsorción líquido-sólido para separar la fracción aromática siguiendo la metodología 3630C de la EPA U.S.A. Para la separación se utilizó una micro-columna, la cual fue una pipeta pasteur curada con n-hexano, se relleno el fondo de la columna con lana de vidrio. Después se relleno la columna con la suspensión de sílica gel activada a 170°C previamente por 18 horas y por último se sembró la muestra.

Se utilizó como eluyente n-hexano para la separación de la fracción de hidrocarburos saturados, mientras que para la separación de la fracción aromática se utilizó una mezcla 1:1 de diclorometano/n-hexano hasta observar la separación del anillo aromático de las resinas, para luego utilizar una mezcla 2:1 de diclorometano/n-hexano. Por último, se utilizó metanol para terminar de separar la fracción de resinas de las muestras. De esta manera, se obtuvieron las fracciones de saturados, aromáticos y resinas y se calcularon los porcentajes de estos constituyentes de la fracción orgánica por gravimetría. En la figura N° 8 se muestra el empacado de la columna cromatográfica.

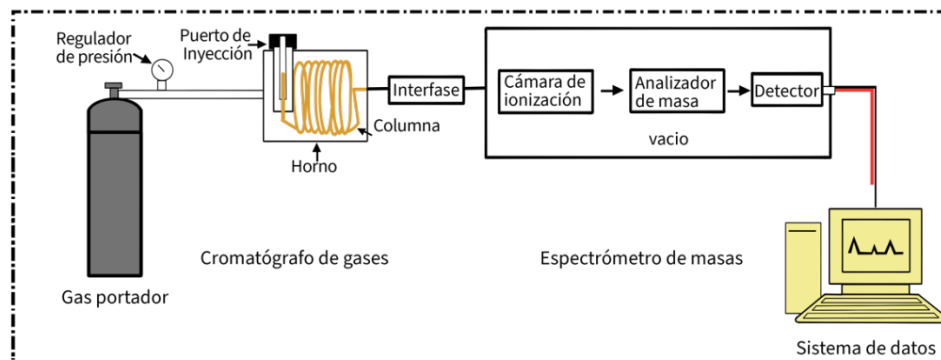


*Figura N° 8 Columna cromatográfica para la separación de la fracción aromática (modificado de Salazar, 2016).*

Por último, se realizó la identificación de los HAP utilizando la técnica de cromatografía de gases con espectrómetro de masas acoplado. Donde se pudo identificar los HAP en la muestra según su tiempo de elución en la columna. Para ello se realizó una comparación con un patrón certificado que contenía los 16 HAP reconocidos por la EPA-USA como los más riesgosos para la salud. En esta técnica instrumental la muestra se volatilizó y pasó a través de la columna usando un gas inerte que tuvo el rol de fase móvil (Vogel, 1989; Budhiraja, 2004; Mohrig, et al., 2010).

Este análisis fue realizado disolviendo la fracción de HAP en 200  $\mu$ L – 1mL de diclorometano y se inyectó en un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies modelo 6890N con un detector de masas marca Agilent modelo 5975. Para la elución se usó una columna capilar J&W Scie 122-5032 DB-5 de 30 m de longitud y con un diámetro de 250  $\mu$ m, la temperatura máxima del horno fue de 325 °C y se inyectó un volumen de 1  $\mu$ L, con hidrógeno gaseoso ultra puro como gas de arrastre. Se inició el equipo con una temperatura de 50 °C, la cual se mantuvo por 1 minuto, luego, la rampa de elución fue

de 7 °C por minuto hasta que se alcanzó la temperatura de 120 °C, luego se cambió la velocidad de calentamiento a 3 °C por minuto hasta que se alcanzó la temperatura de 300 °C y se mantuvo durante un tiempo de cinco minutos, lo que representó un tiempo total de elución de setenta y seis (76) minutos (Escobar, 2018). En la figura N° 9 se muestra el diagrama del cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas acoplado.



*Figura N° 9 Cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas acoplado (modificado de Díaz, 2007).*

Para los análisis también se realizó un blanco, el cual constó de cuatro tiras de un filtro sin exponer. Siguiendo los pasos de la metodología tal cual está descrita anteriormente.

Al obtener los valores de concentración de los HAP en las tiras del filtro, se procedió a determinar la concentración de estos HAP en la superficie expuesta del filtro. Lo cual se determinó según lo establecido en la Norma COVENIN 2465-87, utilizando las ecuaciones 6, 7, 8 y 9 descritas a continuación:

$$F = \frac{D}{C} \text{ (ec. 6)}$$

Donde:

F es el factor del área del filtro.

D es el área del filtro utilizable.

C es el área de la tira analizada.

$$Fxi = Cb * Vf * F \text{ (ec. 7)}$$

Donde:

Fxi es el contenido del analito en cada tira de filtro sin exponer, expresado en  $\mu\text{g}$ .

Cb es la concentración del analito de la tira del filtro sin exponer, expresado en  $\mu\text{g}$ .

Vf es el volumen final de solución de la tira de filtro sin exponer = 100 mL.

$$Fx = \frac{\sum Fxi}{n} \text{ (ec. 8)}$$

Donde:

n es el número de filtros a analizar.

Fx es el contenido promedio del analito en filtros sin exponer, expresado en  $\mu\text{g}$ .

$$CxM = \frac{(Cx * F * Vaf) - Fx}{Va} \text{ (ec. 9)}$$

Donde:

CxM es la concentración del analito en la muestra, expresado en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Cx es el contenido del analito en las tiras del filtro expuesto, expresado en  $\mu\text{g}$ .

Vaf es el volumen final de solución de la tira de filtro expuesto = 100 mL.

Va es el volumen de aire corregido en condiciones normales, expresado en  $\text{m}^3$ .

#### **4.4 Tratamiento de los datos**

Se realizó un análisis por triplicado a partir de un mismo filtro, lo que permitió realizar un tratamiento estadístico para determinar la precisión de los resultados y la reproducibilidad de la técnica. De esta forma, se obtuvieron valores de concentración de HTP para generar una media, desviación estándar y coeficiente de varianza de los resultados, siendo utilizada para este análisis una estadística paramétrica. Los resultados son presentados en tablas donde se muestra el valor de concentración de HTP, desviación estándar y el coeficiente de varianza, lo que permite determinar qué tan precisa es la técnica y de si es necesario que cada filtro se analice por triplicado o no.

## 5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan las concentraciones obtenidas de partículas totales suspendidas (PTS) en  $\mu\text{g m}^{-3}$  durante el lapso de muestreo comprendido entre el 30/04/2024 y el 26/06/2024, siendo este tiempo considerado período de lluvia en el Puerto de La Guaira, Edo. La Guaira. Igualmente, se reportan los resultados de la concentración de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) y sus fracciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y polares expresados en  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

Las concentraciones de PTS obtenidas permiten evaluar el nivel de calidad del aire en la zona de estudio de acuerdo a lo establecido en la normativa ambiental en el Decreto 638. Mientras que los valores de HTP y HAP serán comparados tanto con el valor límite del Decreto 638 como con otras normas internacionales.

### 5.1 Elección de la zona de muestreo

En la figura N° 10 y figura N° 11 se puede observar la zona escogida como punto de muestreo para esta investigación. Para la finalidad de la investigación se utilizó un único punto de muestreo, debido a que este es representativo de donde confluyen los vientos de la zona (direcciones de viento E-W y NE-SW) y por las actividades que allí ocurren. Además, cumple con lo requerido según la norma COVENIN 2060:1996, por lo que el muestreador fue instalado en la azotea del edificio de Guarda Costa, el cual cuenta con una altura de 11 metros y en él no se tenía ningún tipo de pared o estructura que pudiera interferir con las corrientes de viento.

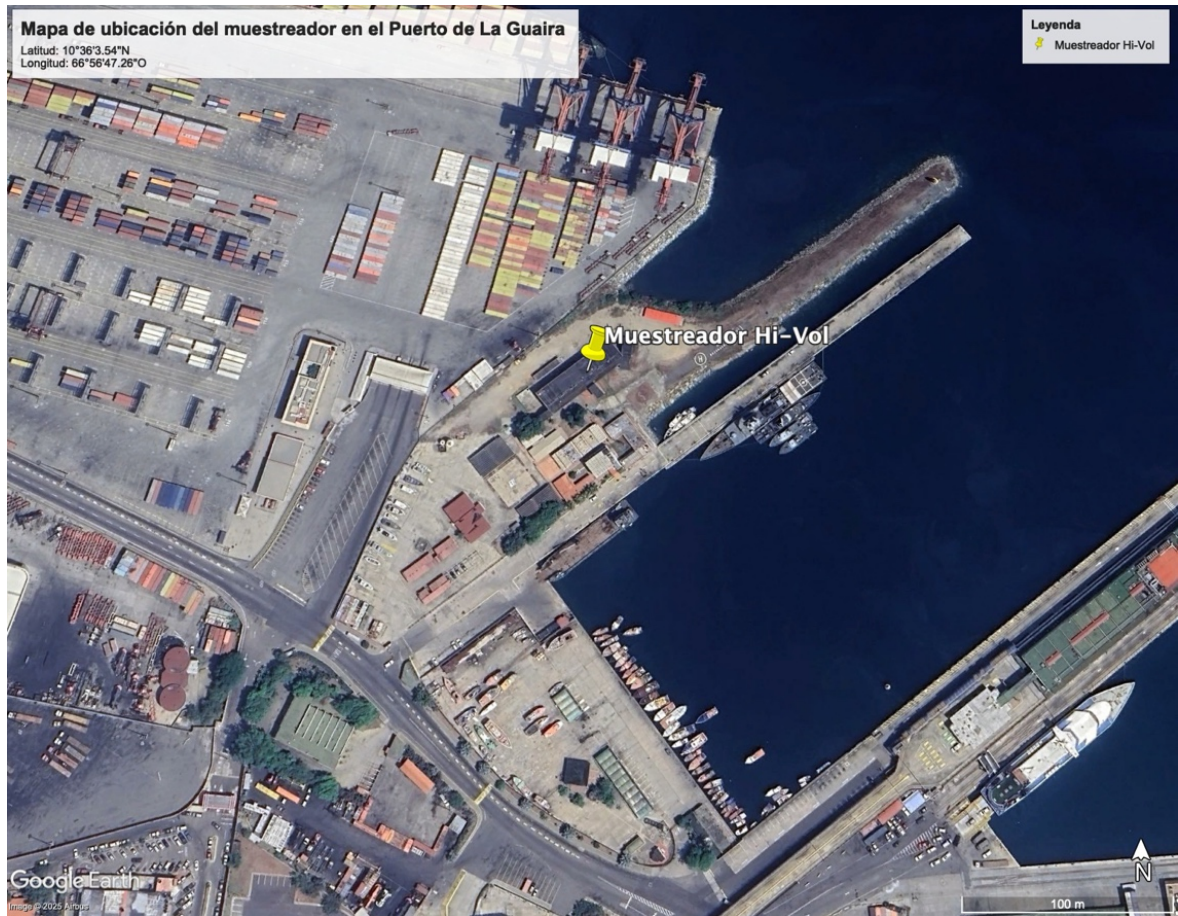


Figura N° 10 Ubicación del muestreador en el Puerto de La Guaira (Elaborado en Google Earth).



*Figura N° 11 Ubicación del muestreador en el techo del edificio de la Guardia Costera.*

## **5.2 Características de los filtros expuestos y condiciones climáticas**

Los filtros expuestos para el muestreo en la zona del Puerto de La Guaira fueron 20 en total. De los cuales se recopilaban sus características en tabla 6 a modo de resumen, donde se puede observar la coloración del filtro al ser retirado, si hubo precipitaciones o no durante el muestreo y la temperatura de la zona.

Tabla 6 Características de los filtros y condiciones de climáticas de los días de muestreo en el Puerto de La Guaira (datos climatológicos tomados de Meteostat, 2024).

Filtro	Fecha de inicio	Coloración	Lluvia/Sol	Temperatura (°C)	Precipitación (mm)
F1	30/4/24	Gris	Sol	28	2,6
F2	3/5/24	Gris	Sol	30	3,6
F3	6/5/25	Marrón	Sol	28	10,0
F4	9/5/24	Gris	Lluvia	28	12,9
F5	12/5/24	Marrón	Sol	29	5,5
F6	15/5/25	Gris	Sol	29	0,7
F7	18/5/24	Gris	Lluvia	28	9,1
F8	21/5/24	Gris	Sol	27	5,5
F9	24/5/24	Gris	Sol	28	2,6
F10	27/5/24	Gris	Sol	28	4,9
F11	30/5/24	Gris	Lluvia	28	19,9
F12	2/6/24	Gris	Sol	28	3,2
F13	5/6/24	Gris	Sol	28	4,7
F14	8/6/24	Gris	Sol	28	0,5
F15	11/6/24	Gris	Lluvia	28	21,4
F16	14/6/24	Gris	Sol	28	1,2
F17	17/6/24	Gris	Sol	28	3,4
F18	20/6/24	Gris	Sol	27	5,1
F19	23/6/24	Gris	Lluvia	28	12,9
F20	26/6/24	Gris	Sol	29	4,0

Nota: datos climatológicos de Meteostat 2024.

Tabla 7 Masa de los filtros antes y después de exponer y de PTS.

Código de filtro	Fecha de inicio	Peso del filtro (g) ± 0,0001		Masa de PTS (g)
		Inicial	Final	
F1	30/4/24	2,7569	2,8162	0,0593
F2	3/5/24	4,4855	4,5868	0,1013
F3	6/5/25	4,4581	4,6901	0,2320
F4	9/5/24	4,5162	4,6761	0,1598
F5	12/5/24	4,4940	4,6490	0,1549
F6	15/5/25	2,9068	3,0125	0,1057
F7	18/5/24	2,7755	2,9695	0,1940
F8	21/5/24	2,7471	2,8769	0,1298
F9	24/5/24	2,7992	2,8776	0,0784
F10	27/5/24	2,7989	2,9182	0,1193
F11	30/5/24	2,7967	2,8509	0,0541
F12	2/6/24	2,7967	2,8889	0,0921
F13	5/6/24	2,8056	2,8614	0,0558
F14	8/6/24	2,7886	2,9153	0,1267
F15	11/6/24	2,8006	2,8806	0,0800
F16	14/6/24	2,7877	2,9819	0,1942
F17	17/6/24	2,7911	2,9131	0,1220
F18	20/6/24	2,7920	2,9030	0,1110
F19	23/6/24	2,7872	2,8561	0,0690
F20	26/6/24	2,7942	2,9076	0,1134

En la tabla 7 se muestran los valores de masas de los filtros antes y después del realizar el muestreo, así como la masa de los PTS obtenidas de cada filtro.

### 5.3 Cuantificación de las PTS

El lapso de muestreo para la captación de PTS fue desde el 30/04/24 hasta el 26/06/24, para un total de 56 días de monitoreo, con una frecuencia de captación de una muestra cada 3 días y para un total de 20 muestras efectivas captadas. En el apéndice 2 se pueden observar las masas de los filtros antes y después del muestreo, así como el volumen de aire muestreado en cada día. En la tabla 8 se tienen los resultados de las concentraciones de PTS.

Tabla 8 Concentración de PTS en las muestras captadas en el Puerto de La Guaira desde el 30/04/2024 y el 26/06/2024.

Código del filtro	Fecha de inicio de muestreo	PTS ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
F1	30/4/24	37
F2	3/5/24	76
F3	6/5/25	159
F4	9/5/24	106
F5	12/5/24	105
F6	15/5/25	77
F7	18/5/24	120
F8	21/5/24	87
F9	24/5/24	52
F10	27/5/24	73
F11	30/5/24	37
F12	2/6/24	66
F13	5/6/24	32
F14	8/6/24	83
F15	11/6/24	53
F16	14/6/24	120
F17	17/6/24	76
F18	20/6/24	68
F19	23/6/24	44
F20	26/6/24	76
	<b>Mediana</b>	<b>76</b>
	<b>Rango</b>	<b>32 - 159</b>
	<b>Promedio</b>	<b>77</b>

En la tabla 8 se presentan las concentraciones de PTS obtenidas para cada día de muestreo. El gráfico N°1 presenta la variación de las PTS en función del lapso de muestreo. Igualmente, podemos observar que el valor mínimo y máximo de las PTS fueron 32 y 159  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. La mediana arrojó un valor de 76  $\mu\text{g m}^{-3}$ , mientras que el promedio fue 77  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Ahora bien, al evaluar las PTS con lo establecido en el artículo 5 del Decreto 638, se determinó que cae en el rango entre 75 y 150  $\mu\text{g m}^{-3}$ , por lo que se puede categorizar la calidad del aire del Puerto de La Guaira como un aire moderadamente contaminado.

Mientras, que al comparar las concentraciones de PTS con lo establecido en el artículo 3 del decreto 638 se encuentra que el 55% de las muestras exceden el valor límite de  $75 \mu\text{g m}^{-3}$ , denotado con la línea naranja en el gráfico N° 1. También se tiene que el 5% de las muestras igualan el porcentaje de excedencia establecido de  $150 \mu\text{g m}^{-3}$ , lo cual significa que 1 de las 20 muestras superar este valor. Por lo que se puede inferir que existe una contaminación en el aire del Puerto de La Guaira por PTS.

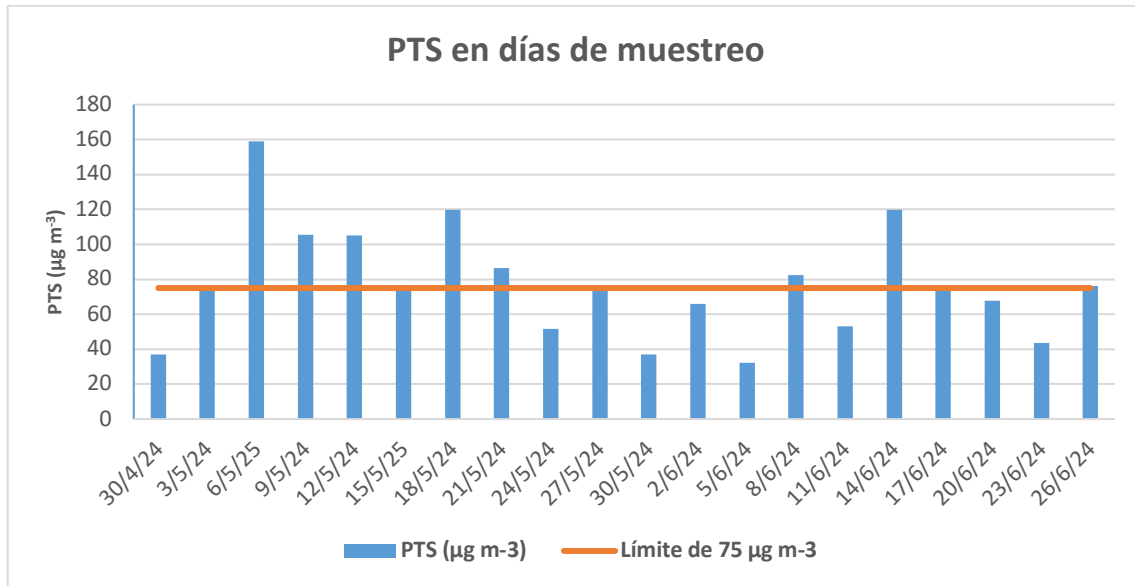


Gráfico N° 1 Concentración de PTS en cada día de muestreo.

La tabla 9 muestra las concentraciones de PTS y condiciones observadas durante el muestreo. Estas actividades permitirán realizar una categorización de los días de muestreo y evaluar las correlaciones entre los factores que pueden tener mayor o menor impacto en la concentración de las PTS en las muestras del Puerto de La Guaira.

Tabla 9 Categorización de los días de muestreos.

Filtro	Fecha de inicio	PTS ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Tipo de día
F1	30/4/24	37	Soleado sin actividad
F2	3/5/24	76	Soleado sin actividad
F3	6/5/25	159	Soleado con actividad
F4	9/5/24	106	Lluvia con actividad
F5	12/5/24	105	Soleado con actividad
F6	15/5/25	77	Soleado con actividad
F7	18/5/24	120	Lluvia con actividad
F8	21/5/24	87	Soleado con actividad
F9	24/5/24	52	Soleado sin actividad
F10	27/5/24	73	Soleado con actividad
F11	30/5/24	37	Lluvia sin actividad
F12	2/6/24	66	Soleado con actividad
F13	5/6/24	32	Soleado sin actividad
F14	8/6/24	83	Soleado con actividad
F15	11/6/24	53	Lluvia con actividad
F16	14/6/24	120	Soleado con actividad
F17	17/6/24	76	Soleado con actividad
F18	20/6/24	68	Soleado con actividad
F19	23/6/24	44	Lluvia con actividad
F20	26/6/24	76	Soleado con actividad

Para esta categorización se toma en cuenta la condición climática, por lo que se divide según si el día fue soleado o por el contrario se presentaron lluvias. El otro factor considerado es la presencia de actividad en el Puerto de La Guaira. Estas actividades permiten generar 4 categorías que fueron nombradas: soleados sin actividad, soleados con actividad, días lluviosos sin actividad y días lluviosos con actividad, respectivamente.

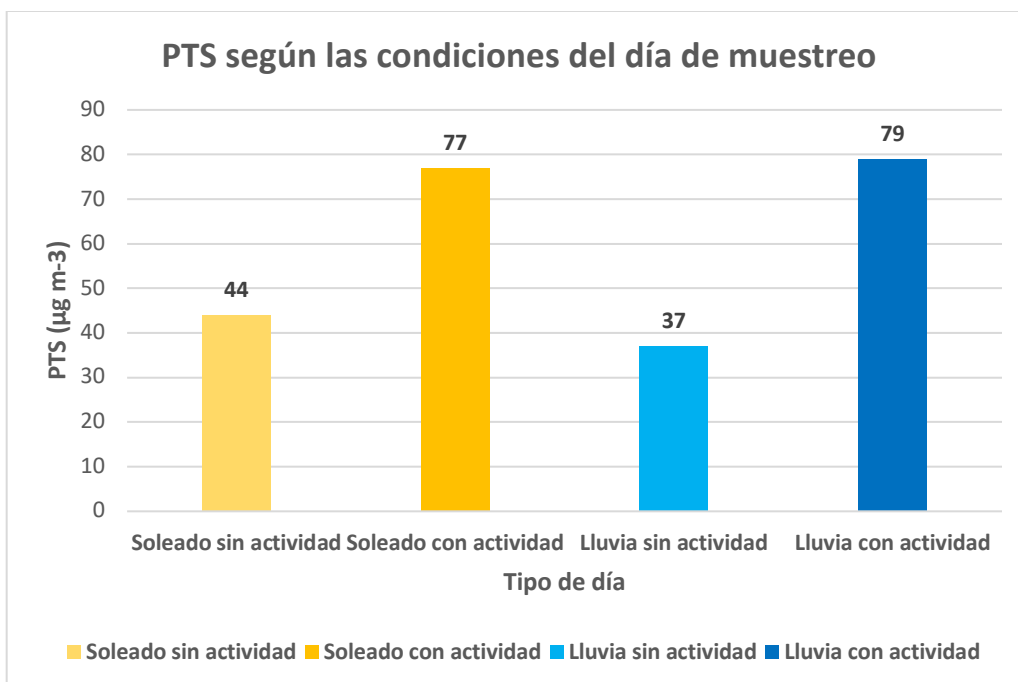


Gráfico N° 2 Medianas de concentración de PTS según categorías de los días.

Después de haber categorizado los tipos de días en los que fue realizado el muestreo, se agruparon y se tomó el valor de la mediana de cada una de estas condiciones. El valor de mediana para días soleados sin actividad es de  $44 \mu\text{g m}^{-3}$ , con un rango mínimo de  $32 \mu\text{g m}^{-3}$  hasta un máximo de  $76 \mu\text{g m}^{-3}$ . Mientras que la mediana para días de lluvia sin actividad es de  $37 \mu\text{g m}^{-3}$ . Por otra parte, los días en que la concentración de PTS aumenta es tanto en días soleados con actividad con una mediana de  $77 \mu\text{g m}^{-3}$  y un rango que va desde  $66 \mu\text{g m}^{-3}$  hasta un valor máximo de  $159 \mu\text{g m}^{-3}$ , como en días lluviosos con actividad, que tiene una mediana de  $79 \mu\text{g m}^{-3}$  y presenta un valor mínimo de  $44 \mu\text{g m}^{-3}$  y un máximo de  $120 \mu\text{g m}^{-3}$ .

En el gráfico N° 2, se evidencia que independientemente del factor climático, la concentración de las PTS aumenta los días en los que hubo actividad en la zona portuaria. Estas actividades se describen en la tabla 10 que se observa a continuación.

Tabla 10 Actividades observadas en los días de muestreo.

Filtro	Fecha de inicio	PTS ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Activiades observadas
F1	30/4/24	37	Sin actividad
F2	3/5/24	76	Sin actividad
F3	6/5/25	159	Movimiento de barcos y contenedores
F4	9/5/24	106	Movimiento de contenedores
F5	12/5/24	105	Movimiento de barcos y contenedores
F6	15/5/25	77	Movimiento de contenedores
F7	18/5/24	120	Descarga de chatarra
F8	21/5/24	87	Movimiento de transporte marítimo
F9	24/5/24	52	Sin actividad
F10	27/5/24	73	Flujo de camiones
F11	30/5/24	37	Sin actividad
F12	2/6/24	66	Quema de residuos
F13	5/6/24	32	Sin actividad
F14	8/6/24	83	Movimiento de contenedores
F15	11/6/24	53	Movimiento de transporte marítimo
F16	14/6/24	120	Movimiento de barcos y contenedores
F17	17/6/24	76	Movimiento de contenedores
F18	20/6/24	68	Movimiento de transporte marítimo
F19	23/6/24	44	Movimiento de contenedores
F20	26/6/24	76	Movimiento de contenedores

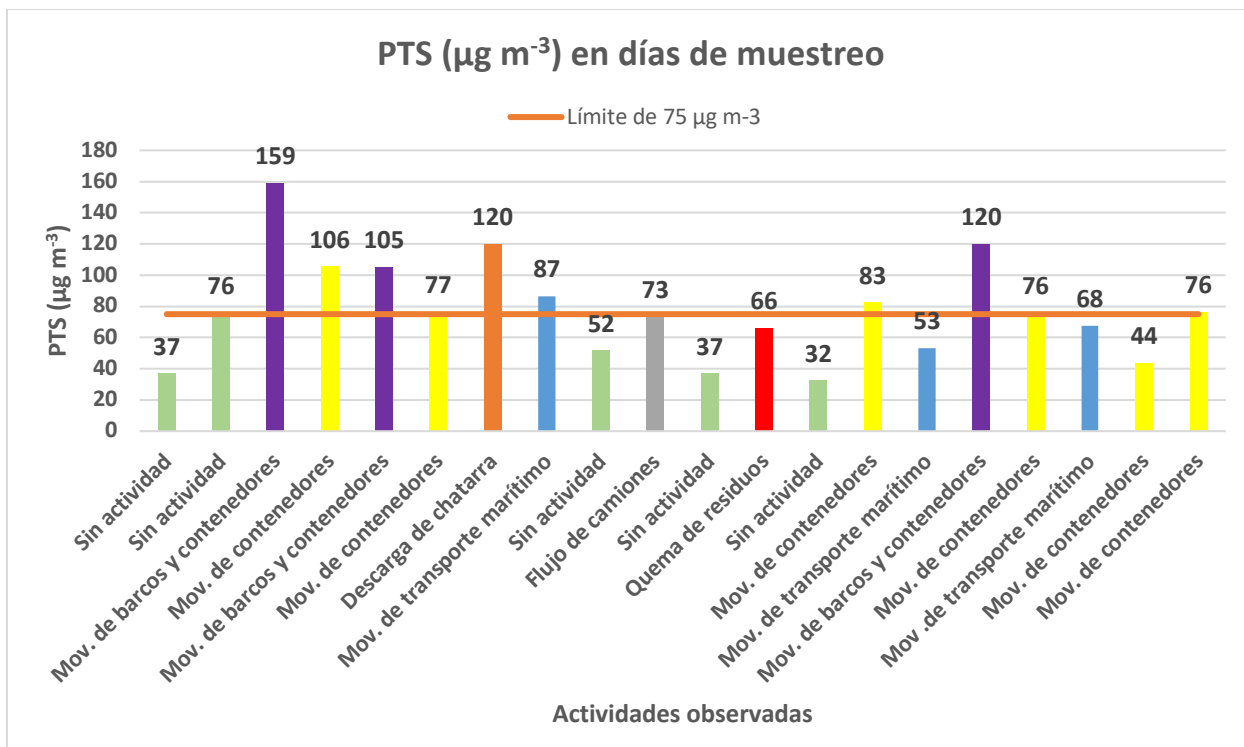


Gráfico N° 3 Concentración de PTS con respecto a las actividades observadas en el Puerto de La Guaira.

En el gráfico N° 3 se observa que las actividades que más influyen como fuente de PTS y además está por encima de los valores límites según el Decreto 638, en el tiempo del muestreo es el movimiento de barcos y contenedores y la descarga de chatarra. Mientras que la actividad que más frecuencia tiene es la de movimiento de contenedores en la zona del puerto. Sin embargo, no son las únicas que afectan directamente, ya que también se tienen actividades como el flujo de camiones y la quema de residuos, esta última fue observada en una zona cercana al puerto.

#### 5.4 Fracciones orgánicas

La fracción orgánica fue extraída de cada filtro y determinada mediante gravimetría, los valores de las masas de los hidrocarburos totales de petróleo (HTP), así como de cada una de las fracciones orgánicas pueden ser revisadas en el apéndice 4. Las concentraciones obtenidas de cada muestra se pueden observar en la tabla 11. La mediana es de 9,18 µg m<sup>-3</sup>, el promedio es 10,0 µg m<sup>-3</sup> y tiene valor mínimo de 6,4 µg m<sup>-3</sup> y un máximo de 18,5 µg m<sup>-3</sup>. Se realizó la extracción de una muestra por triplicado,

lo que arroja un valor de desviación estándar de  $0,2 \mu\text{g m}^{-3}$  y un coeficiente de varianza de 1,79%, lo que indica que se tiene una alta precisión en los resultados. Al obtener los datos de concentración de esta muestra analizada por triplicado, se observó un valor anómalo el cual se descartó usando la prueba de contraste Q de Dixon.

*Tabla 11 Concentración de HTP en las muestras del Puerto de La Guaira.*

<b>Código del filtro</b>	<b>Fecha de inicio</b>	<b>HTP <math>\pm 0,2(\mu\text{g m}^{-3})</math></b>
F1	30/4/24	15,2
F2	3/5/24	11,2
F3	6/5/25	8,0
F4	9/5/24	9,2
F5	12/5/24	7,3
F6	15/5/25	13,7
F7	18/5/24	18,5
F8	21/5/24	12,3
F9	24/5/24	9,2
F10	27/5/24	6,9
F11	30/5/24	7,6
F12	2/6/24	10,9
F13	5/6/24	6,6
F14	8/6/24	10,7
F15	11/6/24	12,4
F16	14/6/24	9,0
F17	17/6/24	6,8
F18	20/6/24	8,0
F19	23/6/24	10,6
F20	26/6/24	6,4
	<b>Mediana</b>	<b>9,19</b>
	<b>Rango</b>	<b>6,4 – 18,5</b>
	<b>Promedio</b>	<b>10,0</b>

A continuación, se presenta el gráfico N°4 en donde se toman en cuenta los puntos de concentración de los días sin actividad observada en el puerto en conjunto con el día de quema de residuos.

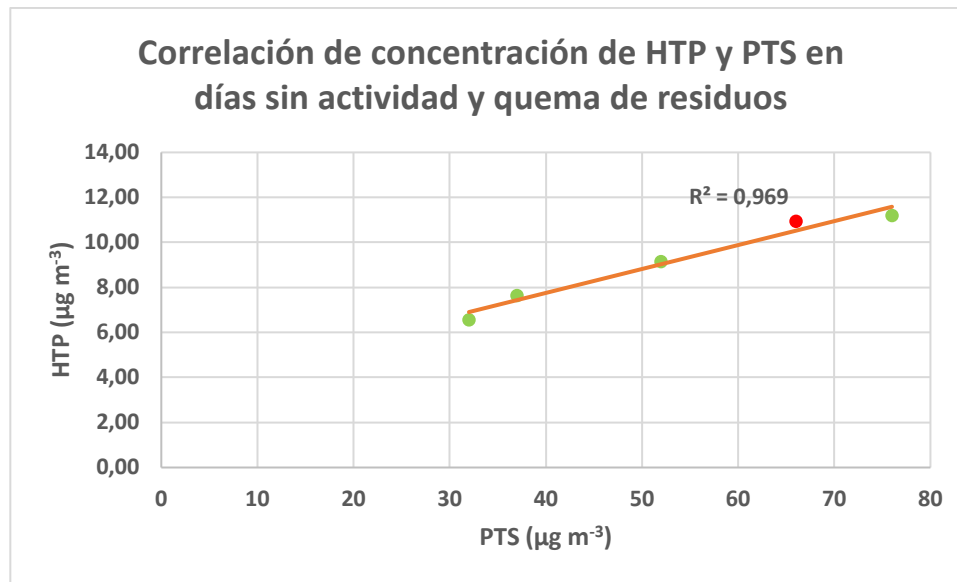


Gráfico N° 4 Correlación de concentración de HTP y PTS en días sin actividad y de quema de residuos.

En la gráfica N° 4, se presentan 4 muestras (F2, F9, F11, F13) que se tomaron en días sin actividad observada, mientras que la otra muestra fue tomada en un día que se observó quema de residuos (F12). Se descarta uno de los puntos sin actividad por no guardar una estrecha relación con los valores de concentración de PTS y HTP, por lo que puede haber otra actividad o fuente que esté generando ese aporte. Se denota que, al aumentar la concentración de PTS, aumenta la concentración de HTP de forma proporcional en las muestras recolectadas, generando así una correlación que demuestra que estas muestras pueden haber sido afectadas por la misma actividad, que es la quema de residuos desde el continente. Es importante señalar que la actividad de quema de residuos se observó en zonas del continente y no en el puerto, por lo que los días en que no se observa actividad relevante pudo haber quema en otros puntos del continente y las partículas llegan hasta el puerto gracias a las corrientes de aire.

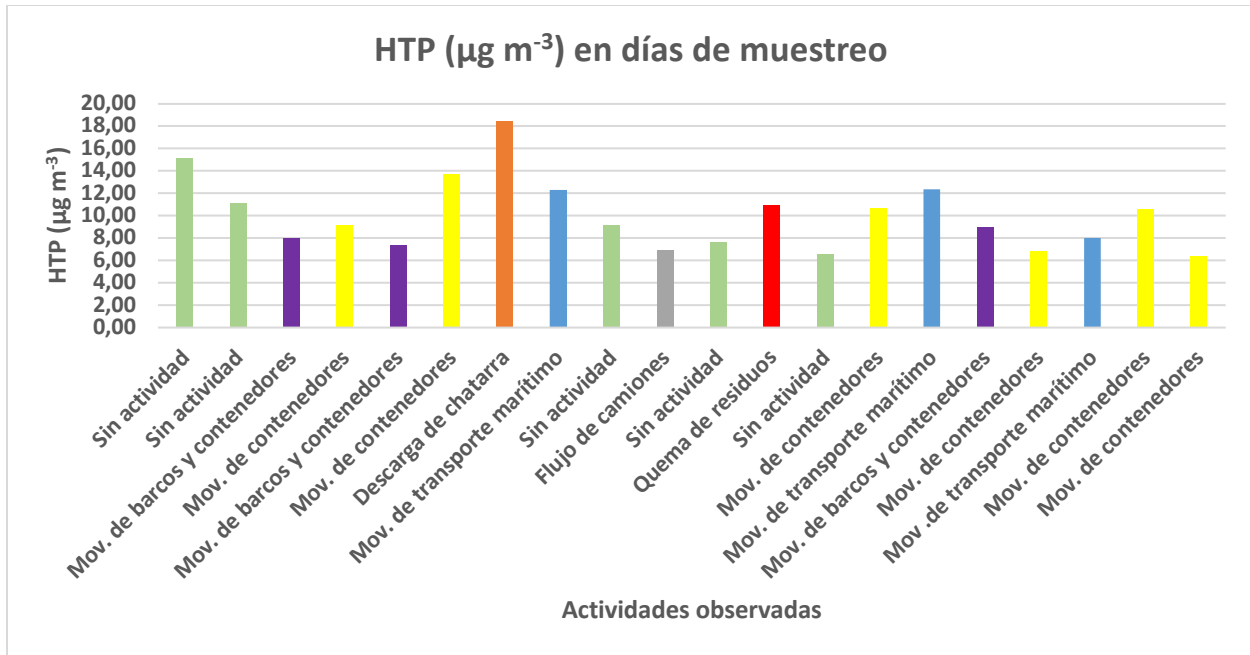


Gráfico N° 5 Concentración de HTP con respecto a las actividades observadas en el Puerto de La Guaira.

En el gráfico N° 5 se tienen las concentraciones de los HTP relacionados a las actividades portuarias observadas en el Puerto de La Guaira, de allí se observa que las actividades más influyentes son la descarga de chatarra, el movimiento de contenedores y el movimiento de transporte marítimo, así como la quema de residuos. Los valores de HTP altos en el día de descarga de chatarra puede deberse al combustible utilizado para la movilización de la maquinaria para la realización de la actividad, que la maquinaria estuviese quemando aceite y que desprenda hollín, debido al mal estado de la misma o por falta de mantenimiento. Además, la quema de residuos puede generar un aporte importante de HTP al ambiente, tanto por la materia quemada como por el combustible utilizado.

Sin embargo, es necesario destacar que los días sin actividad observada en el puerto también se obtuvieron concentraciones elevadas de HTP, por lo que esto debe ser por actividades que no se encontraban a la vista o que fueron realizadas fuera de la zona de muestreo.

La fracción orgánica fue separada según su polaridad en hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y los polares. En la tabla 12 se presenta la concentración de cada una de estas fracciones en las 20 muestras.

Las masas de cada una de estas fracciones pueden ser observada en el apéndice 3. Se observa que el valor de la mediana para los hidrocarburos saturados es de  $1,0 \mu\text{g m}^{-3}$ , el promedio es  $1,2 \mu\text{g m}^{-3}$ , con un valor mínimo de  $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$  y un valor máximo de  $3,0 \mu\text{g m}^{-3}$ . Para los hidrocarburos aromáticos se tiene una mediana de  $5,9 \mu\text{g m}^{-3}$ , un valor promedio de  $6,4 \mu\text{g m}^{-3}$ , un valor mínimo de  $1,3 \mu\text{g m}^{-3}$  y un valor máximo de  $14,6 \mu\text{g m}^{-3}$ . Mientras que la fracción de polares tiene una mediana de  $2,6 \mu\text{g m}^{-3}$ , un promedio de  $2,6 \mu\text{g m}^{-3}$ , con un rango que va desde  $1,0 \mu\text{g m}^{-3}$  hasta un máximo de  $3,9 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Tabla 12 Concentración de las fracciones orgánicas en las muestras del Puerto de la Guaira.

Código del filtro	Fecha de inicio	Saturados ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Aromáticos ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Polares ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
F1	30/4/24	1,3	12,3	1,8
F2	3/5/24	0,3	8,1	3,0
F3	6/5/25	0,5	6,1	1,6
F4	9/5/24	1,8	5,2	2,5
F5	12/5/24	2,1	1,3	3,7
F6	15/5/25	3,0	7,1	3,9
F7	18/5/24	1,2	14,6	2,9
F8	21/5/24	2,0	8,3	2,3
F9	24/5/24	2,2	4,7	2,5
F10	27/5/24	0,7	5,1	1,0
F11	30/5/24	1,2	3,9	2,8
F12	2/6/24	1,7	6,9	2,6
F13	5/6/24	0,6	3,4	2,8
F14	8/6/24	1,1	8,1	1,8
F15	11/6/24	0,8	8,8	3,1
F16	14/6/24	0,8	5,6	2,7
F17	17/6/24	0,7	3,7	2,3
F18	20/6/24	1,0	4,1	3,1
F19	23/6/24	0,7	7,8	2,2
F20	26/6/24	0,5	3,4	2,7
<b>Mediana</b>		<b>1,0</b>	<b>5,9</b>	<b>2,6</b>
<b>Rango</b>		<b>0,3 – 3,0</b>	<b>1,3 – 14,6</b>	<b>1,0 – 3,9</b>

<b>Promedio</b>	<b>1,2</b>	<b>6,4</b>	<b>2,6</b>
-----------------	------------	------------	------------

Para objeto de esta investigación fueron tomados los valores de la fracción de aromáticos como la concentración de HAP totales para la comparación con el límite establecido en la legislación italiana, la cual estipula un límite de  $1 \text{ ng m}^{-3}$  estipulado en el año 2007 específicamente para el benzo(a)pireno.

Los valores de concentración de los hidrocarburos aromáticos sobrepasan los límites establecidos en la legislación italiana, se sobrepasan todas las muestras recolectadas. Por otra parte, al comparar las normativas venezolanas con las internacionales se puede decir que no se tiene un límite establecido para estos compuestos, por lo que se debería promover la generación de límites para cada uno de los HAP de forma individual considerando su peligrosidad para la salud de los seres vivos.

Ahora bien, se analizaron las concentraciones de cada una de las fracciones orgánicas extraídas según los días de muestreo y las actividades observadas en esos días.



Gráfico N° 6 Concentración de saturados con respecto a las actividades observadas en el Puerto de La Guaira.

Se puede observar en el gráfico N° 6 que las actividades de movimiento de contenedores, movimiento de transporte marítimo y de contenedores, quema de residuos y la descarga de chatarra contribuyen en el aporte de fracción de saturados al aire del Puerto de La Guaira. Mientras que los valores más elevados de concentración se tienen en días de movimiento de contenedores, aunque en la tendencia general de este tipo de días es que sea bajo el aporte de esta fracción, lo cual puede deberse a que en los primeros días en que se observó esta actividad fue mayor el movimiento que hubo con respecto a los últimos días. Por último, existe una alta variabilidad entre el aporte de saturados en todas las actividades presentes. Se puede decir que las primeras semanas de muestreo el aporte de saturados es mayor que en las últimas semanas independientemente de la actividad observada en la zona portuaria.

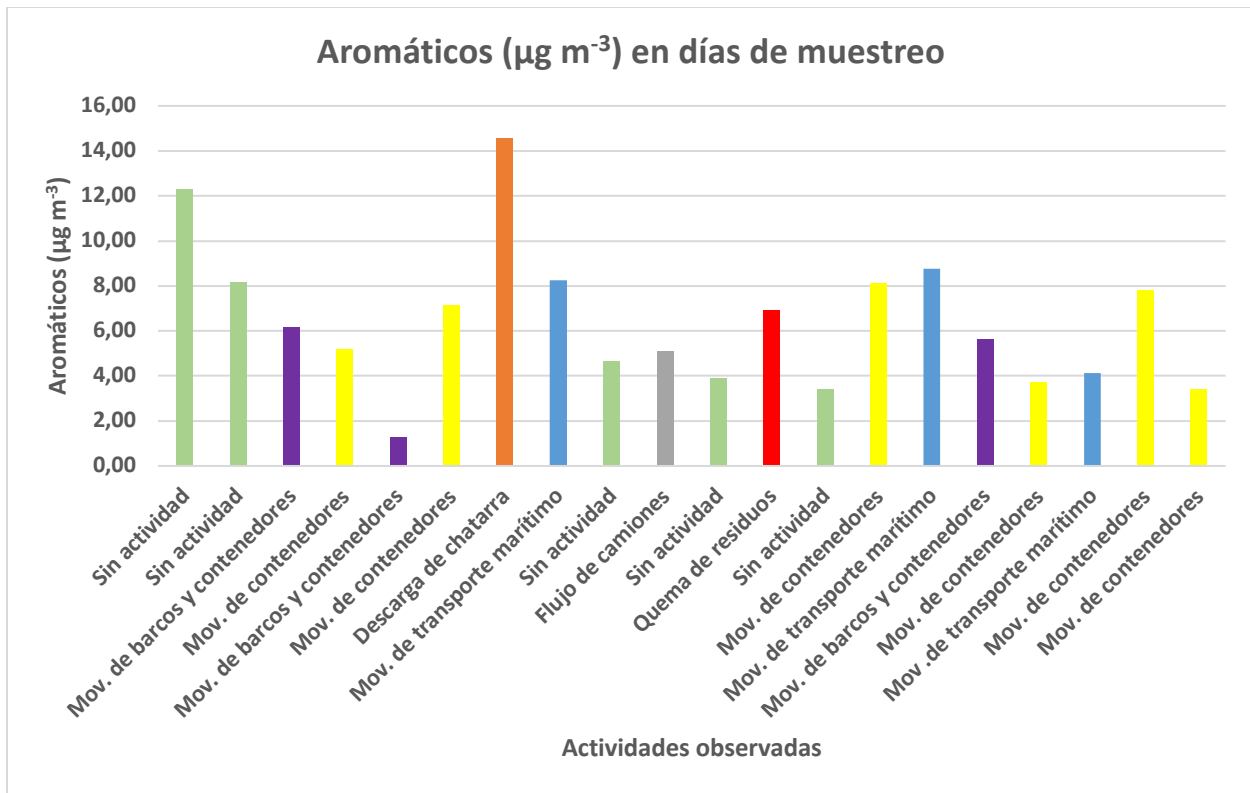


Gráfico N° 7 Concentración de aromáticos con respecto a las actividades observadas en el Puerto de La Guaira.

Para el gráfico N° 7 se tienen las concentraciones de la fracción de aromáticos con respecto a las actividades observadas en el Puerto de La Guaira, donde se observa una elevada concentración el día de descarga de chatarra, a su vez otra de las actividades que más aporte genera es la quema de residuos en conjunto con el movimiento de transporte marítimo. Se entiende que estas actividades puedan aportar en gran medida por posibles derrames de combustibles, así como por la combustión del mismo, el cual es utilizado en todas las etapas del transporte marítimo, que incluye la movilización de buques, la maquinaria usada para cargar y descargar los barcos y mover la carga en tierra.

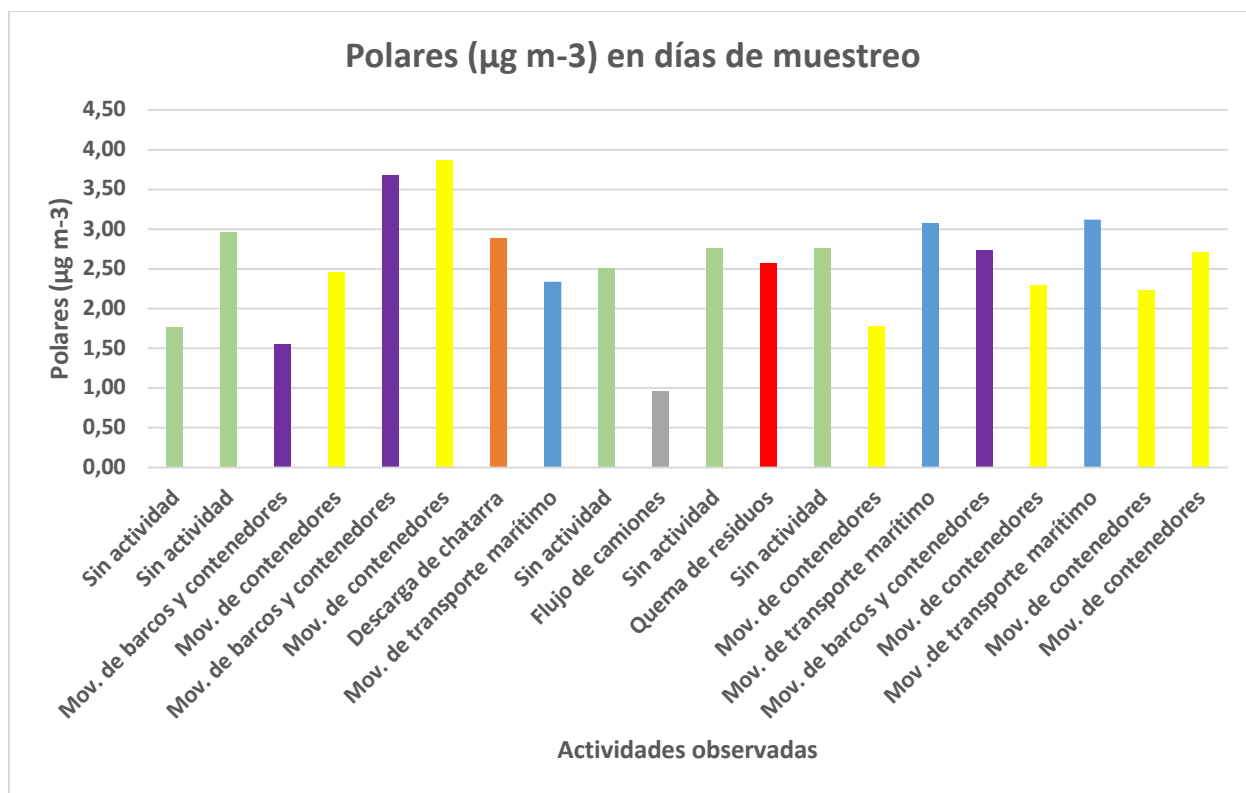
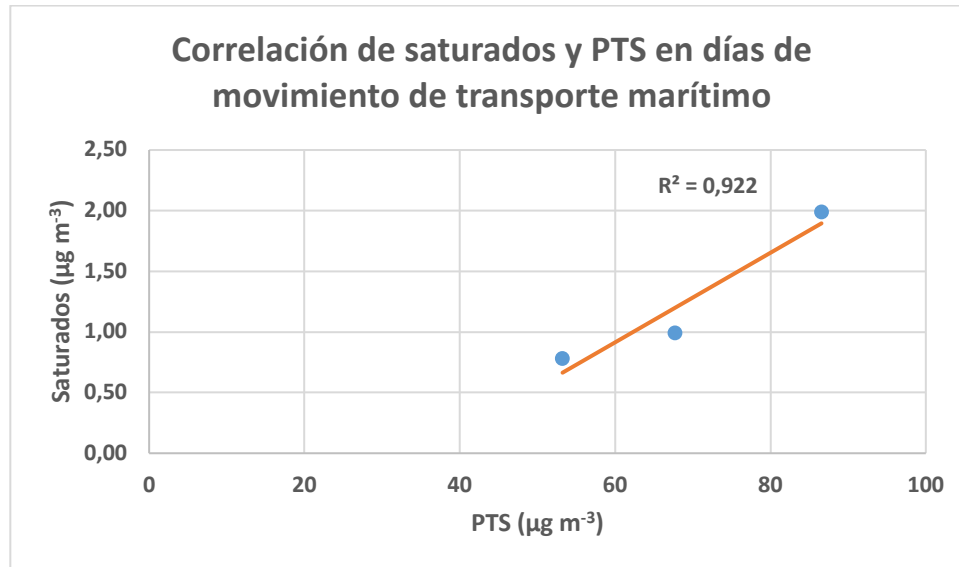


Gráfico N° 8 Concentración de polares con respecto a las actividades observadas en el Puerto de La Guaira.

En el gráfico N° 8 se puede observar que el aporte de la fracción de polares al aire es independiente de la actividad observada, debido a que presenta concentraciones entre 1,5 – 3,5 µg m<sup>-3</sup> en la mayoría de los días de muestreo con una excepción el día que se observa solo flujo de camiones. Por lo que se infiere que el aporte de la fracción de polares es casi siempre el mismo independientemente de la actividad observada en la zona portuaria.

A continuación, se presentan los gráficos de correlación de cada una de las fracciones orgánicas con respecto a la concentración de PTS.



*Gráfico N° 9 Correlación de concentración de saturados y PTS en días de movimiento de contenedores.*

En el gráfico N°9 se muestran 3 puntos de concentración correspondientes a las muestras F8, F15 y F18, los cuales tienen una correlación de 0,922. Se observa que conforme la concentración de PTS aumenta, también lo hace la concentración de la fracción de saturados. Se relacionan estas 3 muestras debido a que se observó la misma actividad en el puerto en esos días que fueron recolectadas. La cual es el movimiento de transporte marítimo, que puede estar generando estas fracciones debido al combustible y los aceites utilizados para la movilización de estos barcos.

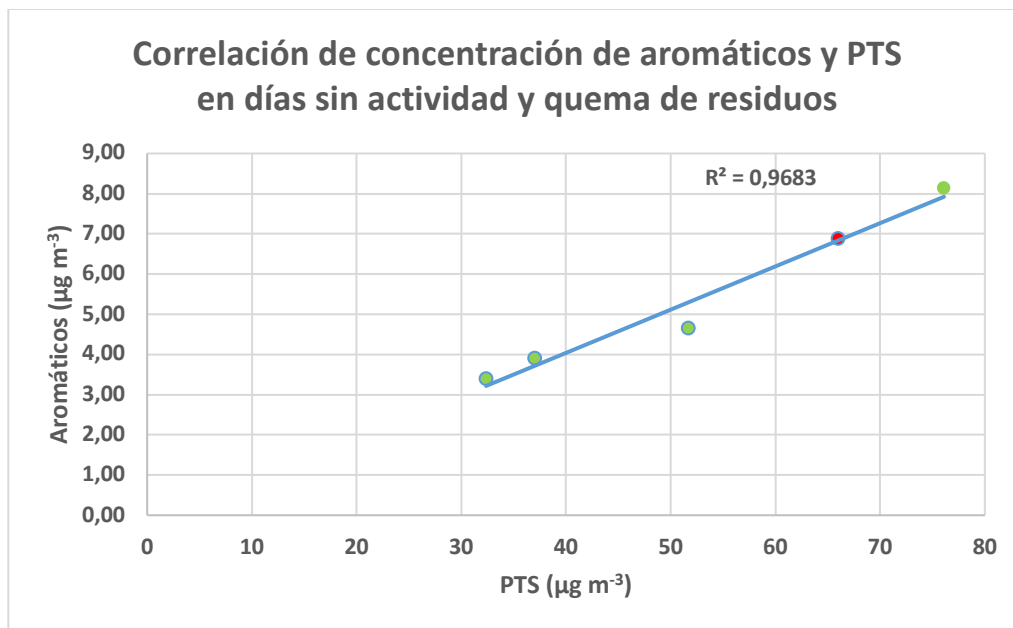
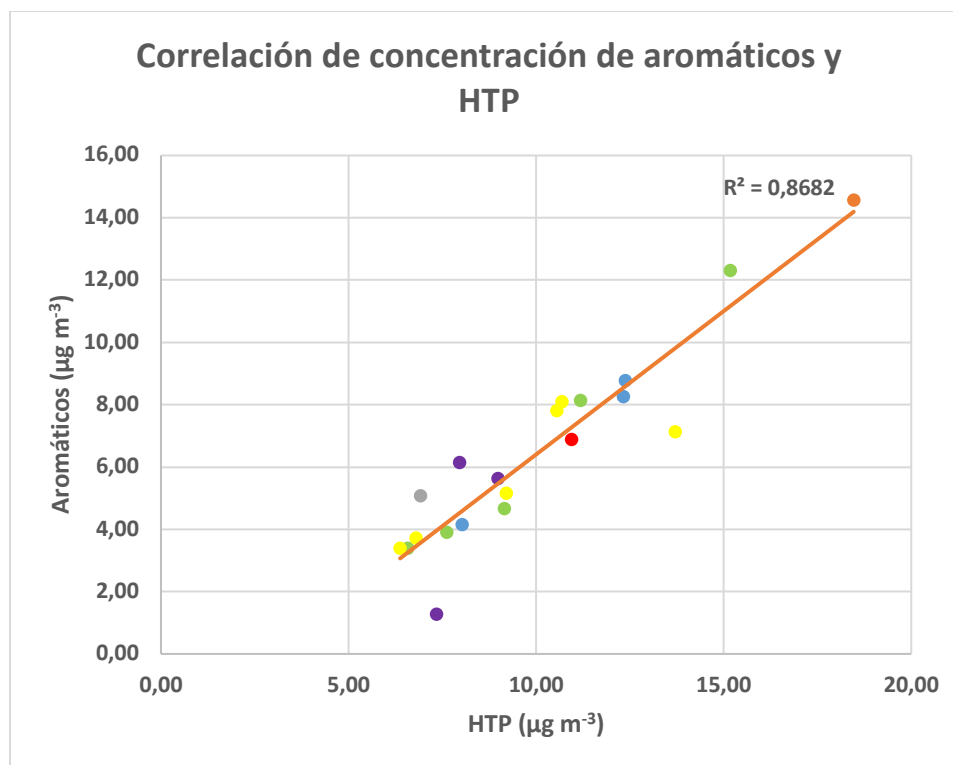


Gráfico N° 10 Correlación de concentración de aromáticos y PTS en días sin actividad y quema de residuos.

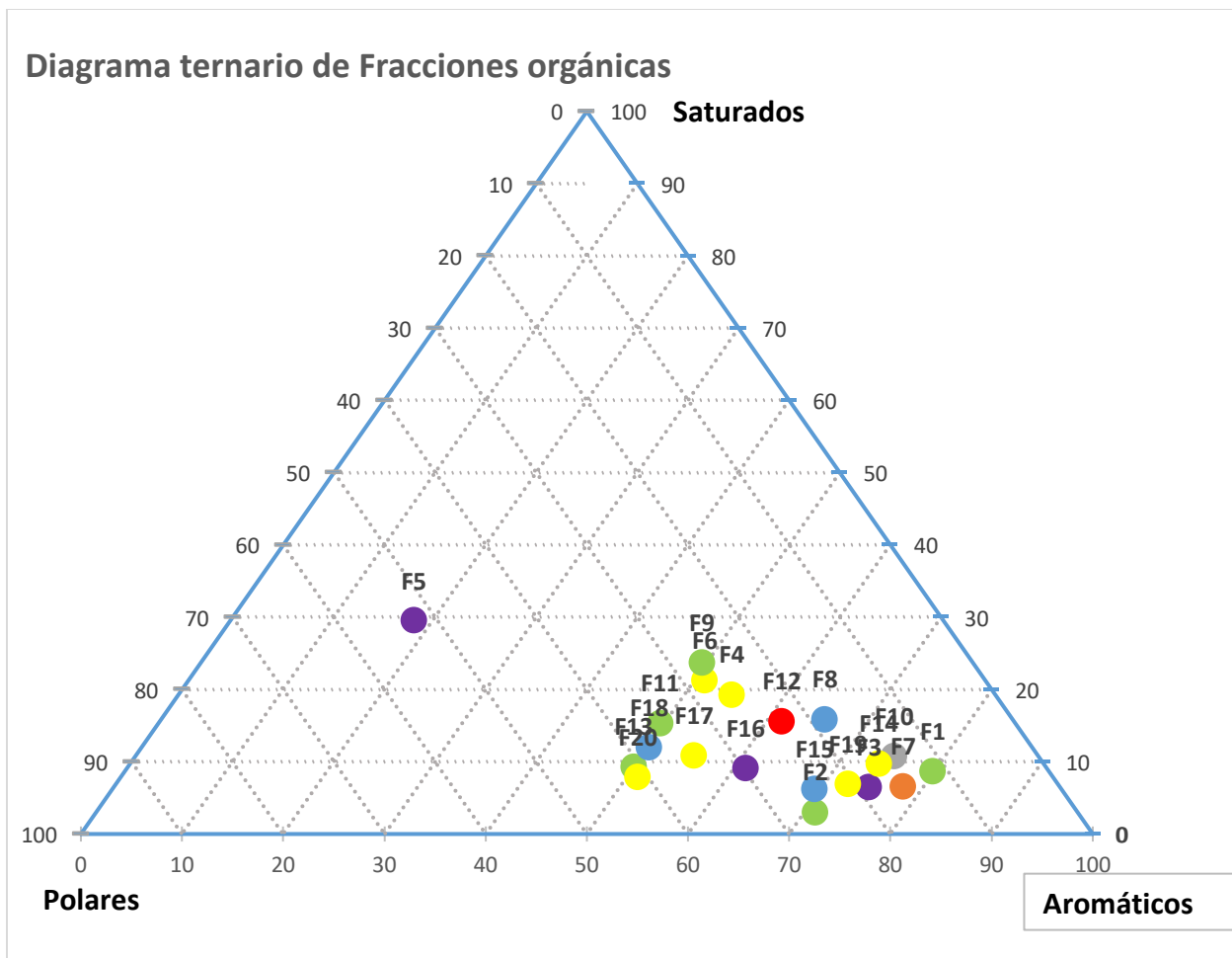
En el gráfico N° 10 se tienen los datos de concentración de la fracción de aromáticos en función de la concentración de PTS de F2, F9, F11, F12, presentan una correlación alta (0,9683) entre ellos. Se observa que, la concentración de los aromáticos aumenta conforme aumenta la concentración de las PTS, tal cual como se observaba en el gráfico N° 4, en el que se comparaban concentraciones de HTP y PTS. De hecho, son las mismas muestras que se detallan allí, lo que genera un indicio de que los HTP que se están formando son en su mayoría hidrocarburos aromáticos. Aquí, se presentan 4 días sin actividades relevantes junto a un día quema de residuos, por lo tanto, se infiere que se está presentando esta misma actividad en estos días. Por lo que es posible que la actividad fuente de esta fracción sea la quema de residuos aportada desde el continente.



Nota: verde: sin actividad observada; azul: mov. de transporte marítimo; rojo: quema de residuos; gris: flujo de camiones; naranja: descarga de chatarra; morado: mov. de barcos y contenedores; amarillo: mov. de contenedores; óvalo demarcando puntos de posible correlación.

Gráfico N° 11 Correlación entre concentración de hidrocarburos aromáticos y HTP.

En el gráfico N° 11 se tiene la correlación entre la concentración de los hidrocarburos aromáticos y los HTP, y se observa que el valor de  $R^2$  es de 0,8682, por lo que los datos presentan una baja dispersión, indicando así que hay una alta relación entre estas dos variables. Esto quiere decir que la mayor concentración de HTP emitidos son hidrocarburos aromáticos, a su vez estos resultados indican que la fuente de emisión es de combustión incompleta, ya que es la que propicia la formación de estos compuestos en mayor cantidad.



Nota: verde: sin actividad observada; azul: mov. de transporte marítimo; rojo: quema de residuos; gris: flujo de camiones; naranja: descarga de chatarra; morado: mov. de barcos y contenedores; amarillo: mov. de contenedores.

*Gráfico N° 12 Diagrama ternario de la composición porcentual de las fracciones orgánicas en las muestras de aire del Puerto de La Guaira.*

En el gráfico N° 12 se muestra un diagrama ternario elaborado con las composiciones de las fracciones orgánicas extraídas de cada una de las muestras. De este gráfico se puede observar que en su mayoría las muestras presentan un porcentaje cercano o mayor al 50% en composición de hidrocarburos aromáticos, mientras que solo una de las muestras (F5) tiene un comportamiento diferente con una composición mayor a 50% en la fracción de los hidrocarburos polares y también mayor en hidrocarburos saturados, esta muestra fue captada en un día en que se observó movimiento de transporte marítimo y movimiento de contenedores, pero a diferencia de las otras

muestras de este mismo color o actividad, no se emitieron tanta cantidad de hidrocarburos aromáticos, posiblemente se deba a que hubo menos cantidad de vehículos en movimiento o vehículos que no alcanzaron procesos de combustión incompleta a tal temperatura como para formar alta concentración de hidrocarburos aromáticos. Por el contrario, en las muestras con altos valores de aromáticos, su concentración puede deberse al aporte de las actividades portuarias como la llegada o salida de barcos, así como la descarga y carga de los mismos, a su vez, la maquinaria utilizada para ello, debido a que todos estos utilizan combustible fósil como fuente de energía. Adicionalmente, se cuenta en las afueras de la zona portuaria con una gasolinera y un tráfico vehicular alto, lo que puede generar aporte de estos compuestos orgánicos al aire, ya sea por derrame de estos o por combustión. Por lo cual, no se puede decir que es una sola fuente la que genera estos compuestos que son liberados en el aire. Por otra parte, en el diagrama ternario se observan dos grupos de muestras, una con mayores valores de aromáticos que las otras sin distinción de actividad específica sobre todo para los puntos amarillos, azules y verdes que representan movimiento de contenedores, movimiento de transporte marítimo y días sin actividad observada en el puerto. Esto puede indicar días en que hubo mayor cantidad de vehículos en estas actividades o mayor producción de estos compuestos o que la fuente estuvo en emisión por más tiempo

Por otro lado, la fracción aromática fue analizada mediante cromatografía de gases con la finalidad de identificar los HAP que se encontraban presentes en las muestras obtenidas del Puerto de La Guaira.

### **5.5 Identificación de los HAP**

Para identificar los HAP presentes en la muestra se analizaron 6 de estas muestras mediante cromatografía de gases, obteniéndose 6 cromatogramas donde se observan los picos de cada HAP, los cuales aparecen separados por sus tiempos de retención. A continuación, se muestra en la figura N° 12 el cromatograma del patrón utilizado.

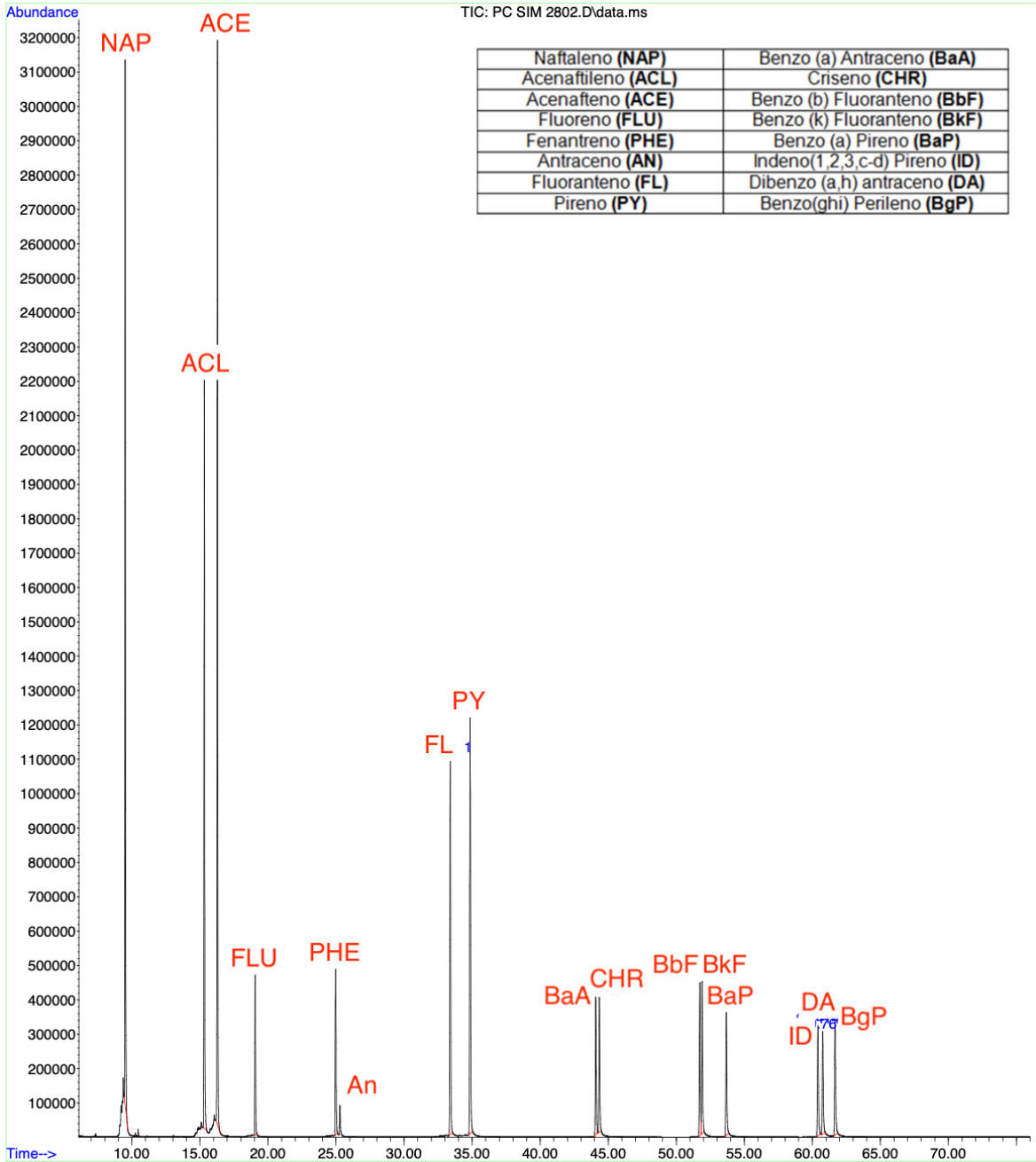


Figura Nº 12 Cromatograma del patrón que contiene los 16 HAP considerados peligrosos por la EPA.

En la tabla 13 se observan los tiempos de retención para cada uno de los HAP observados en el patrón.

Tabla 13 Tiempos de retención de los HAP en el patrón.

HAP	Tiempo de retención (min)	Número de anillos
Naftaleno	9,5	2
Acenaftileno	15,3	3
Acenafteno	16,3	3
Fluoreno	19,1	3
Fenantreno	25,0	3
Antraceno	25,3	3
Fluoranteno	33,4	4
Pireno	34,9	4
Benzo (a) Antraceno	44,1	4
Criseno	44,3	4
Benzo (b) Fluoranteno	51,7	5
Benzo (K) Fluoranteno	51,9	5
Benzo (a) Pireno	53,7	5
Indeno (1,2,3c-d) Pireno	60,4	6
Dibenzo (a,h) Antraceno	60,8	5
Benzo (ghi) Perileno	61,7	6

De esta manera, comparando los HAP identificados en el patrón se logró identificar los HAP en las muestras viendo los picos de cada compuesto y los tiempos de retención. A continuación, en las figuras N° 13, 14, 15, 16, 17 y 18 se observan los cromatogramas de las muestras analizadas y en la tabla 13 se muestran los HAP identificados en los cromatogramas de las muestras de aromáticos de F1, F3 F4, F7, F9 y F17.

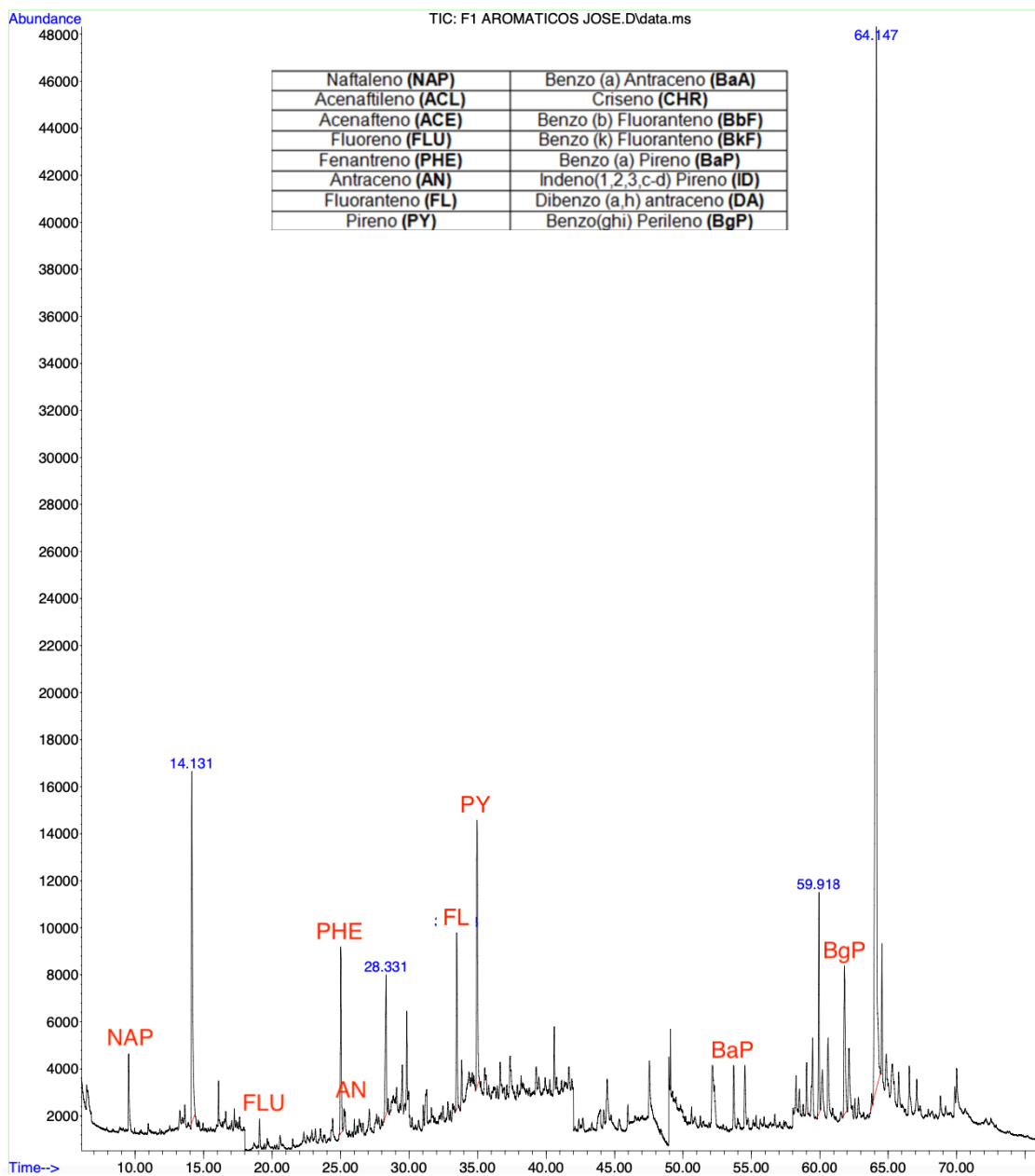


Figura N° 13 Cromatograma de la fracción de aromáticos de la muestra F1.

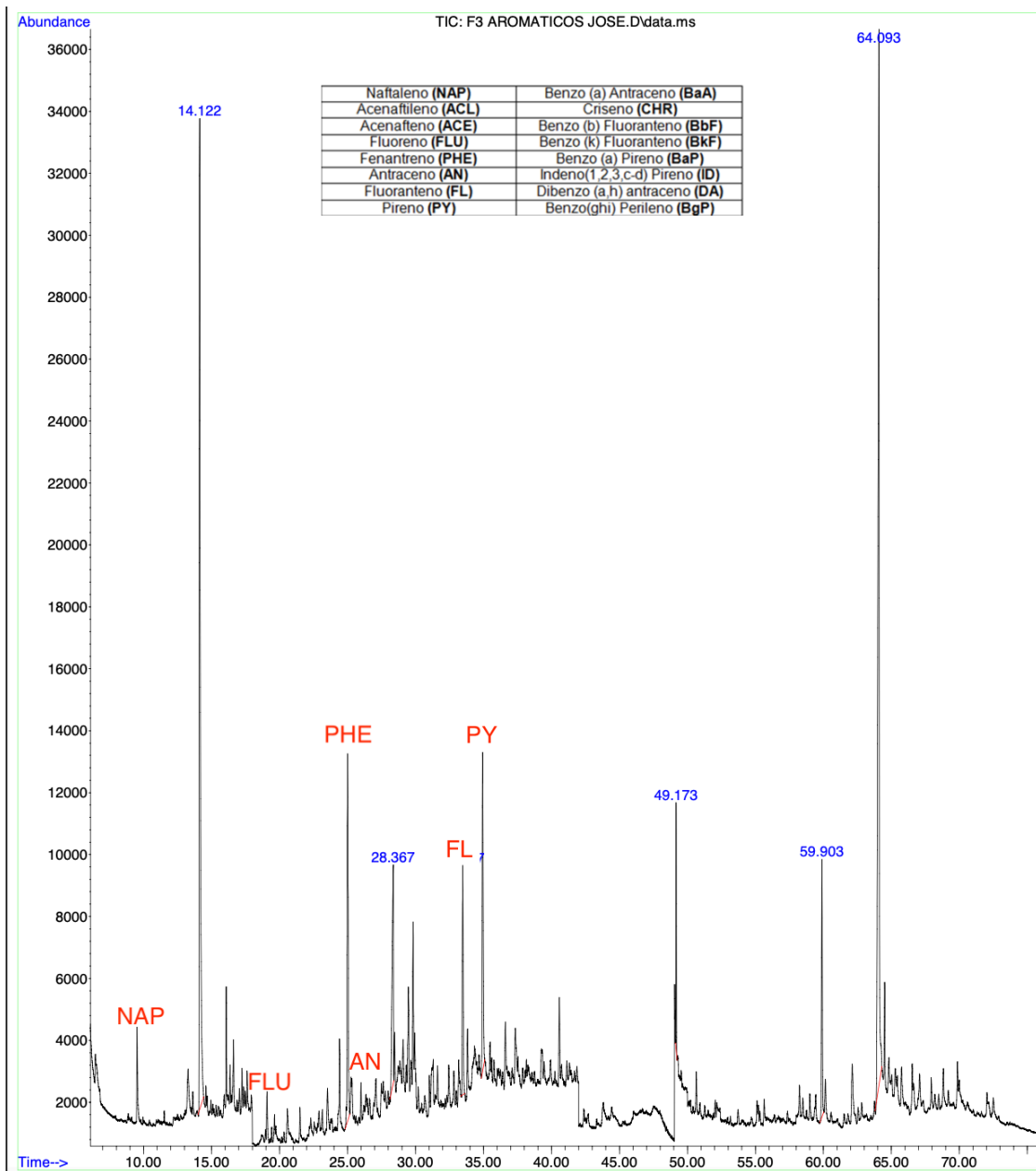


Figura N° 14 Cromatograma de la fracción de aromáticos de la muestra F3.

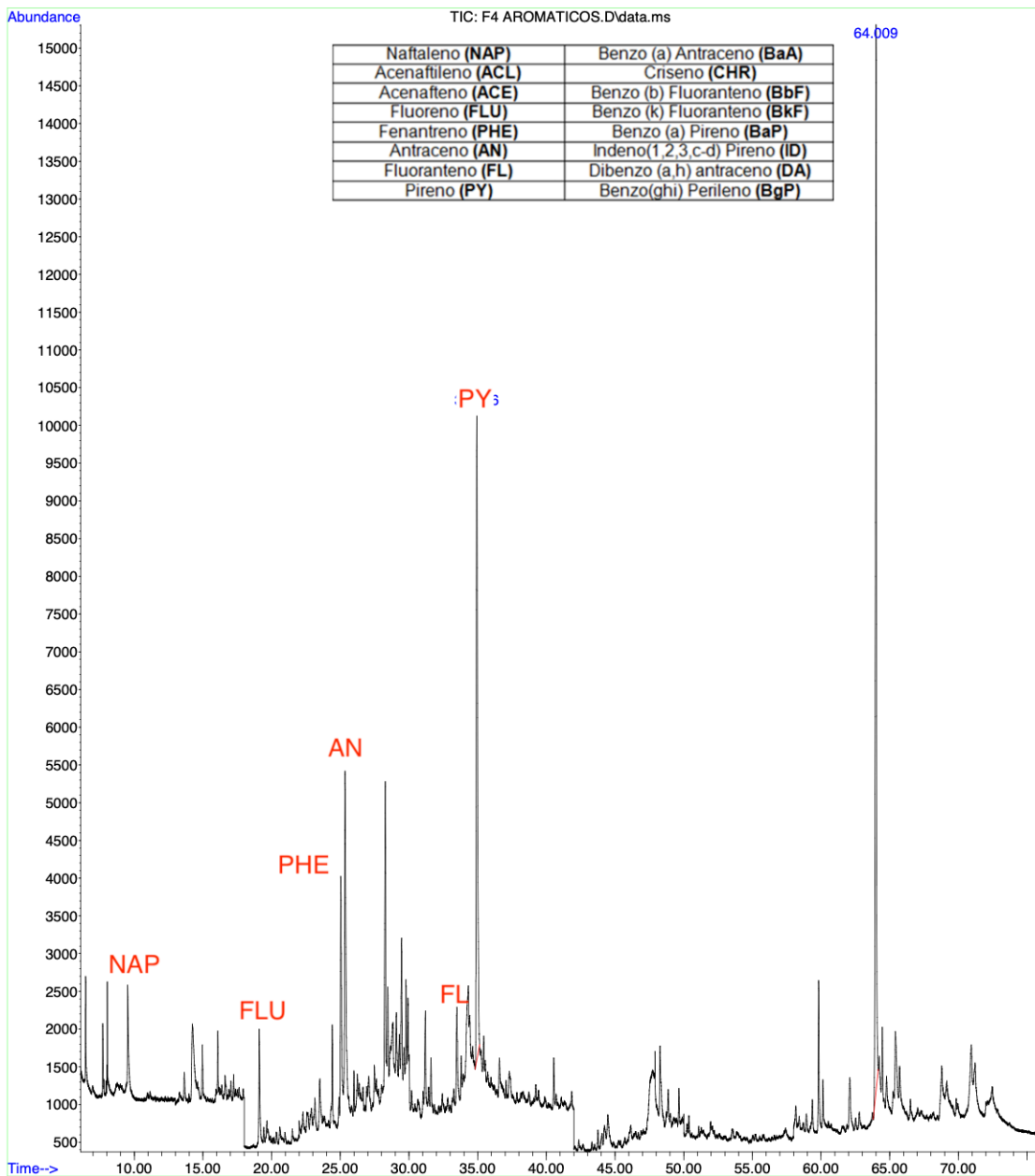


Figura N° 15 Cromatograma de la fracción de aromáticos de la muestra F4.

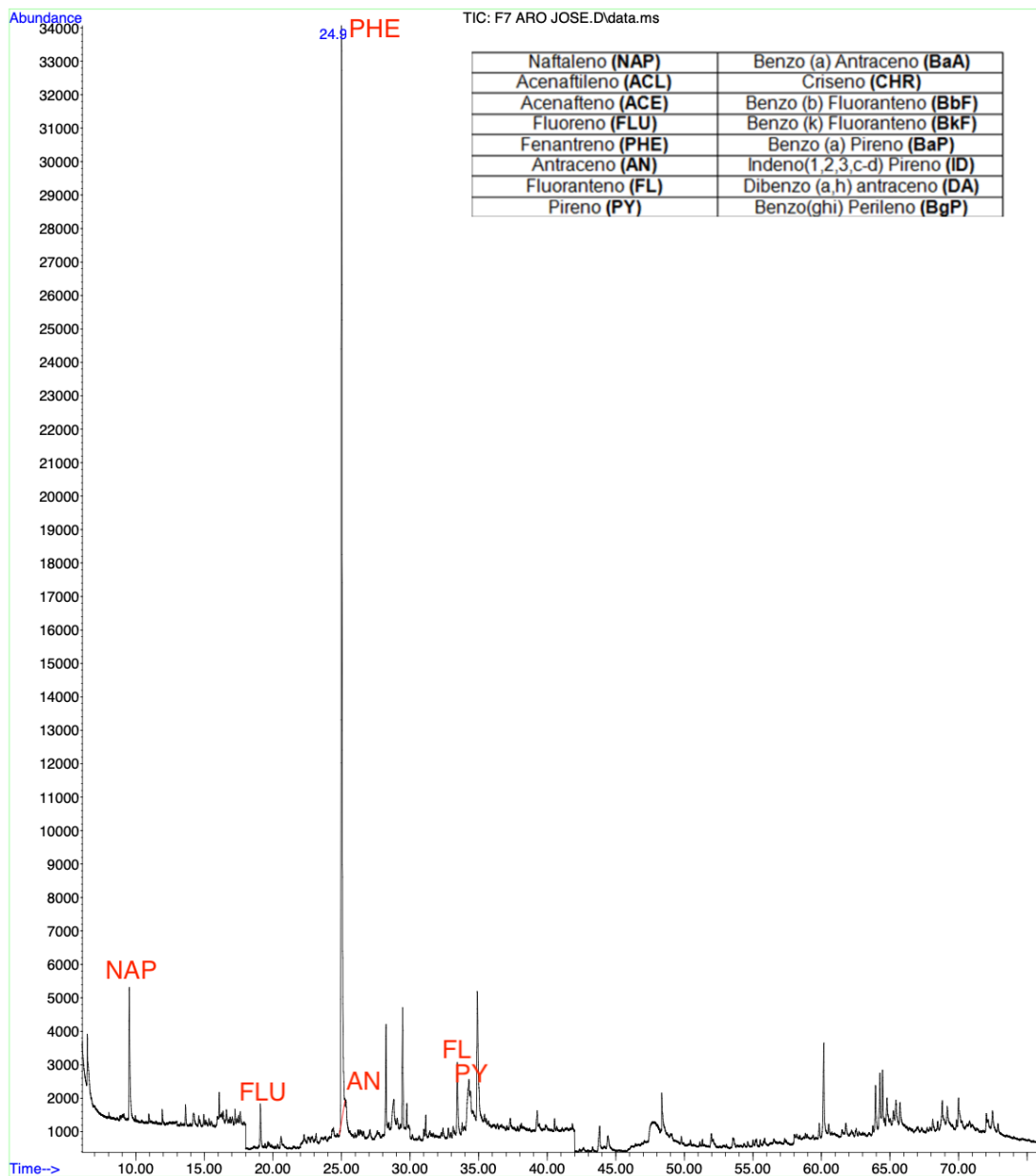


Figura N° 16 Cromatograma de la fracción de aromáticos de la muestra F7.

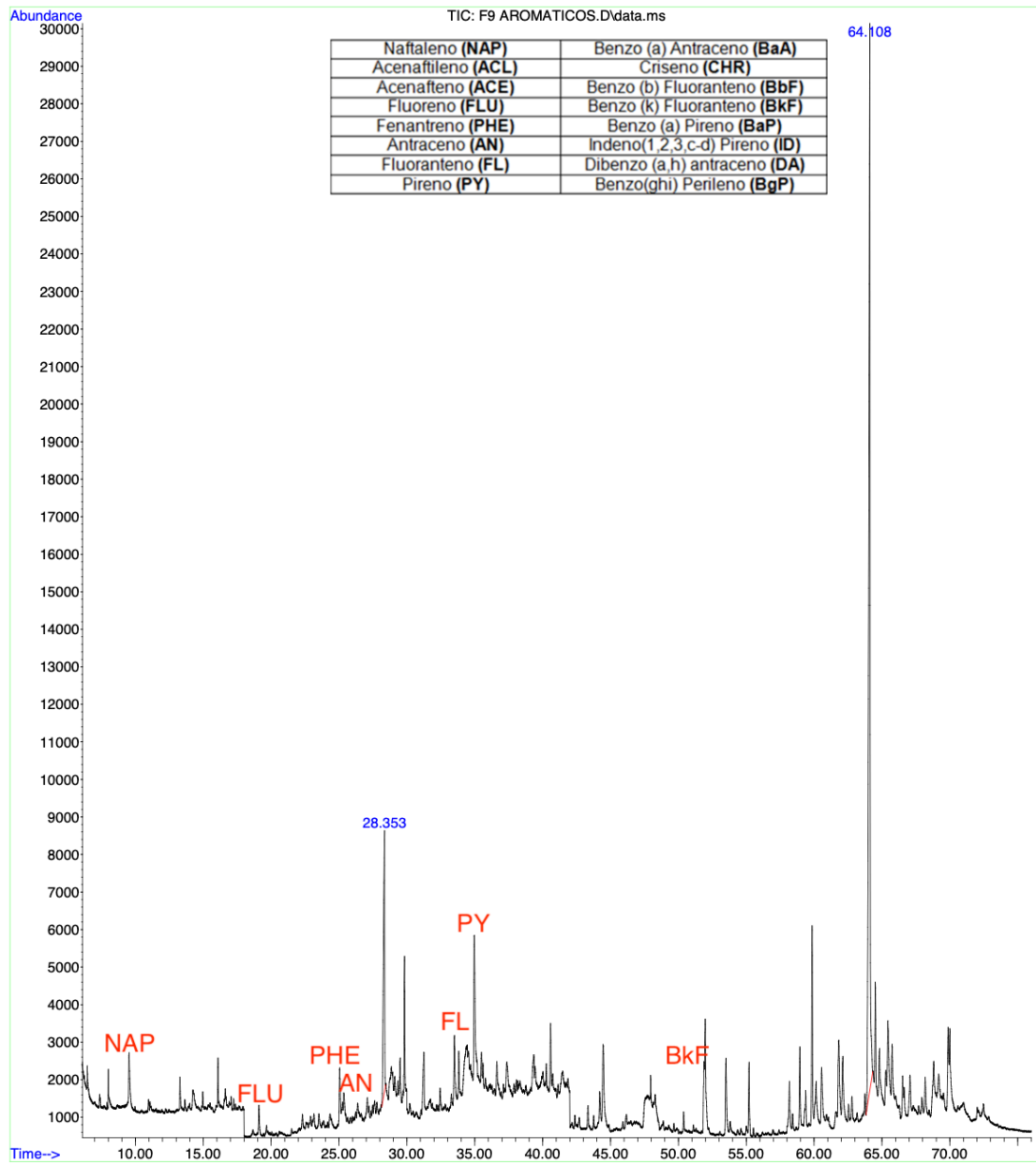


Figura N° 17 Cromatograma de la fracción de aromáticos de la muestra F9

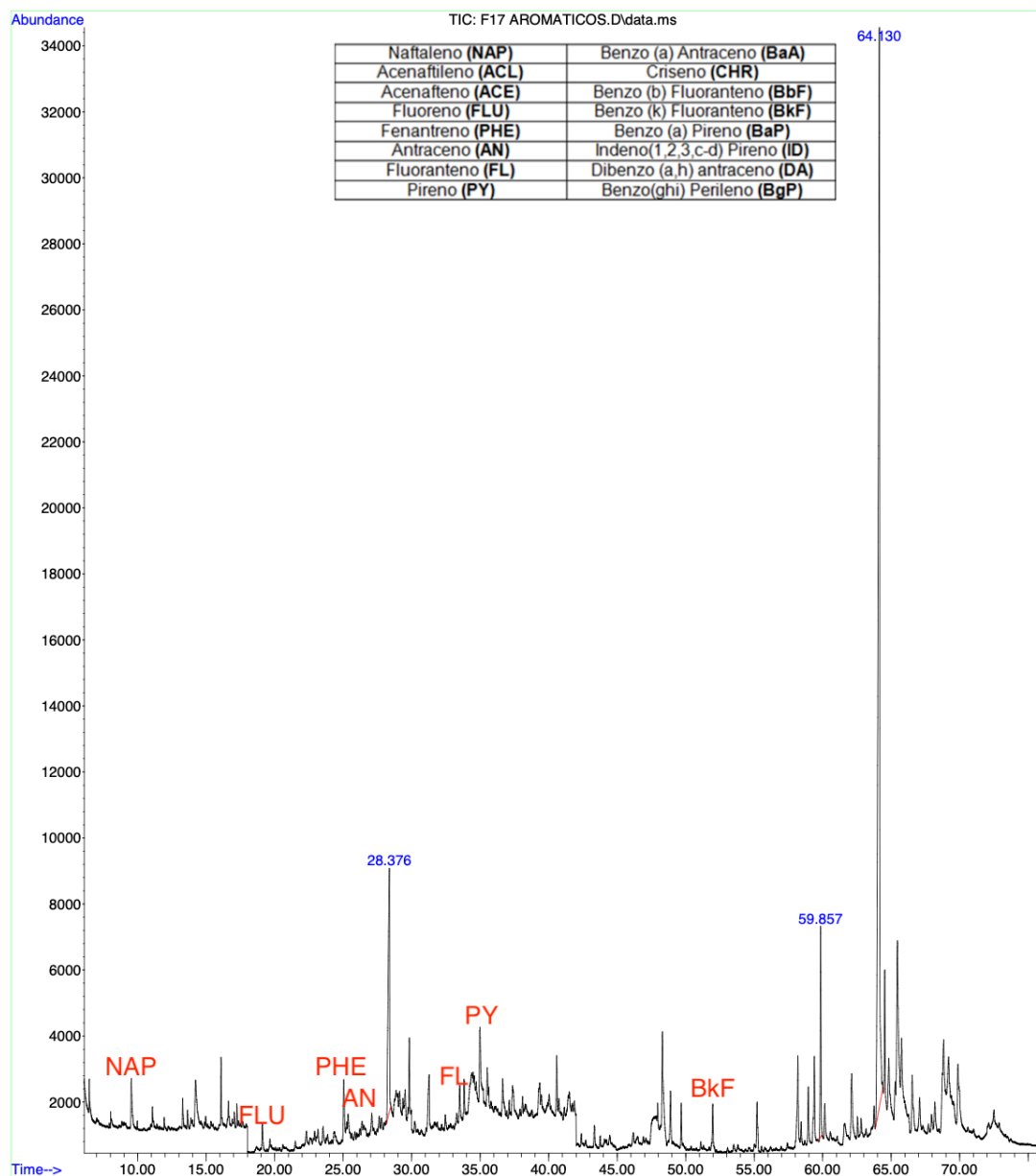


Figura Nº 18 Cromatograma de la fracción de aromáticos de la muestra F17

Tabla 14 HAP identificados en las muestras F1, F3, F4, F7, F9 y F17.

HAP	Señal de abundancia					
	Muestra F1	Muestra F3	Muestra F4	Muestra F7	Muestra F9	Muestra F17
Naftaleno	4640	4461	2600	5400	2700	2700
Acenaftileno	-	-	-	-	-	-
Acenafteno	-	-	-	-	-	-
Fluoreno	1920	2461	2000	1823	1400	1300
Fenantreno	9360	13384	4000	34000	2400	2800
Antraceno	2320	2923	5500	1924	1700	1500
Fluoranteno	9920	9692	2400	3117	3400	2500
Pireno	14560	13384	10250	5200	5900	4200
Benzo (a) Antraceno	-	-	-	-	-	-
Criseno	-	-	-	-	-	-
Benzo (b) Fluoranteno	-	-	-	-	-	-
Benzo (K) Fluoranteno	-	-	-	-	2600	2200
Benzo (a) Pireno	4190	-	-	-	-	-
Indeno (1,2,3c-d) Pireno	-	-	-	-	-	-
Dibenzo (a,h) Antraceno	-	-	-	-	-	-
Benzo (ghi) Perileno	8380	-	-	-	-	-

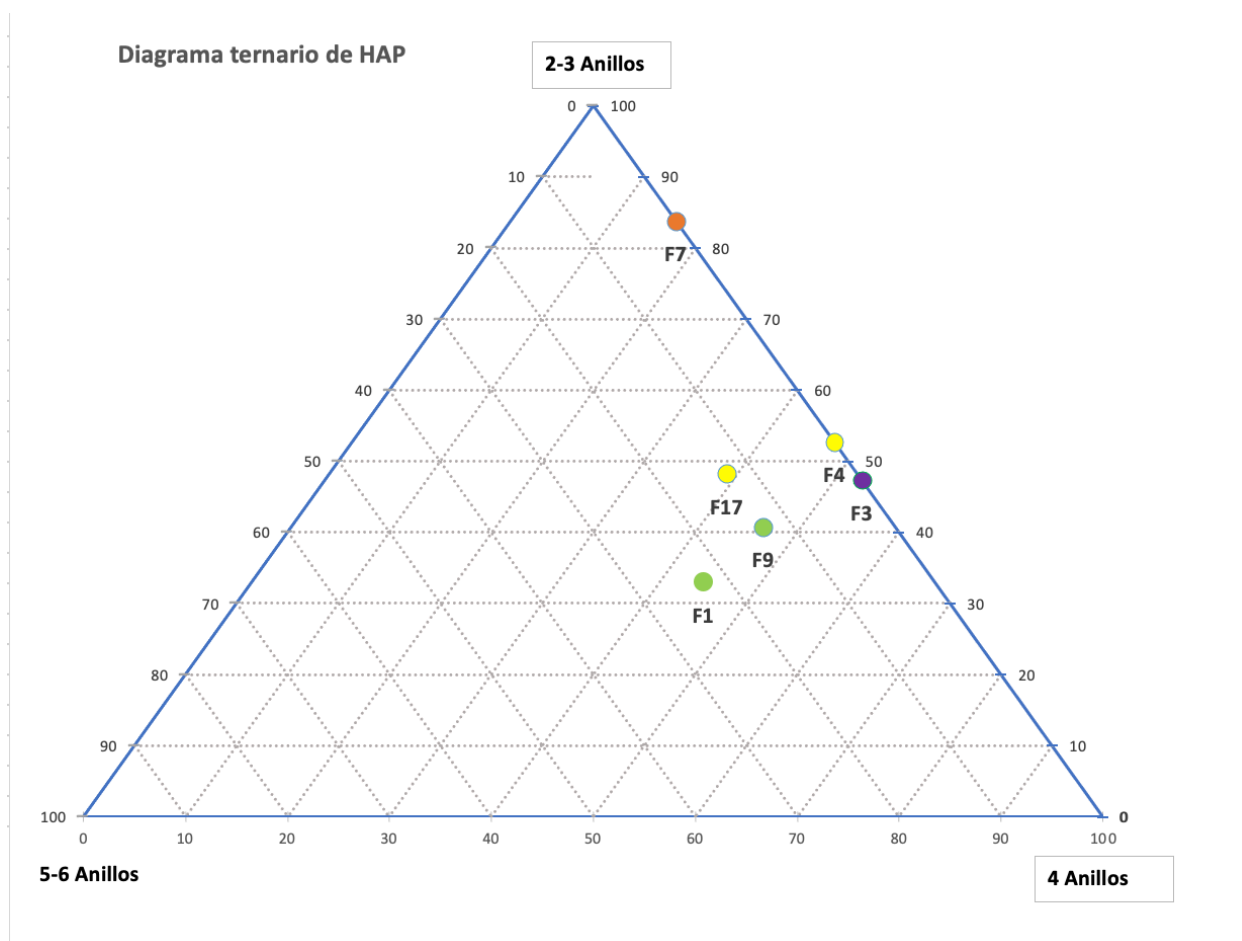
En la tabla 14 se observa que los HAP presentes en las muestras analizadas son el naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(g,h,i)perileno. Adicionalmente, se tienen los valores de la señal de abundancia de los HAP identificados mediante la cromatografía de gases. Estos valores fueron utilizados para relacionarlos y poder inferir las posibles fuentes de emisión de estas sustancias.

Tabla 15 Relaciones de las señales de abundancia de los HAP presentes en las muestras F1, F3 F4, F7, F9 y F17.

Muestras	Relaciones					
		Antraceno / (Antraceno + Fenantreno)	Fluoreno / (Fluoreno + Pireno)	Fluoreno / Pireno	Fenantreno / Antraceno	HAP Baja masa molecular/ HAP Alta masa molecular
Muestra F1	Valor	0,2	0,1	0,1	4	0,5
	Indicativo	Combustión	Fuente petrogénica	Fuente petrogénica	Fuente pirolítica	Combustión
Muestra F3	Valor	0,2	0,2	0,2	4,6	1
	Indicativo	Combustión	Fuente petrogénica	Fuente petrogénica	Fuente pirolítica	Fuente petrogénica
Muestra F4	Valor	0,6	0,2	0,2	0,7	1,1
	Indicativo	Combustión	Fuente petrogénica	Fuente petrogénica	Fuente pirolítica	Fuente petrogénica
Muestra F7	Valor	0,1	0,3	0,4	17,7	5,2
	Indicativo	Fuente petrogénica	Fuente petrogénica	Fuente petrogénica	Fuente petrogénica	Fuente petrogénica
Muestra F9	Valor	0,4	0,2	0,2	1,4	0,7
	Indicativo	Combustión	Fuente petrogénica	Fuente petrogénica	Fuente pirolítica	Combustión
Muestra F17	Valor	0,3	0,2	0,3	1,9	3,8
	Indicativo	Combustión	Fuente petrogénica	Fuente petrogénica	Fuente pirolítica	Fuente petrogénica

En la tabla 15 se presentan las relaciones calculadas a partir de las señales de abundancias obtenidas en el análisis cromatográfico de las fracciones aromáticas de las muestras F1, F3 F4, F7, F9 y F17 respectivamente. En esta tabla se denota que la fuente de aporte de estos compuestos es tanto petrogénica como pirolítica, ya que las relaciones determinadas no se inclinan hacia una en mayor proporción. La fuente

petrogénica puede provenir principalmente del derrame de combustible, el cual es utilizado tanto en el transporte marítimo como en los equipos y maquinarias utilizadas en el puerto para la carga y descarga de los barcos y el movimiento vehicular. Seguido de las fuentes de combustión o pirolíticas, que se derivan del uso del combustible fósil para la movilización de los vehículos tanto marítimos como terrestres y también se debe tomar en cuenta la quema de residuos, la cual puede llegar a quemar biomasa como madera y otros residuos de origen orgánico que pueden generar estos compuestos.



Nota: verde: sin actividad observada; naranja: descarga de chatarra; morado: mov. de barcos y contenedores; amarillo: mov. de contenedores.

Gráfico N° 13 Diagrama ternario de los HAP presente en las muestras del Puerto de La Guaira agrupadas según la cantidad de anillos aromáticos.

En el gráfico N° 13 se presenta un diagrama ternario con las abundancias de los HAP, diferenciados por el número de anillos, presentes en las muestras F1, F3, F4, F7,

F9 y F17 donde se obtuvo que 3 de estas muestras (F3, F4 y F7) no tienen presencia de HAP de 5-6 anillos aromáticos. En el caso de la muestra F7 posee mayor concentración de HAP de baja masa molecular, los cuales pueden ser emitidos por derrames de combustible o aceites utilizados en el movimiento de la maquinaria utilizada en el Puerto de La Guaira, se destaca que esta muestra fue obtenida en un día donde se observó descarga de chatarra de un barco. En cambio, la muestra F3 y F4 contienen mayor concentración de HAP de 4 anillos que de 2-3 anillos o en partes iguales, lo cual es un indicativo de combustión incompleta, siendo esto compatible con las actividades observadas el día de la toma de esta muestra, las cuales son movimiento de transporte marítimo y el movimiento de contenedores en la zona portuaria. Además, se tiene que la muestra F1, F9 y F17 si poseen HAP de 5-6 anillos aromáticos, los cuales pueden ser emitidos por la combustión incompleta, solo que dos de estas muestras se obtuvieron en días en que no se observó actividad en la zona portuaria, pero, por las correlaciones obtenidas en este estudio han sido relacionadas a combustión de residuos sólidos desde el continente, lo cual justifica la presencia de HAP de alto peso molecular al alcanzar mayores temperaturas que en los sistemas de combustión vehicular. Mientras que la muestra F17 fue captada en un día de carga de contenedores en barcos, por lo que la maquinaria utilizada para ello, tuvo que haber generado un proceso de combustión incompleta que emitió estos compuestos de alto peso molecular.

## **5.6 Implicaciones ambientales**

El aire del Puerto de La Guaira se clasifica como moderadamente contaminado por PTS según lo establecido en el Decreto 638. Estas PTS provienen principalmente de las actividades realizadas en el puerto como el movimiento de transporte marítimo, la carga y descarga de barcos, movimiento de contenedores y tránsito de vehículos pesados. Las PTS pueden ingresar al sistema respiratorio de los seres vivos y generar problemas de salud en ellos. Asociado a estas PTS se pueden encontrar los HAP, los cuales pueden provenir de combustión incompleta de diversos combustibles fósiles, así como el diésel y al combustible pesado que se usa en barcos y maquinarias. Los HAP son considerados persistentes y bioacumulables, tomando en cuenta que algunos de ellos pueden ser cancerígenos, por lo que su presencia en el aire representa un alto

riesgo para la salud de los seres vivos. Además, la zona portuaria cuenta con una alta cantidad de trabajadores que se ven expuestos a estos contaminantes, así como a los residentes que viven en las áreas cercanas al puerto.

Por lo que se considera que, inicialmente, debería haber un ajuste en los límites de HAP en el aire que pueda ir acercándose a los límites internacionales. Adicionalmente, se tendría que realizar una nueva normativa sobre emisión de PTS al aire que incluya las fracciones de menor tamaño como lo son las  $PM_{10}$  y las  $PM_{2,5}$ . Realizando a su vez estas investigaciones en estas fracciones se podría conocer en que fracción se encuentran los HAP con la finalidad de determinar a qué parte del organismo pueden ingresar y así conocer en mayor profundidad su peligrosidad a la salud humana. Ahora bien, se conoce que el aire del Puerto de La Guaira se encuentra contaminado por PTS y por la fracción de aromáticos, lo que lleva a plantear diferentes medidas con tal de disminuir y controlar las emisiones de estos contaminantes. Entre las medidas que se pueden sugerir para disminuir la contaminación del aire se considera controlar la quema de residuos en la zona, el cambio a energía eléctrica por parte de las maquinarias utilizadas para la descarga, carga y movilización de contenedores en tierra firme y el mantenimiento regular de los vehículos empleados para mejorar el proceso de combustión de sus motores.

## 6. CONCLUSIONES

- La calidad del aire del Puerto de La Guaira está clasificada según el Decreto 638 como un aire moderadamente contaminado según la concentración de PTS (su mediana es  $76 \mu\text{g m}^{-3}$ ).
- Los valores de concentración de hidrocarburos aromáticos (su mediana es  $5,9 \mu\text{g m}^{-3}$ ) no sobrepasan el valor límite establecido por el Decreto nacional 638, pero sí en lo establecido en la legislación italiana.
- El movimiento del transporte marítimo y de contenedores en el Puerto de La Guaira es el factor que más influye en el aumento o disminución de la concentración de PTS.
- Las correlaciones entre las PTS y los HTP permite inferir que la quema de residuos es una fuente en común entre estos parámetros y que la mayor concentración de HTP generada por la actividad del Puerto de La Guaira es de hidrocarburos aromáticos.
- El movimiento de contenedores es la actividad que más aporta hidrocarburos saturados (mediana de  $1,0 \mu\text{g m}^{-3}$ ) al aire del Puerto de La Guaira.
- Las actividades de descarga de chatarra, movimiento de transporte marítimo y quema de residuos son las que más aportan hidrocarburos aromáticos (su mediana es de  $5,9 \mu\text{g m}^{-3}$ ) al aire del Puerto de La Guaira.
- Los hidrocarburos polares (mediana de  $2,6 \mu\text{g m}^{-3}$ ) se encuentran de forma elevada en el aire del Puerto de La Guaira independientemente de las actividades.
- La fuente de hidrocarburos de saturados, aromáticos y polares proviene tanto de fuentes petrogénicas como derrames de combustibles y fuentes pirolíticas asociadas a la quema de combustible, el cual es utilizado para el movimiento del transporte marítimo y terrestre, así como de las maquinarias utilizadas en el puerto para la movilización de los contenedores.
- Los HAP principalmente presentes en las 6 muestras analizadas son el naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(k)fluoranteno benzo(a)pireno y el benzo(ghi)perileno.
- Utilizando las relaciones entre los HAP identificados mediante cromatografía de gases se conoce que las fuentes son tanto petrogénicas como pirolíticas, lo cual se debe

al uso de combustibles fósiles y aceites utilizados en las actividades diarias en el Puerto de La Guaira, al movimiento vehicular en la zona externa del puerto y la quema de residuos en zonas cercanas.

## 7. RECOMENDACIONES

- Realizar un muestreo de tiempo prolongado que involucre la época de sequía y lluvia para poder generar una base de datos de las concentraciones de PTS y HAP más amplia según las actividades realizadas en el puerto, tomando en cuenta las variables meteorológicas como las corrientes de viento.
- Cuantificar los HAP presentes en las muestras de PTS del aire del Puerto de La Guaira para conocer su concentración con la finalidad de conocer las fuentes de estos contaminantes.
- Para conocer a que fracción de las partículas pertenecen los HAP se recomienda realizar el muestreo usando un muestreador de gran volumen para partículas  $PM_{10}$  y  $PM_{2,5}$ .
- Se recomienda promover la revisión del decreto 638 para que establezcan nuevos límites de PTS y de fracciones de menor tamaño como  $PM_{10}$  y  $PM_{2,5}$ , así como normas que regulen la emisión de los HAP al aire con referencia en normativas internacionales.

## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aránguez, E., Ordóñez, J. M., Serrano, J., Aragonés, N., Fernández-Patier, R., Gandarillas, A., y Galán, I. (1999). Contaminantes atmosféricos y su vigilancia. *Revista española de salud pública*, 73, 123-132.
- Ballester, F. (2005). Contaminación atmosférica, cambio climático y salud. *Revista Española de salud pública*, 79, 159-175.
- Bolipuestos. (2023, 7 agosto). *Infografía La Guaira Bolipuestos S.A.* Bolipuestos S.A. [https://www.bolipuestos.gob.ve/?page\\_id=4017](https://www.bolipuestos.gob.ve/?page_id=4017).
- Brewer, R., Nagashima, J., Kelley, M., Heskett, M., & Rigby, M. (2013). Risk-Based Evaluation of Total Petroleum Hydrocarbons in Vapor Intrusion Studies. *International Journal Of Environmental Research And Public Health*, 10(6), 2441-2467. <https://doi.org/10.3390/ijerph10062441>.
- Bucheli, T., Blum, F., Desaulles, A. and Gustafsson, O., (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere* 56.1061-1076 p.
- Budhiraja, R. (2004). *Separation chemistry*. New Age International Limited Publishers.
- Camilloni, I. y Vera, C. (2012). *La atmósfera*. Explora Las ciencias en el mundo contemporáneo.
- Caracas / Maiquetia Aerop. Intl. Simon Bolivar | Historial Meteorológico | Meteostat. (2024, 30 abril). [https://meteostat.net/es/station/80415?t=2024-04-30/2024-06-26#google\\_vignette](https://meteostat.net/es/station/80415?t=2024-04-30/2024-06-26#google_vignette).
- Caselli, M. (2000). *La contaminación atmosférica*. Siglo XXI.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). (2010). *Canadian soil quality guidelines for potentially carcinogenic and other PAHs*.
- Chaffee, M., Hoffman, J, Tidball, R., y Van Gosen, B. (1997). Discriminating between natural and anthropogenic anomalies in the surficial environment in Yellowstone National Park, Idaho, Montana, and Wyoming. In *4th International symposium on*

- environmental geochemistry, proceedings: US Geological Survey Open-File Report* (pp. 97-496).
- Chaffee, M., y Carlson, R. (1998). Environmental geochemistry in Yellowstone National Park: Distinguishing natural and anthropogenic anomalies. *Yellowstone Science*, 6(2), 29.
- Choong, C., Wong, K., Yoon, S., Rahman, N., Yoon, Y., Choi, E., y Jang, M. (2024). New strategy to optimize in-situ Fenton oxidation for TPH contaminated soil remediation via artificial neural network approach. *Chemosphere*, 363, 142757. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142757>.
- Cincinelli, A., Mandorlo, S., Dickhut, R. M., y Lepri, L. (2003). Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an industrialised area of Prato (Italy). *Atmospheric Environment*, 37(22), 3125-3133. [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(03\)00298-x](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(03)00298-x).
- Corral-García, L., Molina, M., Bautista, L., Simarro, R., Espinosa, C., Gorines-Cordero, G., y González-Benítez, N. (2024). Bacterial Diversity in Old Hydrocarbon Polluted Sediments of Ecuadorian Amazon River Basins. *Toxics*, 12(2), 119. <https://doi.org/10.3390/toxics12020119>.
- Datos climáticos y meteorológicos históricos simulados para La Guaira.* (s. f.). Meteoblue. [https://www.meteoblue.com/es/tiempo/historyclimate/climatemodell/d/la-guaira\\_venezuela\\_3637721](https://www.meteoblue.com/es/tiempo/historyclimate/climatemodell/d/la-guaira_venezuela_3637721).
- Decreto 638. (1995). *Normas sobre calidad del aire y control de la contaminación atmosférica*. Caracas, Venezuela.
- Decreto Legislativo, n.155 (2010). Aplicación de la Directiva 2008/50/CE sobre la calidad del aire ambiente y un aire más limpio en Europa. Italia.
- Díaz, O. (2007). *Estudio Comparativo de la Composición Química y Evaluación de la Actividad Autooxidante del Aceite Esencial Aloysa triphylla (L'Her) Britton, Cultivada en Tres Regiones de Colombia*. Trabajo Especial de Grado de Químico. Bucaramanga, Colombia.

- Domínguez, H. (2004) *Nuestra Atmósfera: Cómo comprender Los Cambios climáticos*. Lectorum.
- Environmental Protection Agency - EPA. (1999). “*Selección, preparación y extracción de material filtrado*”. Método IO-3.1: Métodos de análisis para la determinación de la concentración de especies químicas en partículas suspendidas colectadas en filtros. 30 p.
- EPA-US. Environmental Protection Agency, U.S., (1996). *Method 3540C: Soxhlet Extraction, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (pdf)*.
- EPA-US. Environmental Protection Agency, U.S., (1996). *Method 3630C: Silica Gel Cleanup, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (pdf)*.
- EPA. (1993). *Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Cincinnati, OH. Final Draft: Environmental Criteria and Assessment Office. ECAO-CIN-842.
- Escobar, J. (2018). *Determinación del contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en carbones venezolanos de distinto rango y origen* [Trabajo especial de grado]. Universidad Central de Venezuela.
- Forsgren, A. J. (2018). *Wastewater treatment: Occurrence and Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*. CRC Press.
- García, M. (2005). *Los Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos asociados a Combustibles Fósiles. Caracterización, Análisis y Remediación*. [Tesis de Pregrado]. Universidad Politécnica de Madrid.
- Ghanavati, N., Nazarpour, A., y Watts, M. (2019). Status, source, ecological and health risk assessment of toxic metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust of Abadan, Iran. *Catena*, 177, 246-259. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.02.022>.

- Gregorauskiene, V., Kadunas, V. (1997). Experience and goals of geochemical mapping for environmental protection in Lithuania. *J. Geochem. Explor.* 60, 67-76.
- Guerrero, E. (2017). *Estudio de la concentración de mercurio (Hg) asociado a las partículas totales suspendidas (PTS), en la atmósfera del Aeropuerto Metropolitano de Caracas en Ocumare del Tuy y la zona industrial de Charallave, sector Pitahaya, estado Miranda.* [Tesis de grado] Universidad Central de Venezuela] Caracas.
- Hergueta, V. (2013). *Identificación y cuantificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de aire de ambientes de trabajo por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.* [Trabajo especial de grado]. Universidad Central de Venezuela.
- Hu, J., Liu, C., Zhang, G., y Zhang, Y. (2012). Seasonal variation and source apportionment of PAHs in TSP in the atmosphere of Guiyang, Southwest China. *Atmospheric Research*, 118, 271-279. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.07.015>
- Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH). (s.f.). Climograma. Recuperado de: <http://www.inameh.gob.ve/web/climogra.php>
- Kirchsteiger, B., Kubik, F., Sturmlechner, R., Stressler, H., Schwabl, M., Kistler, M., y Kasper-Giebl, A. (2021). Real-life emissions from residential wood combustion in Austria: From TSP emissions to PAH emission profiles, diagnostic ratios and toxic risk assessment. *Atmospheric Pollution Research*, 12(8), 101127. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101127>.
- Kuppusamy, S., Maddela, N., Megharaj, M., y Venkateswarlu, K. (2019). *Total Petroleum Hydrocarbons: Environmental Fate, Toxicity, and Remediation.* Springer.
- La Rosa, C., Andressen, R., Contreras, A., y Fernández, R. (2013). Concentraciones de Partículas Totales en Suspensión (PTS) y su caracterización química, durante el primer período lluvioso del año 2004, en la atmósfera de la ciudad de Mérida, Venezuela. *Terra Nueva Etapa*, 29(45), 55-81.

- Lai, I., Lee, C., Zeng, K., Huang, H., (2011). Seasonal variation of atmospheric PAHs along the Kaohsiung coast. *Journal of Environmental Management*.
- Legarreta, A., Corral, A. Y., Delgado, M., Torres, J. y Juan, F. (2015). Material particulado y metales pesados en aire en ciudades mexicanas. *Culcyt/Medioambiente*, 12 (56) 234-245.
- Martínez, E. y Díaz Y. (2004). *Contaminación Atmosférica (Colección Ciencia y Técnica 45)*. Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha.
- Masih, J., Singhvi, R., Kumar, K., Jain, V., y Taneja, A. (2012). Seasonal Variation and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Indoor and Outdoor Air in a Semi Arid Tract of Northern India. *Aerosol And Air Quality Research*, 12(4), 515-525. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2011.11.0192>
- MINAM. (2018). *Guía para la elaboración de la línea base en el marco del sistema nacional de evaluación del impacto ambiental*. San Isidro, Lima, Perú.
- Mohrig, J., Hammond, C., y Schatz, P. (2010). *Techniques in Organic Chemistry*. W. H. Freeman and Company.
- NORMA Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2021. (2021). *Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto a las partículas suspendidas PM10 y PM2,5. Valores normados para la concentración de partículas suspendidas PM10 y PM2,5 en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población*. México.
- Norma Venezolana COVENIN 2060:1996. (1996). [Documento en línea]. Disponible en: [http://fastmed.com.ve/wp-content/uploads/2014/07/2060-1996\\_Determinacion\\_de\\_las\\_particulas\\_totales\\_en\\_la\\_atmosfera.pdf](http://fastmed.com.ve/wp-content/uploads/2014/07/2060-1996_Determinacion_de_las_particulas_totales_en_la_atmosfera.pdf)
- Norma Venezolana COVENIN 2253:2001. (2001). [Documento en línea]. [https://www.medicinalaboraldevenezuela.com.ve/archivo/covenin/aire-ventilacion/2253-2001\\_Concentraciones\\_ambientales\\_de\\_sustancias\\_quimicas.pdf](https://www.medicinalaboraldevenezuela.com.ve/archivo/covenin/aire-ventilacion/2253-2001_Concentraciones_ambientales_de_sustancias_quimicas.pdf)

- Norma Venezolana COVENIN 2465-87 (1987). *Partículas suspendidas en la atmósfera. Determinación de plomo por espectrofotometría de absorción atómica. Método de referencia*. Venezuela.
- Organización Mundial de la Salud. (2021). *Directrices mundiales de la OMS sobre la calidad del aire materia particulada (MP2,5 y MP10), ozono, dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre y monóxido de carbono* [PDF]. <https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/346062/9789240035461-spa.pdf>
- Orozco C, Pérez A, González M, Rodríguez F, Alfayate J., (2004). *Contaminación Ambiental (Una visión desde la Química)*. Thomson Editores.
- Ortega, I. (2009). *Espectroscopia FTIR de absorción solar y lunar para la determinación en columna de CO en la capa de mezcla de la Ciudad de México*. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Piña, A. (2011). *¿Cómo son las partículas atmosféricas antropogénicas y cuál es su relación con los distintos tipos de fuentes contaminantes?* Universidad Autónoma de San Luís Potosí. México.
- Proyecto GFE-UNDP-IMO GloMEEP e IAPH, 2018: Herramientas para las emisiones portuarias, Guía N.º 1, Evaluación de las emisiones portuarias.
- Rodríguez, D., Aranda, N., Loaiza, L., Alvarado, J., (2016). Monitoreo de partículas totales suspendidas en el aire en el Puerto de La Guaira, Vargas, Venezuela. *Ingenium*, vol. 17, n. °34, pp. 90-112.
- Salazar, W. (2016). *Evolución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) durante la combustión simulada del carbón de la formación Cerro Pelado, Edo. Falcón*. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela
- Salminen, R., Gregorauskiene, V. (2000). Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology, *Appl. Geochem.* 15 647–653, [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00077-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00077-3).

- Salminen, R., Tarvainen, T., 1997. The problem of defining geochemical baselines: a case study of selected elements and geological materials in Finland. *J. Geochem. Explor.* 60, 91-98.
- Schwarzenbach, R., Gschwend, P. y Imboden, D. (1993). *Environmental organic chemistry*. John Wiley and Sons, Inc.
- Sosa, B., Porta, A., Colman, J., Banda, R. y Massolo, L. (2017). Human health risk due to variations in PM10-PM2.5 and associated PAHs levels. *Atmospheric Environment*, 1-22.
- ToxFAQs<sup>TM</sup>: Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)[Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)] | ToxFAQ | ATSDR. (s. f.). [https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts69.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts69.html)
- ToxFAQs<sup>TM</sup>: Hidrocarburos totales de petróleo (Total Petroleum Hydrocarbons) | ToxFAQ | ATSDR. (s. f.). [https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts123.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts123.html)
- Vázquez, M. (2011). *Estudio de las diferentes estrategias de muestreo para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos, en ambientes de trabajo de cocinas comerciales (calidad de aire interior)* [Trabajo especial de grado]. Universidad Central de Venezuela.
- Venegas, L. E., y Mazzeo, N. A. (2012). La velocidad del viento y la dispersión de contaminantes en la atmósfera. En *II Congreso Latinoamericano de Ingeniería de Vientos (CLIV)*(La Plata, 5, 6 y 7 de diciembre de 2012).
- Vives, I., Grimalt, J. y Guitart, R. (2001). Los hidrocarburos aromáticos policíclicos. *Apuntes de ciencia y tecnología*, 3: 45-51 p.
- Vogel, A. (1989). *Vogel's textbook of practical organic chemistry*. Longman Scientific and Technical. Estados Unidos.
- Zhang, J., Peng, W., Lin, M., Liu, C., Chen, S., Wang, X., & Gui, H. (2023). Environmental geochemical baseline determination and pollution assessment of heavy metals in farmland soil of typical coal-based cities: A case study of Suzhou City in Anhui

Province,  
e14841. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14841>

China. *Heliyon*, 9(4),

Zhang, Y., Tao, S. (2009). Global atmospheric emission inventory of PAHs for 2004. *Atmospheric Environment*.

Zhao, J., Zhang, Y., Wang, T., Sun, L., Yang, Z., Lin, Y., Chen, Y., y Mao, H. (2019). Characterization of PM<sub>2.5</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-and oxy-PAHs) emissions from two ship engines under different operating conditions. *Chemosphere*, 225, 43. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.022>

Zhong, Y., Zhu, L., (2013). Distribution, input pathway and soil-air exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons in Banshan Industry Park, China. *Sci Total Environ*.

## 9. APÉNDICE

Apéndice 1 Tratamiento estadístico de las muestras.

Filtros	HTP ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de varianza
F4	9,20			
F4 R2	8,97	9,1	0,16	1,79

Apéndice 2 Datos de muestreo de PTS en el Puerto de La Guaira.

Código del filtro	Inicio de la toma de muestra	Finalización de la toma de muestra	IC Promedio	Qest	Peso del filtro		Lectura del contador		Volumen muestreado
	Fecha	Fecha	Pie3/min	m3/min	Inicial	Final	Inicial	Final	
F1	30/04/2024	01/05/2024	44	1,097	2,7568	2,8161	3683,19	3707,46	1597
F2	03/05/2024	04/05/2024	39	0,915	4,4855	4,5868	3707,46	3731,73	1332
F3	06/05/2024	07/05/2024	42	1,009	4,4581	4,6901	3731,73	3755,83	1459
F4	09/05/2024	10/05/2024	42	1,025	4,5162	4,6761	3755,83	3780,45	1514
F5	12/05/2024	13/05/2024	42	1,012	4,4940	4,6490	3780,45	3804,75	1476
F6	15/05/2024	16/05/2024	40	0,932	2,9068	3,0125	3804,75	3829,45	1382
F7	18/05/2024	19/05/2024	44	1,087	2,7755	2,9695	3829,45	3854,25	1618
F8	21/05/2024	22/05/2024	42	1,015	2,7471	2,8769	3854,25	3878,85	1499
F9	24/05/2024	25/05/2024	42	1,022	2,7992	2,8776	3878,85	3903,58	1516
F10	27/05/2024	28/05/2024	44	1,090	2,7989	2,9182	3903,58	3928,40	1624
F11	30/05/2024	31/05/2024	41	0,986	2,7967	2,8508	3928,40	3953,11	1462
F12	02/06/2024	03/06/2024	40	0,934	2,7967	2,8888	3953,11	3978,04	1397
F13	05/06/2024	06/06/2024	46	1,168	2,8056	2,8614	3978,04	4002,62	1723
F14	08/06/2024	09/06/2024	42	1,022	2,7885	2,9153	4002,62	4027,65	1535
F15	11/06/2024	12/06/2024	42	1,012	2,8005	2,8806	4027,65	4052,41	1504
F16	14/06/2024	15/06/2024	44	1,090	2,7877	2,9819	4052,41	4077,21	1622
F17	17/06/2024	18/06/2024	44	1,090	2,7910	2,9130	4077,21	4101,74	1605
F18	20/06/2024	21/06/2024	44	1,090	2,7920	2,9030	4101,74	4126,80	1639
F19	23/06/2024	24/06/2024	44	1,090	2,7872	2,8561	4126,80	4151,03	1585
F20	26/06/2024	27/06/2024	42	1,015	2,7942	2,9076	4151,03	4175,45	1488

Apéndice 3 datos de masas de filtro y de las fracciones orgánicas de cada filtro.

Código de filtro	Fecha de inicio	Peso del filtro (g)		Masa de HTP (mg) ± 0,1	Masa saturados (mg)	Masa aromáticos (mg)	Masa polares (mg)
		Inicial ± 0,0001	Final ± 0,0001				
F1	30/4/24	2,7568	2,8161	5,8	0,5	4,5	0,7
F2	3/5/24	4,4855	4,5868	3,7	0,1	2,6	1,0
F3	6/5/25	4,4581	4,6901	5,9	0,4	4,3	1,2
F4	9/5/24	4,5162	4,6761	3,5	0,6	1,9	0,9
F5	12/5/24	4,4940	4,6490	2,8	0,7	0,6	1,3
F6	15/5/25	2,9068	3,0125	4,6	0,9	2,4	1,3
F7	18/5/24	2,7755	2,9695	7,0	0,5	5,4	1,1
F8	21/5/24	2,7471	2,8769	4,5	0,7	2,9	0,9
F9	24/5/24	2,7992	2,8776	3,5	0,8	1,7	1,0
F10	27/5/24	2,7989	2,9182	2,9	0,3	2,0	0,5
F11	30/5/24	2,7967	2,8508	2,9	0,4	1,4	1,0
F12	2/6/24	2,7967	2,8888	3,8	0,6	2,3	0,9
F13	5/6/24	2,8056	2,8614	2,9	0,3	1,5	1,2
F14	8/6/24	2,7885	2,9153	4,0	0,4	2,9	0,7
F15	11/6/24	2,8005	2,8806	4,5	0,3	3,1	1,1
F16	14/6/24	2,7877	2,9819	3,6	0,3	2,2	1,1
F17	17/6/24	2,7910	2,9130	2,8	0,3	1,5	0,9
F18	20/6/24	2,7920	2,9030	3,3	0,4	1,7	1,2
F19	23/6/24	2,7872	2,8561	4,1	0,3	2,9	0,9
F20	26/6/24	2,7942	2,9076	2,5	0,2	1,3	1,0

Apéndice 4 Hoja de calibración de muestreador de gran volumen.



**INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA(UCV)**  
**Calibración del muestreador de alto volumen**

**Información del sitio**

<b>Ubicación:</b>	Puerto de la Guaira	<b>Sitio ID:</b>		<b>Fecha:</b>	30-Apr-24
<b>Muestreador:</b>		<b>Serial No:</b>		<b>Técnico:</b>	Alejandra - José

### Condiciones del sitio

Presión barométrica (in Hg):	29,92	Presión corregida (mm Hg):	760,0
Temperatura (deg C):	29,0	Temperatura (deg K):	302,2
Presión promedio. (in Hg):	29,92	Presión promedio corregida (mm Hg):	760,0
Temperatura promedio (Deg C):	29,0	Temperatura promedio (Deg K):	302,2

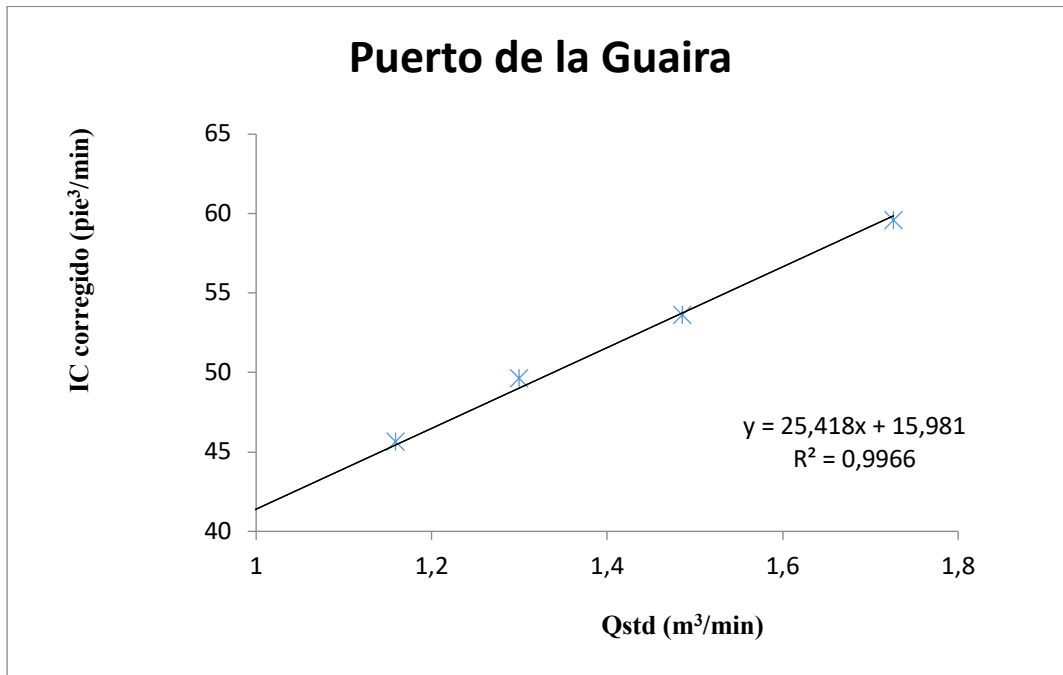
### Calibration Orifice

Marca:	Andersen Instruments	Qstd pendiente:	1,53370
Modelo:	G28A	Qstd	-0,05769
Serial#:	1115	Intercepto:	16-feb-99
		Fecha de la calibración:	16-feb-99

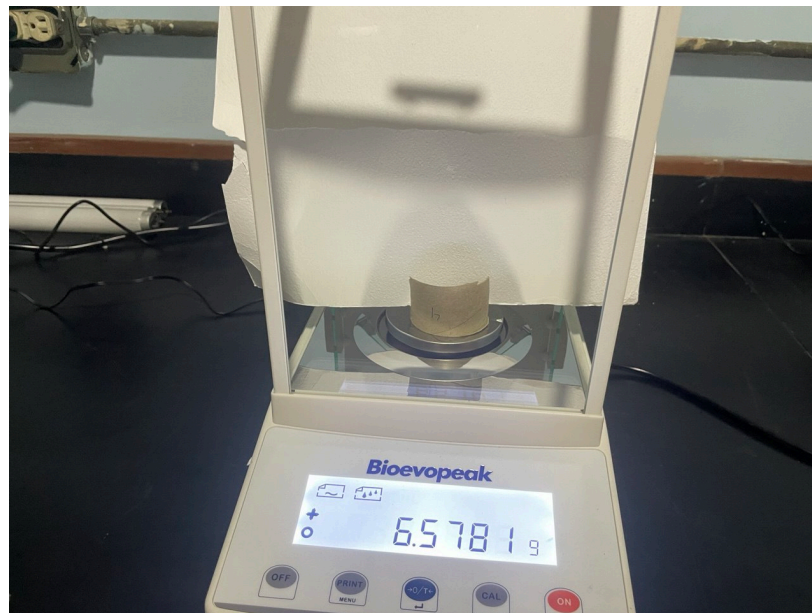
### calibración

Nro de mediciones	H2O (Pulgadas)	Qstd (m3/min)	I (pie <sup>3</sup> /min) (carta circular)	IC (pie <sup>3</sup> /min) (corregido)	Regresión Linear
1	6,80	1,726	60,0	59,59	<p>pendiente: 25,4180</p> <p>Intercepto: 15,9813</p> <p>Coef.Corr. : 0,9983</p> <p># of Observaciones: 5</p>
2	5,00	1,486	54,0	53,63	
3	3,80	1,300	50,0	49,66	
4	3,00	1,159	46,0	45,68	
5	2,00	0,953	40,0	39,72	

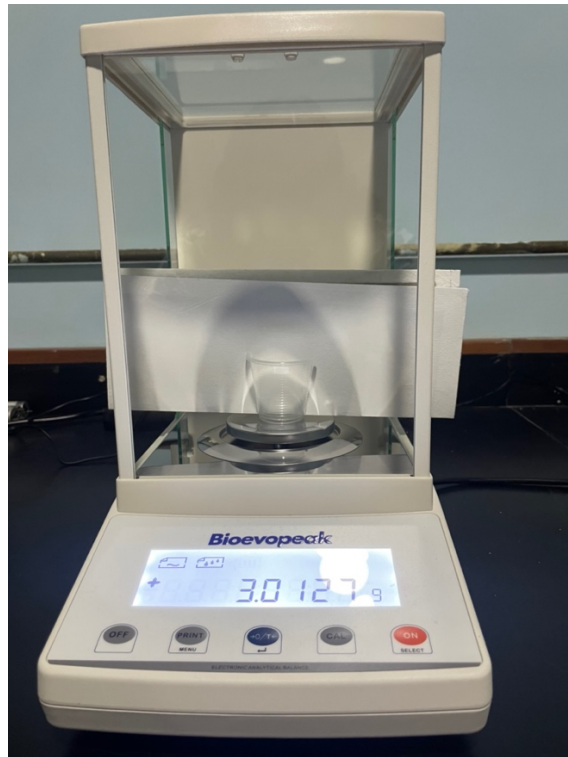
Apéndice 5 Curva de calibración de muestreador de gran volumen.



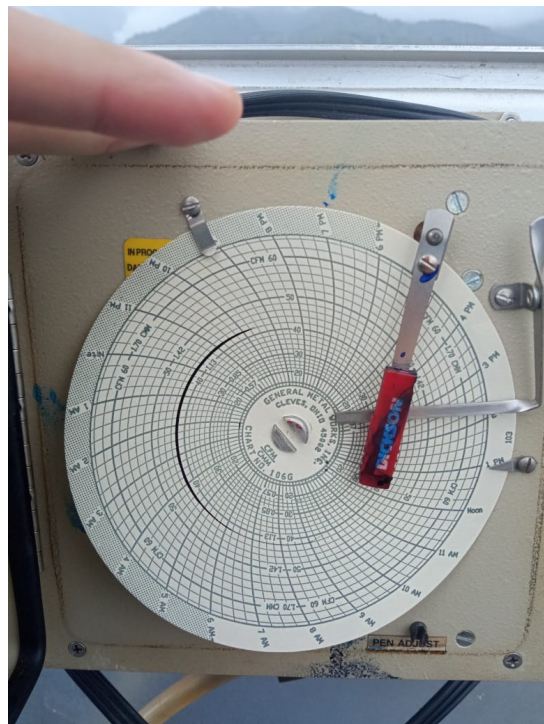
Apéndice 5 Pesaje de filtros sin exponer.



Apéndice 6 Pesaje de filtros expuestos.



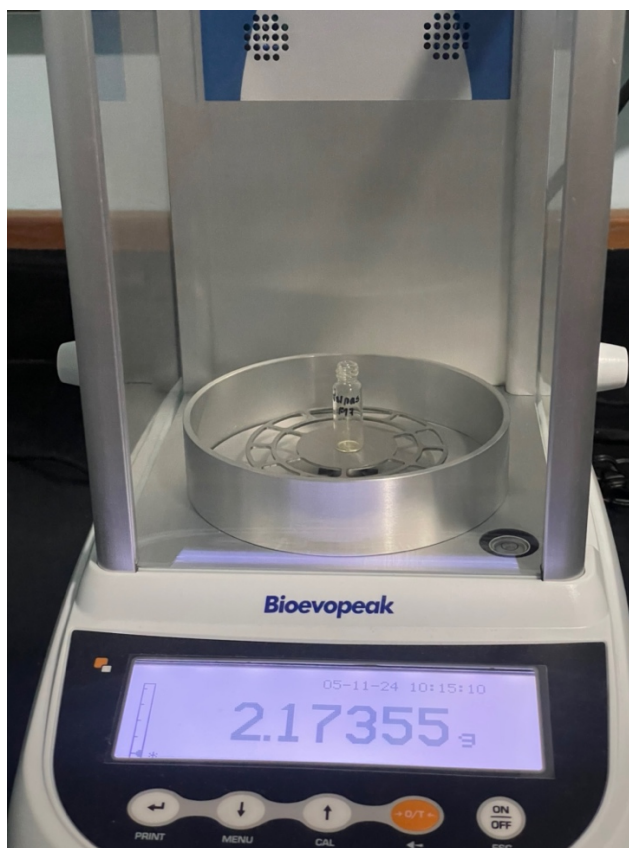
Apéndice 7 Carta circular usada para medir el flujo.



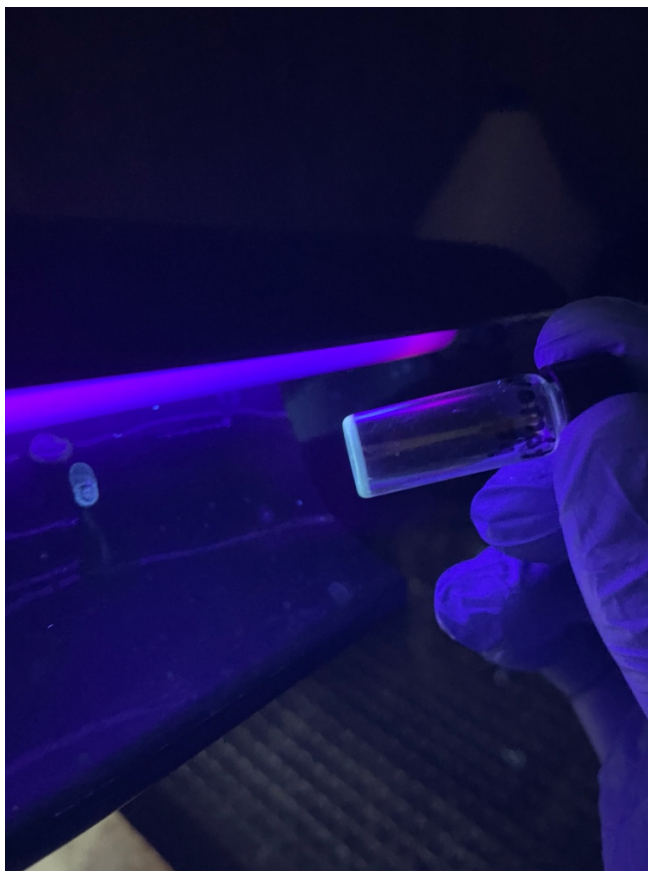
Apéndice 8 Sistema de extracción Randall para extraer la fase orgánica.



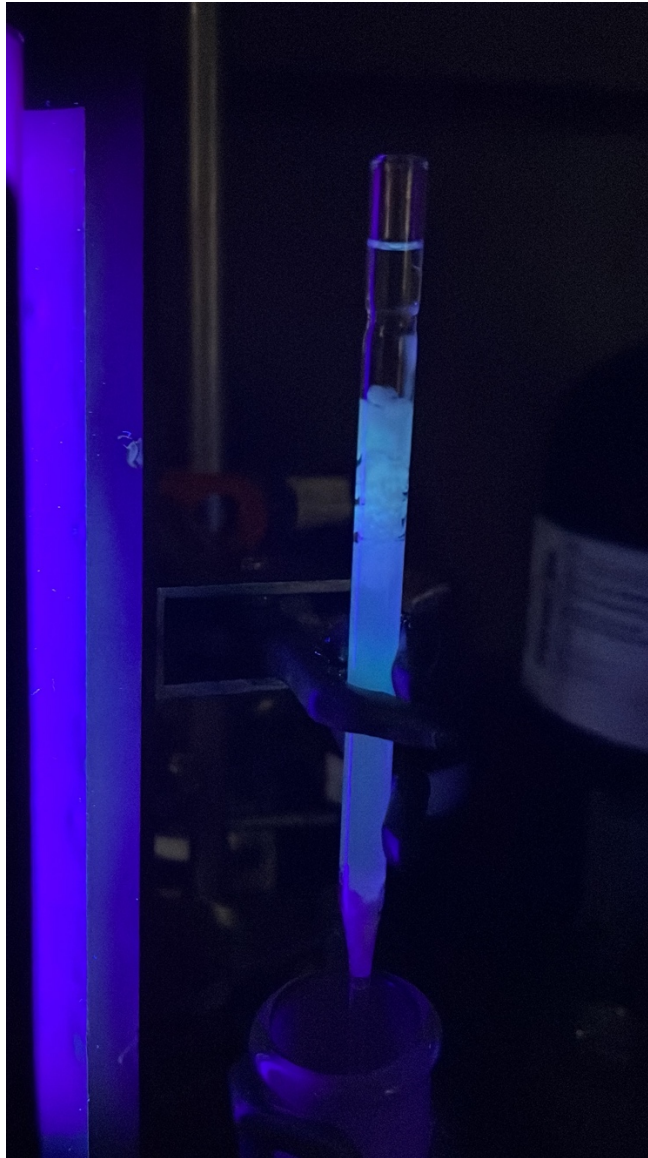
Apéndice 9 Pesaje de vial con fracción orgánica en balanza de 5 cifras.



*Apéndice 10 Vial con fracción aromática en luz UV.*



*Apéndice 11 Micro columna de separación de fracciones orgánicas en luz UV.*



*Apéndice 12 Modelo de cálculo de PTS.*

$$V_{cm} = 43,89 * 1456(ec. 1)$$

$$V_{cm} = 1788 m^3(ec. 1)$$

$$Q_{cm} = 44,2 * \sqrt{\left(\frac{302,2}{298}\right) * \left(\frac{760}{760}\right)} \text{ (ec. 2)}$$

$$Q_{cm} = 43,89 \text{ pie}^3/\text{min} \text{ (ec. 2)}$$

$$V_{est} = 1,225 * 1456 \text{ (ec. 3)}$$

$$V_{est} = 1783,6 \text{ m}^3 \text{ (ec. 3)}$$

$$Q_{est} = 43,89 * \left(\left(\frac{298}{302,2}\right) * \left(\frac{760}{760}\right)\right) \text{ (ec. 4)}$$

$$Q_{est} = 1,225 \text{ m}^3/\text{min} \text{ (ec. 4)}$$

$$PTS = \frac{(2,8162 - 2,7569)}{1596} * 10^{-6} \text{ (ec. 5)}$$

$$PTS = 37,16 \mu\text{g} * \text{m}^{-3} \text{ (ec. 5)}$$

*Apéndice 6 Modelo de cálculo del analito.*

$$F = \frac{72}{16} \text{ (ec. 6)}$$

$$F = 4,5 \text{ (ec. 6)}$$

$$Fx = \frac{1,72}{1} \text{ (ec. 8)}$$

$$Fx = 1,72 \text{ (ec. 8)}$$

$$CxM = \frac{(5,77 * 4,5 * 1) - 1,72}{1596} * 1000 \text{ (ec. 9)}$$

$$CxM = 15,179 \mu\text{g m}^{-3} \text{ (ec. 9)}$$