

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
LICENCIATURA EN GEOQUÍMICA



HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO EN MUESTRAS DE AGUA
Y SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE FONDO DE LAS LAGUNAS DE
TACARIGUA Y LA REINA, ESTADO MIRANDA, VENEZUELA

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la **Br. Andrea Dahiana Ferrer
Urdaneta** como requisito para
optar al título de Licenciada en
Geoquímica.

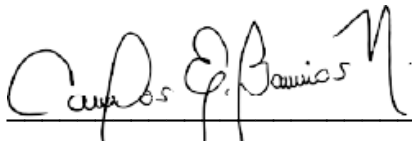
Caracas, mayo de 2024

Acta

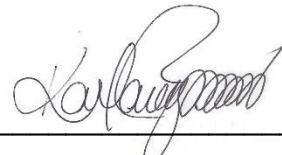
Los abajo firmantes, asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO EN MUESTRAS DE AGUA Y SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE FONDO DE LAS LAGUNAS DE TACARIGUA Y LA REINA, ESTADO MIRANDA, VENEZUELA”**. Presentado por la **Br. Andrea Dahiana Ferrer Urdaneta**, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Geoquímica.



Katya Reategui
Tutor Académico



Carlos Barrios
Jurado



Karla Pérez
Jurado

Dedicatoria

A mis dos angelitos de la guarda, Carmen y Hernán,
que desde el cielo sé que celebran y se enorgullecen de mis triunfos.

A mis queridos padres, Fidel y Dahiana,
que me dieron la vida y me han apoyado
incondicionalmente en cada paso que he dado.

A mis hermanas, Sofía y Arantza,
que son mi regalo más grande y me siento
inmensamente orgullosa de ser su hermana.

A mis maravillosos abuelos Marla y Fidel,
por su inagotable cariño y dedicación a la familia.

A toda mi familia,
por sus palabras de aliento y apoyo incondicional.

Agradecimientos

Ante todo, quiero agradecer a Dios y a la Virgencita de la Milagrosa por guiarme y bendecirme siempre a lo largo de toda mi vida. Gracias por darme la fortaleza y sabiduría necesaria para culminar con éxito este logro tan importante.

A mis amados padres, por su amor incondicional, su apoyo constante y sus sacrificios para brindarme la mejor educación. Gracias por siempre creer en mí y alentarme a perseguir mis sueños.

A mis queridas hermanas, por su amor puro e incondicional. Gracias por llenar mi vida de alegría, espero siempre poder ser un modelo a seguir para ustedes.

A mis abuelos, por su sabiduría, consejos y oraciones. Gracias por ser un pilar fundamental en mi vida e inculcarme valores que me han guiado hasta aquí.

A mis tíos y primos, por su apoyo, risas y momentos compartidos. Gracias por cada consejo, anécdota y recuerdo que me han dado, ustedes me han enseñado que la familia es el mayor tesoro que se puede tener.

A Luana, por ser mi confidente y apoyo incondicional. Juntas hemos superado obstáculos, celebrado triunfos y soñado con un futuro lleno de posibilidades. Este logro es nuestro, pues lo hemos construido con esfuerzo y dedicación. Gracias infinitas por estar a mi lado en cada uno de nuestros sueños y por siempre creer en mí. También agradezco a tu familia, por abrirme las puertas de su hogar y tratarme como otro miembro más de la familia. Gracias por siempre ser tan especiales conmigo y mi familia.

A mis mejores amigas, Mariana, Estefany, Mariangela y Ronaireé, por ser parte fundamental de mi vida y convertirse en las hermanas que la vida me regaló. Gracias por cada momento vivido, cada consejo y palabra de aliento, ustedes son un tesoro invaluable en mi vida.

A mi querida tutora y profesora, Katya Reategui, por su apoyo incondicional a lo largo de toda mi formación académica. Gracias por su paciencia, consejos, dedicación y sabiduría, usted sin duda es un ejemplo a seguir y ha sido un pilar fundamental en mi crecimiento académico y personal. Nuevamente, gracias infinitas por todo.

A los profesores Carlos Barrios, Laura Torres, Chaveli Fernandes, Elisa Ochoa, Salvador Lo Mónaco, Liliana López, Santiago Marrero y Ronald Cuenca, por su infinita sabiduría, dedicación, conocimiento y experiencia. Gracias por ser parte importante de mi formación académica, por cada enseñanza e impulso que me inspira a dar lo mejor de mí.

A los amigos que hice desde el comienzo de la carrera, Valentina, Oriana, Maga, Yeifred, Angelo, Danels, Rosnely, Juan, Engel, Rhoynier, Santiago, Manuel, Gonzalo. Gracias por cada momento de alegría, risa y felicidad, siempre los recordaré.

A todos los compañeros de clases y profesores que me acompañaron a lo largo de este recorrido, muchas gracias por todo.

Finalmente, quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a mi adorada Universidad Central de Venezuela, por ser mi segundo hogar y mi refugio durante estos años de formación académica y personal. Tus aulas, pasillos y espacios comunes han sido testigos de mis logros y tropiezos, los cuales me han impulsado a superarme cada día. Gracias infinitas por brindarme una educación de excelencia, eres mi alma máter, mi hogar lejos de casa, y el lugar donde forjé los cimientos de mi futuro...

Resumen

En esta investigación, se determinó la presencia de Hidrocarburos Totales de Petróleo en muestras de agua y sedimentos de la Laguna de Tacarigua y la Laguna La Reina, estado Miranda. Con la finalidad de conocer el impacto que han sufrido estos humedales a través de los años a causa del incremento de las diversas actividades socioeconómicas y recreacionales en la zona. De modo que, se establecieron 5 puntos de muestreo en cada laguna, donde se tomaron las muestras de agua y sedimentos. Las cuales, posteriormente fueron llevadas al laboratorio donde se realizaron diversos ensayos. Entre ellos, análisis inmediatos (% humedad y % LOI), determinaciones de azufre total, iones SO_4^{2-} , extracciones de la fracción orgánica de muestras de agua (líquido-líquido) y de sedimentos (Randall), así como la purificación y separación de esta última en las diversas fracciones de Hidrocarburos Totales de Petróleo (saturados, aromáticos y polares) mediante una columna cromatográfica.

Obteniendo en las muestras de agua, concentraciones de HTP que varían entre 0,02 -1,70 mg/L en la Laguna de Tacarigua y 0,02 – 0,32 mg/L en la Laguna La Reina, donde 3 muestras de la Laguna de Tacarigua y 1 de la Laguna La Reina, exceden las concentraciones de 0,1 mg/L establecida por la Nova Scotia Environment (NSE) para combustibles y lubricantes en muestras de agua superficial. Por otra parte, la determinación por el método gravimétrico en las muestras de sedimentos, presentó inconvenientes a causa de la presencia de azufre en estas, el cual no fue posible retirar en ningún momento, evitando así, poder determinar de forma cuantitativa los mg/Kg de HTP y sus fracciones. Adicionalmente, se llevaron a cabo una serie de ensayos secundarios que ayudaron a determinar el contenido de azufre total, el cual varía entre $0,034 \pm 0,002$ – $4,80 \pm 0,04$ % en la Laguna de Tacarigua y entre $0,62 \pm 0,01$ – $3,18 \pm 0,07$ % en la Laguna la Reina. Así como, el % de iones SO_4^{2-} y el % de azufre elemental por diferencia.

Palabras Claves: Humedales, lagunas costeras, hidrocarburos totales de petróleo, azufre

Índice

	pp.
1. Introducción	1
1.1 Objetivo General	3
1.2 Objetivos Específicos	3
2. Revisión Bibliográfica	4
2.1 Sistemas Costeros	4
2.2 Humedales	5
2.2.1 Clasificación de Humedales	6
2.2.2 Humedales en Venezuela	8
2.3 Posibles Fuentes de Impacto Ambiental en Humedales Marino-Costeros de Venezuela	9
2.4 Contaminantes Orgánicos en Ambientes Costeros	13
2.4.1 Hidrocarburos Contaminantes	14
2.4.1.1 Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP)	16
2.4.1.2 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)	17
2.5 Normativa Ambiental, Límites Máximos Permitidos de Contaminantes Orgánicos en Agua y Sedimentos Dentro de Zonas Recreacionales	23
2.6 Zona de Estudio	26
2.6.1 Ubicación Geográfica	26
2.6.2 Descripción Geológica y Física	27
2.6.3 Clima	28
2.6.4 Biodiversidad	29
2.6.5 Actividades Socio-Económicas y de Impacto Ambiental	30
2.6.6 Información Química y Fisicoquímica de la Laguna de Tacarigua y la Laguna La Reina, Originada en Estudios Previos	32
2.7 Antecedentes	35
2.7.1 Nacionales	35
2.7.2 Internacionales	39

3. Marco Metodológico	43
3.1 Etapa de Campo	43
3.1.1 Muestreo de Agua	45
3.1.2 Muestreo de Sedimentos	45
3.2 Etapa de Laboratorio	45
3.2.1 Análisis Físicos en Muestras de Sedimentos	46
3.2.2 Análisis Inmediatos en Muestras de Sedimentos	46
3.2.2.1 Porcentaje de Humedad	47
3.2.2.2 Porcentaje de Pérdida por Ignición (LOI)	48
3.2.3 Determinación de Azufre Total en Muestras de Sedimentos	49
3.2.4 Determinación de iones Sulfato (SO ₄ 2-) en Muestras de Sedimentos	49
3.2.5 Extracción de la Fracción Orgánica de las Muestras de Sedimentos	51
3.2.6 Tratamiento de la Fracción Orgánica de las Muestras de Sedimentos con Cobre Metálico (Cu).....	54
3.2.7 Extracción de la Fracción Orgánica de las Muestras de Agua	55
3.2.8 Separación y Purificación de la Fracción Orgánica Obtenida de las Muestras de Agua y Sedimento	57
3.3 Etapa de Post - Laboratorio	58
4. Presentación y Discusión de Resultados.	59
4.1 Parámetros Fisicoquímicos	59
4.2 Análisis Físicos en Muestras de Sedimentos	63
4.2.1 Fracciones Granulométricas del Sedimento	63
4.3 Análisis Inmediatos en Muestras de Sedimentos	64
4.3.1 Porcentaje de Humedad	64
4.3.2 Porcentaje de Pérdida por Ignición (LOI)	65
4.4 Análisis de Azufre en las Muestras de Sedimentos	68
4.4.1 Azufre Total	68
4.4.2 Sulfatos y Azufre Elemental	71
4.5 Hidrocarburos Totales de Petróleo en muestras de sedimentos	74
4.5.1 Hidrocarburos Totales de Petróleo (sin tratamiento con Cu metálico)	74
4.5.2 Hidrocarburos Totales de Petróleo (posterior a tratamiento con	

Cu Metálico)	77
4.5.3 Fracciones de HTP (Saturados, Aromáticos y Polares)	79
4.6 Hidrocarburos Totales de Petróleo en muestras de agua	85
4.7 Importancia de un monitoreo ambiental regular en estos humedales	87
5. Conclusiones	88
6. Recomendaciones	90
7. Referencias Bibliográficas	91
8. Apéndice	101

Índice de Tablas

	pp.
Tabla 1. Ejemplos de Generadores de Cambio	10
Tabla 2. Nombres y propiedades fisicoquímicas de los 16 HAP considerados por la ATSDR y la US-EPA como contaminantes prioritarios	20
Tabla 3. Relaciones de HAP para determinar fuentes de contaminación	22
Tabla 4. Límites máximos permitidos para aguas marinas o de medios costeros destinados a la cría y explotación de moluscos consumidos en crudo y de aguas destinadas a balnearios, pesca deportiva, comercial, deportes acuáticos y de subsistencia	24
Tabla 5. Parámetros que deberá cumplir la mezcla suelo/desecho una vez esparcidos los desechos peligrosos	25
Tabla 6. Coordenadas Geográficas de los puntos de muestreo en ambas lagunas	43
Tabla 7. Parámetros Fisicoquímicos de diversos autores en la Laguna de Tacarigua	62
Tabla 8. Fracciones granulométricas de los sedimentos de ambas lagunas	63
Tabla 9. % de Humedad de los sedimentos de ambas lagunas	65
Tabla 10. % de Pérdida por Ignición (LOI) de los sedimentos de ambas lagunas	65
Tabla 11. % Azufre total en los sedimentos de ambas lagunas	68
Tabla 12. Comparación del % Azufre total en los sedimentos de la Laguna de Tacarigua.....	70
Tabla 13. % Sulfatos y % Azufre total en los sedimentos de ambas lagunas	73
Tabla 14. Hidrocarburos Totales de Petróleo + Azufre en Laguna de Tacarigua	75
Tabla 15. Hidrocarburos Totales de Petróleo + Azufre en muestras de sedimentos de la Laguna de Tacarigua	76
Tabla 16. Hidrocarburos Totales de Petróleo + Azufre en muestras de sedimentos de ambas lagunas posterior a tratamiento con Cu metálico	78
Tabla 17. Concentraciones de Fracciones de Hidrocarburos Totales de Petróleo	80
Tabla 18. Comparación de las Concentraciones de Fracciones de Hidrocarburos Totales de Petróleo en la Laguna de Tacarigua.....	84
Tabla 19. Hidrocarburos Totales de Petróleo en muestras de agua de ambas Lagunas	85

Índice de Figuras

	pp.
Figura 1. Importancia relativa de los servicios ecosistémicos de los diferentes humedales alrededor del mundo	7
Figura 2. Ejemplos de servicios ecosistémicos en Humedales Costeros	8
Figura 3. Humedales de Venezuela considerados en la lista del tratado de Ramsar como “Humedales de Importancia Mundial”	9
Figura 4. Diagrama conceptual de cómo los generadores de cambio directos e indirectos ocasionan la degradación y pérdida de humedales; que conlleva a la pérdida de los servicios ecosistémicos y a la disminución del bienestar humano	11
Figura 5. Clasificación de hidrocarburos según su estructura química	15
Figura 6. Disposición molecular de los anillos de los HAP	18
Figura 7. Clasificación de HAP	19
Figura 8. Algunas propiedades fisicoquímicas de los HAP con respecto al aumento de la masa molecular	19
Figura 9. Estructuras químicas de los 16 HAP considerados por la ATSDR y la US-EPA como contaminantes prioritarios	20
Figura 10. Ubicación geográfica de la zona de estudio: Laguna de Tacarigua y Laguna La Reina	26
Figura 11. Ubicación de la cuenca de Barlovento	27
Figura 12. Mapa geológico de la cuenca de Barlovento	27
Figura 13. Tensores ambientales que afectan la Laguna La Reina	31
Figura 14. Parámetros fisicoquímicos reportados en Díaz (2012) para diversos puntos de muestreo en la Laguna de Tacarigua	33
Figura 15. Parámetros fisicoquímicos reportados en Luque (2015) para diversos puntos de muestreo en la Laguna de Tacarigua	34
Figura 16. Concentraciones de HTP (extracto orgánico), hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos reportados en Luque (2015) para diversos puntos de muestreo en la Laguna de Tacarigua	34

Figura 17. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) que fueron detectados y reportados en Luque (2015) dentro de diversos puntos de muestreo en la Laguna de Tacarigua	35
Figura 18. Ubicación geográfica de los puntos de muestreo de agua y sedimentos superficiales de fondo de la Laguna de Tacarigua	44
Figura 19. Ubicación geográfica de los puntos de muestreo de agua y sedimentos superficiales de fondo de la Laguna La Reina	44
Figura 20. Metodología general para tratamiento de muestras de agua y sedimento	45
Figura 21. Tamiz de 120 mallas marca Laboratory Test Sieve	46
Figura 22. Estufa marca memmert, modelo U40	47
Figura 23. Mufla marca Termo Diseno Selm, modelo TDS – 335	48
Figura 24. LECO Modelo CS-200	49
Figura 25. Metodología para la determinación de iones Sulfato (SO_4^{2-}) en Muestras de Sedimentos	51
Figura 26. Soxhlet Automatizado - Modelo SER 148, marca VELP SCIENTIFICA	52
Figura 27. Representación ilustrada del método Randall	52
Figura 28. Metodología para la extracción de la fracción orgánica de muestras de sedimento	53
Figura 29. Metodología para tratamiento de la fracción orgánica con cobre metálico (Cu)	54
Figura 30. Presencia de 2 fases en el embudo de separación	56
Figura 31. Metodología para extracción de la fracción orgánica de muestras de agua	56
Figura 32. Metodología para separación y purificación de la fracción orgánica de muestras de agua y sedimentos	58
Figura 33. Parámetros fisicoquímicos en la Laguna de Tacarigua	60
Figura 34. Parámetros fisicoquímicos en la Laguna La Reina.....	60
Figura 35. Cristalización del azufre elemental	72
Figura 36. Extracción orgánica de muestras de sedimentos	75
Figura 37. Tratamiento con cobre metálico a las muestras de la Laguna de	

Tacarigua	77
Figura 38. Cobre metálico sin reaccionar en la columna cromatográfica	79
Figura 39. Fluorescencia de Hidrocarburos Aromáticos e Hidrocarburos Polares en muestras de ambas lagunas	81
Figura 40. Fluorescencia de Hidrocarburos Aromáticos en la muestra LT3-G de la Laguna de Tacarigua	82
Figura 41. Gráfico de correlación entre el % de compuestos polares obtenido y el % LOI determinado en ambas lagunas	83

1. Introducción

A lo largo de los años, el hombre se ha convertido en el principal causante de la contaminación a la naturaleza, lo cual ha comprometido cada día más, los distintos componentes del ambiente, como agua, aire y suelos, de nuestro planeta; afectando de diferentes formas a todos y cada uno de los seres vivos que coexisten en dichos entornos (Domínguez, 2015).

Asimismo, existen contaminantes que pueden ser sumamente tóxicos en un ecosistema, si exceden sus concentraciones naturales; entre los que destacan, los aceites y las grasas, metales pesados, pesticidas e hidrocarburos. Siendo este último, uno de los agentes contaminantes de mayor preocupación a nivel mundial, ya que son la principal fuente de energía de la sociedad actual y derivan del proceso de combustión del petróleo, gasolina, gas natural y/o carbón (Elordi, Orte, Colman y Porta, 2017).

Por su parte, el ATSDR (1999) señala que el término hidrocarburos totales de petróleo (HTP) es usado para agrupar un gran número de compuestos químicos, conformados principalmente por carbono e hidrógeno y que, además, pertenecen a una misma familia, conocida como hidrocarburos.

Los HTP, han sido divididos en diferentes grupos denominados fracciones de hidrocarburos de petróleo; esto conforme al comportamiento similar de ellos, dentro de los diversos ambientes (ATSDR, 1999). Una de esas fracciones es la de los hidrocarburos aromáticos, dentro de la cual destacan los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) como unos de los compuestos más tóxicos para la vida (Elordi *et al.*, 2017). Algunos de estos compuestos son considerados, potencialmente carcinogénicos, por instituciones como el Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) (ATSDR, 1996; Tous, Mayo, Rivero y Llamas, 2015).

Girones, Oliva, Negrin, Marcovecchio y Arias (2021), señalan que los humedales costeros son uno de los ecosistemas que mayormente se ven amenazados por la contaminación. Siendo afectados por diversos contaminantes orgánicos, entre ellos, los hidrocarburos de petróleo y sus derivados. Además, es común creer que los derrames de crudo a gran escala son la principal fuente de contaminación de estos compuestos,

pero no, el uso de lanchas como medio de transporte dentro de los humedales, hace que también existan fugas de aceites combustibles, disposición inadecuada de aceites de motor y descarga ilegal de lubricantes; lo cual representa un porcentaje significativo dentro de todas las entradas de hidrocarburos contaminantes a estos ecosistemas (Tam, Wong y Wong, 2005). Cabe destacar que, el ATSDR (1996) indica que una vez que los aceites combustibles son derramados en aguas superficiales, pueden disolverse en la misma e incluso adherirse a partículas que se encuentran dentro del agua y que posteriormente, se depositarán en los sedimentos del fondo.

Ahora bien, Blanco (2017) señala que, los humedales son uno de los ecosistemas de mayor importancia para el ambiente. No solo por su amplia diversidad biológica, si no por los numerosos beneficios que pueden traer consigo si son cuidados y preservados de forma correcta. Siendo, su gran capacidad de absorber nutrientes y contaminantes orgánicos, uno de los más significativos a nivel de control de contaminación.

En Venezuela, existen aproximadamente 158 humedales a lo largo de todo el territorio nacional, aunque solo cinco de ellos son considerados en la lista del tratado de Ramsar como “Humedales de Importancia Mundial” (Mariña, 2020; Blanco, 2017). Para el presente trabajo se tomará en consideración uno de estos humedales, específicamente, la Laguna de Tacarigua, considerada también como Parque Nacional desde el año 1974. Y a su vez, también se considerará la Laguna La Reina, otro humedal ubicado en el estado Miranda, que fue declarado Monumento Natural Municipal en el año 2009 (Camargo, 2021).

Partiendo de esto, en Venezuela se han realizado diversos trabajos de investigación relacionados con hidrocarburos contaminantes y con El Parque Nacional Laguna de Tacarigua, mientras que no fue encontrado ningún registro de estudios de hidrocarburos dentro de la Laguna La Reina. Entre los trabajos referentes a la Laguna de Tacarigua, se encuentran, un estudio geoquímico de C, N y S en sedimentos de fondo provenientes del Parque Nacional Laguna de Tacarigua (Brun, 2013); así como, un estudio de los HAP presentes en la fracción limo-arcilla, de los sedimentos superficiales del mismo parque (Luque, 2015).

Retrospectivamente, se puede decir entonces, que existe la necesidad de llevar a cabo un monitoreo de los valores de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) y de

hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) reportados por Luque (2015), dentro del Parque Nacional Laguna de Tacarigua. Así como, verificar la presencia de los mismos dentro de la laguna La Reina; con la finalidad de inferir si las mismas actualmente se encuentran expuestas a altas concentraciones de hidrocarburos contaminantes que puedan estar comprometiendo el bienestar de dichos ecosistemas.

Con el fin de responder a estas necesidades, se plantean los siguientes objetivos:

1.1 Objetivo General

- Evaluar la concentración de hidrocarburos totales de petróleo en muestras de agua y sedimentos superficiales del fondo de las lagunas de Tacarigua y La Reina, estado Miranda, Venezuela.

1.2 Objetivos Específicos

- Determinar la concentración de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) presentes en muestras de agua y sedimentos.
- Determinar la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos totales (HAP) e hidrocarburos saturados, presentes en muestras de agua y sedimentos.

2. Revisión Bibliográfica

Dentro de esta sección, se desarrollan algunos conceptos básicos relacionados con los sistemas costeros; específicamente los humedales, su clasificación y ejemplos de estos en Venezuela. A su vez, serán detalladas las posibles fuentes de impacto ambiental que pueden afectar los humedales costeros venezolanos. Así como, se describirán los contaminantes orgánicos presentes dentro de estos ambientes, haciendo hincapié en los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Evaluando según la normativa ambiental, los límites máximos permitidos de dichos contaminantes orgánicos en agua y sedimentos en zonas recreacionales. Por otra parte, se presentan los antecedentes nacionales e internacionales que sustentan la presente investigación, al igual que, las principales características de la zona de estudio.

2.1 Sistemas Costeros

Yong Long et al. (2022) define sistemas costeros como áreas terrestres y marinas que se encuentran en zonas cercanas a la costa, donde se mezclan el agua dulce y el agua salada. Por su parte, en Venezuela la Ley de Zonas Costeras en su artículo 2 (como se citó en Lárez, Carrero de Blanco y García, 2004) describe una zona costera como: “la unidad geográfica de espacio variable, conformada por una franja terrestre, el espacio acuático adyacente y sus recursos, en el cual se interrelacionan los diversos ecosistemas, procesos y usos presentes en el espacio continental e insular” (p.147). Además, dentro del artículo 3 de la misma ley, se establece la amplitud proporcional a la zona costera, que incluye:

1. Elementos como arrecifes coralinos, praderas de fanerógamas marinas, manglares, estuarios, deltas, lagunas costeras, humedales costeros, salinas, playas, dunas, restingas, acantilados, terrazas marinas, costas rocosas, ensenadas, bahías, golfos, penínsulas, cabos y puntas.
2. Los terrenos invadidos por el mar, que por cualquier causa pasen a formar parte de su lecho en forma permanente.

3. Los terrenos ganados al mar por causas naturales o por la acción del hombre. (Lárez, Carrero de Blanco y García, 2004, p.147)

Cada una de estas zonas costeras tiene una gran productividad natural y económica, contando con inmensas riquezas paisajísticas, geográficas y con una diversidad biológica y cultural destacable. Siendo estos ecosistemas cruciales para el bienestar humano, aun cuando, el mismo ser humano es su principal destructor, donde actividades como la pescadería, la agricultura, la acuicultura, la silvicultura, la extracción de recursos, el desarrollo de puertos y centros turísticos, la urbanización y la industrialización son algunas de las principales fuentes de contaminación que alteran actualmente los ecosistemas costeros (Lárez, Carrero de Blanco y García, 2004; Yong Long et al., 2022).

2.2 Humedales

Dentro de los sistemas costeros es fundamental destacar a los humedales como uno de los ecosistemas más productivos e importantes para el ambiente a nivel mundial. Con una amplia diversidad biológica y una alta productividad primaria, existen un gran número de especies animales y vegetales, que subsisten y se desarrollan en estos (Blanco, 2017; Convención de Ramsar, 2007). Dentro del artículo 1.1 de la Convención de Ramsar, se define como humedales a:

Las extensiones de marismas, pantanos y turberas, o superficies cubiertas de agua, sean éstas de régimen natural o artificial, permanentes o temporales, estancadas o corrientes, dulces, salobres o saladas, incluidas las extensiones de agua marina cuya profundidad en marea baja no exceda de seis metros. (Convención de Ramsar, 2007, p.1)

Con exactitud no se tiene conocimiento del porcentaje de superficie terrestre que en la actualidad está compuesta por humedales. Sin embargo, el PNUMA-Centro Mundial de Monitoreo de la Conservación (como se citó en Convención de Ramsar, 2007) menciona que serían aproximadamente 570 millones de hectáreas, lo cual representa alrededor de un 6% de toda la superficie del planeta Tierra.

2.2.1 Clasificación de Humedales

La Convención de Ramsar ha acogido un sistema de clasificación de tipos de humedales, donde los mismos son agrupados en tres categorías: humedales marinos-costeros, humedales continentales y humedales artificiales. Destacando en su documento informativo, Convención de Ramsar (2007), principalmente cinco tipos de humedales:

- Marino-Costeros, dentro de los que se incluyen lagunas costeras, arrecifes de coral y costas rocosas.
- Estuarinos, destacando en estos los manglares, deltas y marismas de marea.
- Lacustres, los cuales contienen todos aquellos humedales asociados a lagos.
- Ribereños, aquellos humedales adyacentes a ríos y arroyos.
- Palustres o pantanosos, incluyen marismas, pantanos y ciénagas.

Dentro de estos cinco tipos de humedales, los más importantes para el desarrollo del presente trabajo, son aquellos humedales del tipo marino-costeros. Como su nombre lo indica, son humedales que se encuentran en zonas de transición costera entre el continente y el mar. Los mismos actúan como reguladores esenciales del flujo de agua, así como de otros ciclos biogeoquímicos, que incluyen minerales, nutrientes, y contaminantes, convirtiéndose en uno de los ecosistemas más significativos a nivel de control de contaminación (SINAC, 2013; Blanco, 2017).

Además, este tipo de ecosistemas van a ofrecer un conjunto de servicios ecosistémicos a la sociedad, que no son más que aquellos beneficios, que ciertas funciones ecológicas pueden proporcionar al hombre. Según la Evaluación de Ecosistemas del Milenio (EEM), realizada en 2005 por las Naciones Unidas se contemplan, cuatro grandes servicios ecosistémicos, abastecimiento, regulación, sustento y culturales (Secretaría de Gobierno de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación y Fundación para la Conservación y el Uso Sustentable de los Humedales / Wetlands International, 2019).

También la EEM (2005), amplía estos servicios ecosistémicos a una mayor escala para los diferentes humedales que existen alrededor del mundo, tal como se observa en la figura 1. Cabe destacar que, aunque la información suministrada en la misma,

simboliza una media mundial de los humedales, pueden que existan variaciones a nivel regional y local.

Tipos de humedales / Servicios	Humedales continentales					Humedales costeros / marinos					Humedales costeros / marinos				
	Rio / arroyo	Lago	Turbera	Marisma / pantano	Subterráneo	Marisma salada	Manglar	Pastos marinos	Arrecife de coral	Arrecifes de bivalvos (mariscos)	Laguna costera	Alga marina	Embalse	Arrozal	Pasto humedo
Servicios de abastecimiento															
Alimentos	H	H	H	H	na	H	H	M	M	M	M	L	M	H	H
Agua dulce	H	H	L	M	H	L	na	na	na	na	L	na	M	na	na
Fibra y combustible	M	M	H	H	na	L	H	na	na	na	M	na	L	na	na
Productos bioquímicos	L	?	?	L	?	L	L	?	L	?	?	L	?	na	?
Materiales genéticos	L	L	?	?	?	L	L	?	L	?	?	?	L	L	?
Servicios de regulación															
Clima	L	H	H	H	L	H	H	H	M	L	L	na	M	L	L
Hidrológico	H	H	M	M	L	M	H	na	na	na	M	na	H	M	L
Control de la contaminación	H	M	M	H	M	H	H	L	L	na	M	?	L	L	L
Protección contra la erosión	M	M	M	M	H	M	H	L	M	M	L	L	L	M	M
Riesgos naturales	M	H	M	H	na	H	H	M	H	M	M	L	L	L	L
Servicios culturales															
Espiritual y de inspiración	M	H	M	M	L	?	L	?	H	na	M	na	M	L	L
Recreativo	H	H	L	M	L	?	?	?	H	na	M	na	H	L	L
Estética	M	M	L	M	L	M	M	na	H	na	M	na	H	M	M
Educativo	H	H	M	M	L	L	L	L	L	L	L	L	H	L	L
Servicios de sustento															
Biodiversidad	H	H	H	H	H	M	M	L	H	M	M	L	M	M	M
Formación del suelo	H	L	H	H	na	M	M	na	Na	na	na	na	L	M	L
Ciclo de los nutrientes	H	L	H	H	L	M	M	L	M	na	M	L	L	M	L
Polinización	L	L	L	L	na	L	M	M	Na	na	?	?	L	L	M

Figura 1. Importancia relativa de los servicios ecosistémicos de los diferentes humedales alrededor del mundo (modificado de Convención de Ramsar, 2018).

Igualmente, el Instituto de Recursos Mundiales en el año 2005 (como se citó en la Secretaría de Gobierno de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación y Fundación para la Conservación y el Uso Sustentable de los Humedales / Wetlands International, 2019) elaboró una tabla de los servicios ecosistémicos con algunos ejemplos para humedales costeros, que se muestra a continuación en la figura 2.

HUMEDALES COSTEROS		
Aprovisionamiento	Alimento	Producción de pescado, algas e invertebrados
	Agua dulce	Almacenamiento y retención de agua; provisión de agua para irrigación y uso doméstico
	Fibra y combustible	Producción de troncos, leña, turba, forraje, combustible aglomerados
	productos bioquímicos	Extracción materiales de la biota
	Materiales genéticos	Medicinas; genes para la resistencia a patógenos de plantas, especies ornamentales, etc.
Regulación	Regulación del clima	Regulación de gases de efecto invernadero, temperatura, precipitación y otros procesos climáticos; composición química de la atmósfera
	Regulación biológica	Resistencia a invasiones de especies; regulación de las interacciones entre diferentes niveles tróficos; preservación de la diversidad funcional y las interacciones
	Regímenes hidrológicos	Recarga y descarga de agua subterráneas; almacenamiento de agua para agricultura o industria
	Control de la contaminación y detoxificación	Retención, recuperación y eliminación del exceso de nutrientes y contaminantes
	Control de la erosión	Retención de suelos y prevención de cambios estructurales (como erosión costera, caída de barrancos, etc.)
	Desastres naturales	Control de inundaciones, protección contra las tormentas
Culturales	segundo Espirituales y de inspiración	Entimios y bienestar personal; significado religioso
	Recreativos	Oportunidades para turismo y actividades recreativas
	Estéticos	Apreciación de las bellezas naturales
	Educativos	Oportunidades para la educación formal y no formal y para capacitación
De apoyo	Biodiversidad	Hábitat para especies residentes o transitorias
	Formación de suelos	Retención de sedimentos y acumulación de materia orgánica
	Ciclo de nutrientes	Almacenaje, reciclaje, procesamiento y adquisición de nutrientes

Figura 2. Ejemplos de servicios ecosistémicos en Humedales Costeros (Secretaría de Gobierno de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación y Fundación para la Conservación y el Uso Sustentable de los Humedales / Wetlands International, 2019).

2.2.2 Humedales en Venezuela

En Venezuela, existen aproximadamente 158 humedales a lo largo de todo el territorio nacional, aunque solo cinco de ellos son considerados en la lista del tratado de Ramsar como “Humedales de Importancia Mundial”. Entre estos cinco tenemos (figura 3): el Refugio de Fauna Silvestre Ciénaga de Los Olivitos, el Refugio de Fauna Silvestre de Cuare, el Parque Nacional Archipiélago de Los Roques, el Parque Nacional Laguna de la Restinga y el Parque Nacional Laguna de Tacarigua (Mariña, 2020; Blanco, 2017).

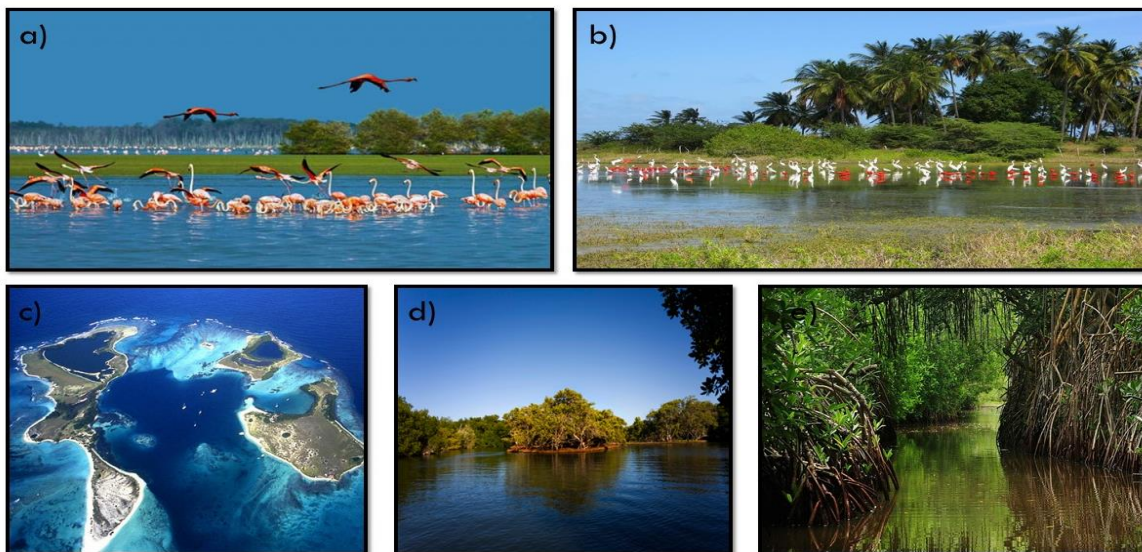


Figura 3. Humedales de Venezuela considerados en la lista del tratado de Ramsar como “Humedales de Importancia Mundial”. a) Refugio de Fauna Silvestre Ciénaga de Los Olivitos; b) Refugio de Fauna Silvestre de Cuare; c) Parque Nacional Archipiélago de Los Roques; d) Parque Nacional Laguna de la Restinga y e) Parque Nacional Laguna de Tacarigua.

A pesar de los aproximadamente 158 humedales que existen en Venezuela, solo cinco de ellos son considerados en el tratado de Ramsar. A lo largo y ancho de todo nuestro territorio es posible encontrarse con muchos de estos ecosistemas. Entre los que, sin duda, es esencial mencionar al tercer humedal más grande e importante de Suramérica, conocido como los llanos inundables del Orinoco. Además, a lo largo de toda nuestra costa, desde el estado Delta Amacuro hasta el estado Zulia, incluyendo nuestras dependencias insulares, podemos encontrar más de 50 humedales marino-costeros (Blanco, 2017). Dentro de los que destacan, en el presente trabajo de investigación la Laguna de Tacarigua, considerada como Parque nacional desde el año 1974 y la Laguna La Reina, declarada Monumento Natural Municipal en el año 2009, ambos humedales ubicados en las costas del estado Miranda (Camargo, 2021).

2.3 Posibles Fuentes de Impacto Ambiental en Humedales Marino-Costeros de Venezuela

Ahora bien, para poder mencionar las posibles fuentes de impacto ambiental que amenazan a los humedales, es importante retomar lo explicado anteriormente acerca de

los servicios ecosistémicos que tienen estos, puesto que, los impactos ambientales son entendidos como las reducciones que pueden existir en la accesibilidad y/o calidad y/o cantidad de los servicios ecosistémicos que una población o sector económico obtiene de dichos ecosistemas (Secretaría de Gobierno de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación y Fundación para la Conservación y el Uso Sustentable de los Humedales / Wetlands International, 2019). Es decir, que una vez que estos ecosistemas son impactados de forma negativa, disminuirán los beneficios que aporta a las diversas comunidades que se favorecen de estos.

La Convención de Ramsar (2018) señala que dentro de los humedales existen principalmente tres generadores de cambio que pueden llevar a la degradación y pérdida de los mismos. Estos son:

- Generadores directos: que van a instaurar cambios biofísicos dentro de los humedales, que pueden ser por causa natural o inducidas por la acción humana.
- Generadores indirectos: son aquellos procesos de la sociedad que van a crear a los generadores directos.
- Megatendencias mundiales: son las que van a impulsar a los diversos generadores indirectos.

Asimismo, en la tabla 1 se pueden observar algunos ejemplos de los generadores de cambio precedentemente:

Tabla 1. Ejemplos de Generadores de Cambio (Convención de Ramsar, 2018).

Generadores Directos		Generadores	Megatendencias
<i>Causa Natural</i>	<i>Acción Humana</i>	Indirectos	mundiales
- Radiación Solar.	- Uso de la Tierra.	Procesos:	- Cambio Climático.
- Variación Meteorológica.	- Extracción de agua.	- Institucionales.	
- Terremotos.	- Introducción o eliminación de especies.	- Socio-económicos.	
- Inundaciones.		- Demográficos.	
- Enfermedades.		- Culturales.	

Es posible que estos generadores de cambio directos e indirectos, tengan efectos que pueden ser tanto negativos como positivos. Siendo los generadores de cambio negativos los que causan mayor preocupación, puesto que pueden llegar a provocar la disminución del bienestar humano, tal como se percibe en la figura 4. Mientras que los generadores de cambio positivos son aquellas acciones que realiza el hombre con la finalidad de mitigar o contrarrestar esos efectos negativos ocasionados anteriormente (Convención de Ramsar, 2018).

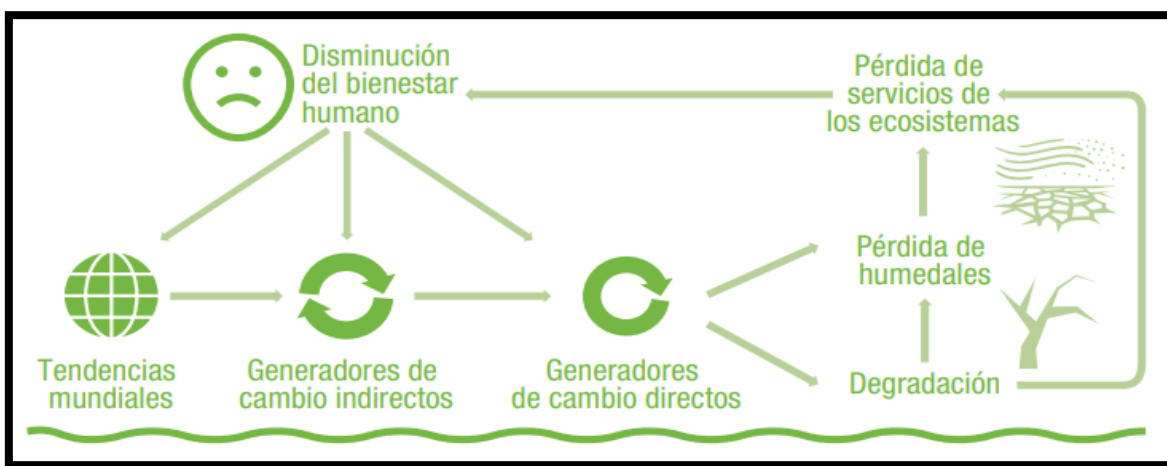


Figura 4. Diagrama conceptual de cómo los generadores de cambio directos e indirectos ocasionan la degradación y pérdida de humedales; que conlleva a la pérdida de los servicios ecosistémicos y a la disminución del bienestar humano (Convención de Ramsar, 2018).

Por otra parte, existen diversas actividades humanas, responsables del impacto ambiental dentro de un gran número de ecosistemas, entre ellos, los humedales. Diferentes tipos de contaminantes serán acumulados en el agua, los sedimentos y los organismos presentes en estos humedales. Cabe destacar que aquellos organismos que son destinados al consumo humano, y que contienen sustancias peligrosas como, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos del petróleo, simbolizan una amenaza tanto ecológica como de salud pública (Botello, Ponce-Vélez y Villanueva, 1999).

En este sentido, Villamizar, Yranzo y Pérez (2021) afirman que entre las principales fuentes de impacto ambiental que afectan a los humedales marino-costeros de Venezuela se tienen:

- Expansión urbana y constante desarrollo de infraestructuras turísticas costeras (muelles, resorts, marinas, entre otros).

- Tala de bosques de manglares y aumento de extracción de madera.
- Cambios en el uso de la tierra (sembradíos de arroz, coco, cría de ganado, salinas, etc) – escorrentía de contaminantes al mar.
- Acuicultura (nutrientes, introducción de especies).
- Industrias petrolera, cementera y papelera.
- Cambio Climático (aumento de TSA, acidificación, incremento del nivel del mar) y eventos meteorológicos extremos (sequías, lluvias, tormentas).
- Sobreexplotación de recursos pesqueros (peces, langostas, botuto, camarones).
- Extracción no controlada de recursos marinos claves.
- Descargas fluviales contaminadas y de aguas negras directo al mar.
- Descargas de aguas de lastre.
- Contaminación por desechos sólidos al mar (vidrios, plásticos, metales, etc), incluidos micro-plásticos.
- Navegación irresponsable.

Cabe destacar que dentro de un mismo ecosistema pueden actuar en conjunto varios de estos factores, potenciando el efecto negativo y las consecuencias que puede haber sobre los humedales. Llegando a ocasionar daños en los mismos, que pueden tardar años en remediarse o incluso llegar a ser irreversibles. Entre estas consecuencias se pueden indicar (Villamizar et al., 2021):

- Pérdida de hábitats.
- Destrucción de la biodiversidad.
- Variación del equilibrio ecológico.
- Pérdida de sumideros de carbono.
- Destrucción de barreras protectoras de la línea de costa.
- Menor disponibilidad de recursos alimenticios para las comunidades.
- Impacto negativo sobre las actividades económicas que benefician a las poblaciones locales: turismo y pescadería.

Retomando lo mencionado anteriormente, Girones et al. (2021) igualmente señala que los humedales costeros se encuentran entre los ecosistemas más amenazados por la contaminación. Especialmente aquella que deriva de la presencia de diversos contaminantes orgánicos, entre los que destacan los hidrocarburos de petróleo y sus derivados. Que no solo llegan a este medio por los grandes derrames de crudo, sino que también por el uso de lanchas como principal medio de transporte dentro de estos (Tam, Wong y Wong, 2005).

2.4 Contaminantes Orgánicos en Ambientes Costeros

Es primordial señalar que los contaminantes orgánicos presentes en la naturaleza pueden provenir de distintos focos, ya sean de origen natural o antropogénico, resaltando en este último principalmente los desechos domésticos, industriales y agrícolas. Muchos de los productos utilizados de forma indiscriminada por el ser humano contienen este tipo de compuestos, que, al llegar a distintos ambientes, como agua, aire y suelos, van a afectar de diferentes formas a los seres vivos que coexisten en dichos entornos. Y por ser resistentes a la degradación estos contaminantes atravesarán diversos procesos y reacciones químicas, que generarán nuevos contaminantes y que a través de diversos mecanismos llegarán nuevamente hasta el hombre, causando problemas en la salud y el bienestar de muchos (Centeno, 2022; Domínguez, 2015; Encinas, 2011).

Al ser compuestos resistentes a la degradación, el tiempo de residencia en el medio es prolongado, por lo que se han llegado a denominar “persistentes”, esta persistencia en el ambiente y su toxicidad provienen de sus propiedades fisicoquímicas. Además, tienen un carácter lipofílico o liposoluble, lo que significa que tienen afinidad por las grasas o aceites, logrando disolverse en estas o en compuestos orgánicos no polares. Debido a esto, especies pequeñas que viven en dichos ecosistemas pueden acumularlos y al momento de que estos sirvan de alimento a otras especies más grandes (cadena trófica) ocurrirá un proceso denominado biomagnificación. Lo que significa, que el mismo se va a encontrar en una concentración letal dentro del cuerpo de la especie, llegando incluso a causar cambios mutagénicos (Langenbach, 2013).

2.4.1 Hidrocarburos Contaminantes

Entre los contaminantes que causan gran preocupación debido a su efecto generalizado en las diversas formas de vida y su persistencia en la naturaleza, se encuentran los hidrocarburos. Estos compuestos guardan una gran relación con la industria petrolera, puesto que, la contaminación por este tipo de compuestos puede provenir principalmente de derrames de petróleo, combustibles fósiles, derivados del petróleo y en el caso de los HAP también se incluyen la quema parcial de materia orgánica, combustión incompleta en motores de combustión de gasolina y diésel, superficies carbonizadas de alimentos quemados, entre otros (Srivastava, Srivastava, Yadav y Rawat, 2019).

Dentro de este marco, inicialmente se debe precisar que los hidrocarburos son una numerosa familia de compuestos químicos que contienen como elementos mayoritarios hidrógeno (H) y carbono (C), así como, algunos heteroátomos de nitrógeno (N), azufre (S), fósforo (P), oxígeno (O) y halógenos. Donde existe un enlace covalente entre el C y el H, que puede ser simple o doble. Cabe resaltar que existen dos formas de clasificar a los hidrocarburos, la primera es según su estructura y la segunda es por su origen, siendo ambas detalladas a continuación (Autino, Romanelli y Ruiz, 2013):

1. Según su estructura (figura 5):

- Hidrocarburos saturados: alcanos o parafinas.
 - Lineales.
 - Ramificados.
 - Cíclicos o nafténicos.
- Hidrocarburos insaturados:
 - Alquenos u olefinas.
 - Alquinos o acetilénicos.
- Hidrocarburos aromáticos: derivados del benceno.
 - Monoaromáticos.
 - Poliaromáticos.
- Hidrocarburos heteroatómicos.

2. Según su origen:

- Origen Natural: sintetizados por las plantas y organismos para sus funciones vitales.
 - Grasas saturadas e insaturadas.
 - Tetraterpenoides o colorantes naturales.
 - Monoterpenoides.
- Origen Antrópico: sintetizados por el hombre o de forma colateral por procesos realizados por el mismo.
 - Bifenilos policlorados (PBCs).
 - Poliaromáticos derivados de la combustión incompleta (HAP).
 - Fitano (saturado derivado del petróleo).
 - BETX.
 - Detergentes.
 - Dioxinas.

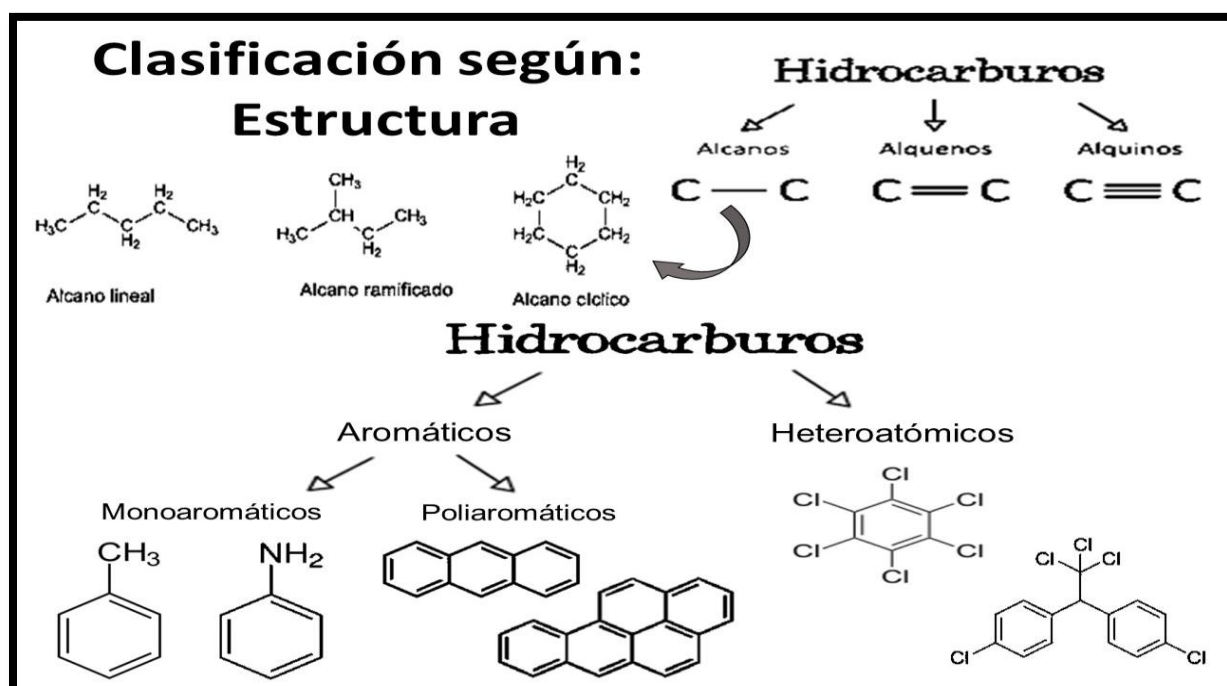


Figura 5. Clasificación de hidrocarburos según su estructura química (Autino et al., 2013).

Truskewycz et al. (2019) señala que estos compuestos, al entrar en el medio ambiente van a comenzar un proceso de meteorización, que involucra influencias físicas (dispersión), químicas (fotooxidación, autooxidación), fisicoquímicas (disolución, evaporación, sorción) y biológicas (catabolismo vegetal y microbiano de los hidrocarburos) que van a degradar a los mismos. Sin embargo, no todos van a ser degradados de igual manera, unos son más susceptibles a la degradación que otros. Por ejemplo, las bacterias u organismos presentes en aguas y suelos van a degradar con mayor facilidad a los alcanos, sean lineales o ramificados y a los monoaromáticos. Sucede pues, que a medida que se aumenta el número de carbonos de la cadena principal, la aromaticidad y la complejidad estructural de la molécula, la degradación bacteriana disminuirá, ya que, estas no serán capaces de metabolizar compuestos tan complejos. Lo que conduce a la persistencia de dichos compuestos en la naturaleza, aumentando su tiempo de residencia en los diversos ecosistemas y resultando tóxicos para los diferentes organismos que coexisten en dichos entornos (Joutey, Bahafid, Sayel y El Ghachtouli, 2013).

2.4.1.1 Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP)

Ahora bien, cuando se busca determinar la concentración total de todos los contaminantes orgánicos que pueden estar afectando a un determinado ecosistema, se emplea un término conocido como Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP). El cual se usa para describir una amplia familia de algunos cientos de compuestos químicos que proceden en su mayoría del petróleo crudo y sus derivados, así como de las diversas actividades antrópicas que realiza el ser humano. A pesar de ser uno de los análisis más utilizados para cuantificar relativamente la magnitud de la contaminación en la naturaleza, también es uno de los menos estandarizados. No obstante, se conoce que para analizar los HTP presentes, los mismos han sido divididos en diferentes grupos denominados fracciones de hidrocarburos de petróleo; esto conforme al comportamiento similar de ellos dentro de los diversos ambientes. Destacando 3 fracciones, la fracción alifática o saturada, la fracción aromática y la fracción polar, que contiene resinas y asfaltenos. Dentro de cada una de estas se incluyen múltiples compuestos, entre los que se pueden mencionar, para la fracción alifática, el hexano, la gasolina, queroseno y

aceites minerales; y para la fracción aromática, los HAP, los BTEX, muchos de ellos desarrollados en el punto anterior de la presente investigación (Kuppusamy, Raju Maddela, Megharaj y Venkateswarlu, 2020; ATSDR, 1999; Sadler y Connell, 2003).

Al mismo tiempo, es primordial indicar que una vez que estos compuestos entran en la naturaleza, ciertas fracciones van a flotar en el agua, formando una capa superficial en esta, mientras que otras se van a depositar en los sedimentos del fondo. Además, dentro de los cuerpos de agua, también existen diversas bacterias y microorganismos que van a degradar algunas de las fracciones de los HTP. Por lo que, al determinar los HTP en aguas y sedimentos, se estimará la concentración gruesa de hidrocarburos extraíbles y medibles que se encuentra en el sistema. Y mediante diversos métodos de separación determinar la concentración que hay de cada una de las fracciones de HTP (ATSDR, 1999). Si bien, los datos de concentración de HTP no pueden ser usados para estimar cuantitativamente los riesgos que proporcionan a la salud humana, esta herramienta tiene principalmente tres propósitos: el primero el determinar si existe un problema en la zona de estudio, el segundo es comprobar la gravedad de la contaminación y el tercero es seguir el progreso de un esfuerzo de remediación que se haga en el sitio (TPHCWG, 1998).

2.4.1.2 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)

La Organización Mundial de la Salud (2021) y Gupte, Tripathi, Patel, Rudakiya y Gupte (2016) definen hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) como un numeroso grupo de contaminantes orgánicos que contienen dos o más anillos aromáticos fusionados (benceno) con arreglos que pueden ser lineales, angulares o cluster (figura 6). Los cuales se generan cuando aquella materia orgánica que está compuesta por carbono e hidrógeno, es expuesta en procesos pirolíticos y de combustión incompleta a temperaturas altas (500-800 °C) o bajas (100-300 °C) pero durante un tiempo prolongado. La mayoría de estos compuestos se producen de fuentes antrópicas, como emisiones de combustibles fósiles, biocombustibles, gases de escape de automóviles, calefacción y cocinas domésticas, entre otras. Sin embargo, también se pueden originar de forma natural en el petróleo, el carbón y en esquistos bituminosos o a causa de incendios forestales y erupción de volcanes (CNRCOP, 2004; Harvey, 1998).

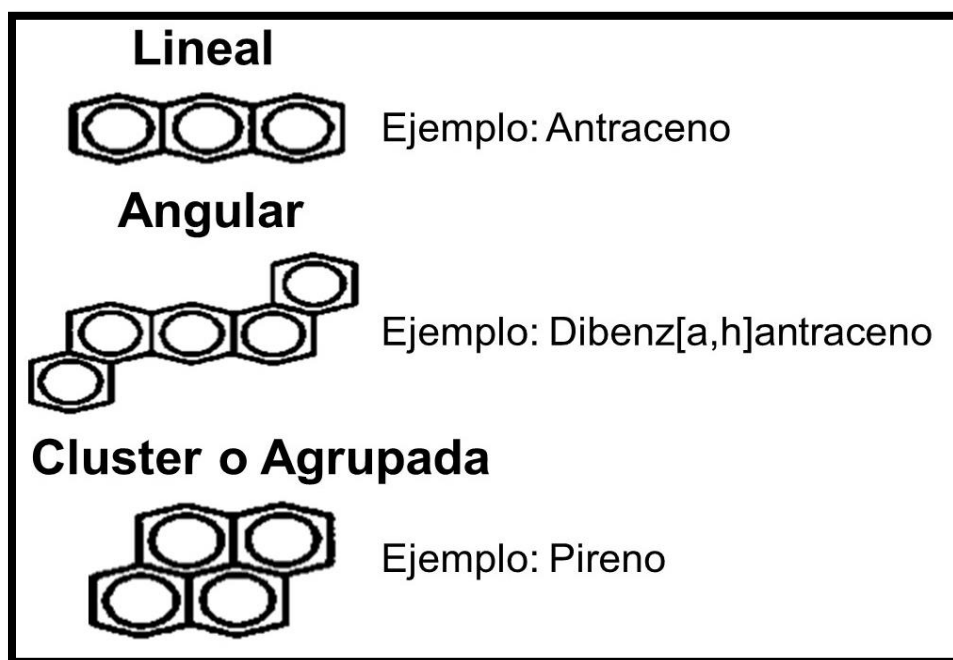


Figura 6. Disposición molecular de los anillos de los HAP (Modificado de Gupte et al., 2016).

Los HAP aparte de clasificarse por la disposición molecular de sus anillos, también lo hace de acuerdo a la estructura de sus anillos y a las propiedades fisicoquímicas de los mismos. Según la primera, se clasifican en alternantes, que son aquellos que únicamente contienen anillos bencénicos (6 átomos de carbono) y en no-alternantes los cuales presentan anillos aromáticos que son diferentes al benceno, es decir, que pueden ser de más de 6 átomos de carbono o de menos, tal como se pueden observar en la figura 7. Por otra parte, también se pueden diferenciar por sus propiedades fisicoquímicas como: HAP de baja masa molecular (MM), los cuales contienen entre 2-3 anillos de benceno fusionados; HAP de mediana MM, que son aquellos que tienen 4 anillos bencénicos y los HAP de alta MM, que presentan más de 4 anillos de benceno (figura 7). Este aumento en la MM de estos contaminantes orgánicos hace que crezca la hidrofobicidad/lipofilia, disminuyendo su solubilidad en agua y la presión de vapor (figura 8) y, por ende, se tornan más resistentes a la degradación microbiana, siendo a su vez, más cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos (Gupte et al., 2016).

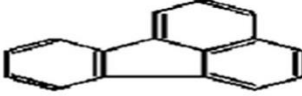
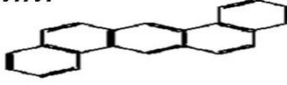
Clasificación de HAP según:	
Estructura de anillos	Propiedades fisicoquímicas
<i>Alternantes</i>  Criseno <i>No-alternantes</i>  Fluoranteno	<i>Baja MM</i>  Naftaleno <i>Mediana MM</i>  Criseno <i>Alta MM</i>  Dibenzo(a,h)antraceno

Figura 7. Clasificación de HAP (Modificado de Gupte et al., 2016).

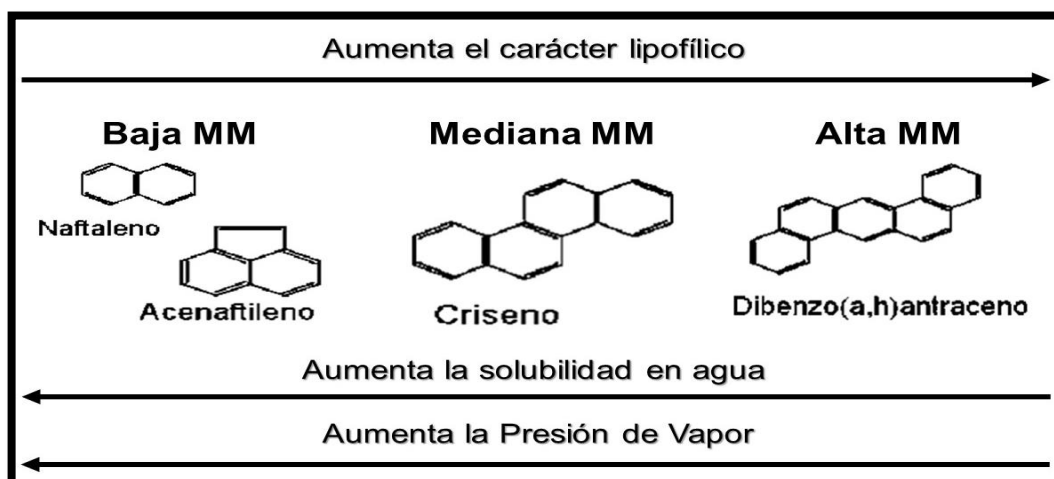


Figura 8. Algunas propiedades fisicoquímicas de los HAP con respecto al aumento de la masa molecular (Modificado de ATSDR, 1995).

Con base en la abundancia y la genotoxicidad de los más de 100 HAP, la Agencia de Protección Ambiental de USA (US-EPA) y la Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades (ATSDR) ha especificado 16 de estos HAP como contaminantes prioritarios, los mismos son detallados en la tabla 2 junto con algunas propiedades fisicoquímicas características y en la figura 9 se muestran sus estructuras químicas. Cabe resaltar, que la energía de estabilización de estos compuestos está determinada por la energía de resonancia que da la conjugación de los tres pares de electrones que se encuentran dentro del anillo conformado por los 6 átomos de carbono (Gupte et al., 2016).

Tabla 2. Nombres y propiedades fisicoquímicas de los 16 HAP considerados por la ATSDR y la US-EPA como contaminantes prioritarios (Gupte et al., 2016).

Nombres de HAP	Número de anillos	Masa molecular (g/mol)	Solubilidad en agua (mg/L)	Presión de Vapor (Pa)	Log Kow
Naftaleno	2	128,17	31	11,866	3,37
Acenafteno	3	154,21	3,8	0,500	3,92
Acenaftileno	3	152,2	16,1	3,866	4,00
Antraceno	3	178,23	0,045	$3,40 \times 10^{-3}$	4,54
Fenantreno	3	178,23	1,1	$9,07 \times 10^{-2}$	4,57
Fluoreno	3	166,22	1,9	0,432	4,18
Fluoranteno	4	202,26	0,26	$1,08 \times 10^{-3}$	5,22
Benz[a]antraceno	4	228,29	0,011	$2,05 \times 10^{-5}$	5,91
Criseno	4	228,29	0,0015	$1,04 \times 10^{-6}$	5,91
Pireno	4	202,26	0,132	$5,67 \times 10^{-4}$	5,18
Benzo[a]pireno	5	252,32	0,0038	$6,52 \times 10^{-7}$	5,91
Benzo[b]fluoranteno	5	252,32	0,0015	$1,07 \times 10^{-5}$	5,80
Benzo[k]fluoranteno	5	252,32	0,0008	$1,28 \times 10^{-8}$	6,00
Dibenz[a,h]antraceno	6	278,35	0,0005	$2,80 \times 10^{-9}$	6,75
Benzo[g,h,i]perileno	6	276,34	0,00026	$1,33 \times 10^{-8}$	6,50
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	276,34	0,062	$1,87 \times 10^{-8}$	6,50

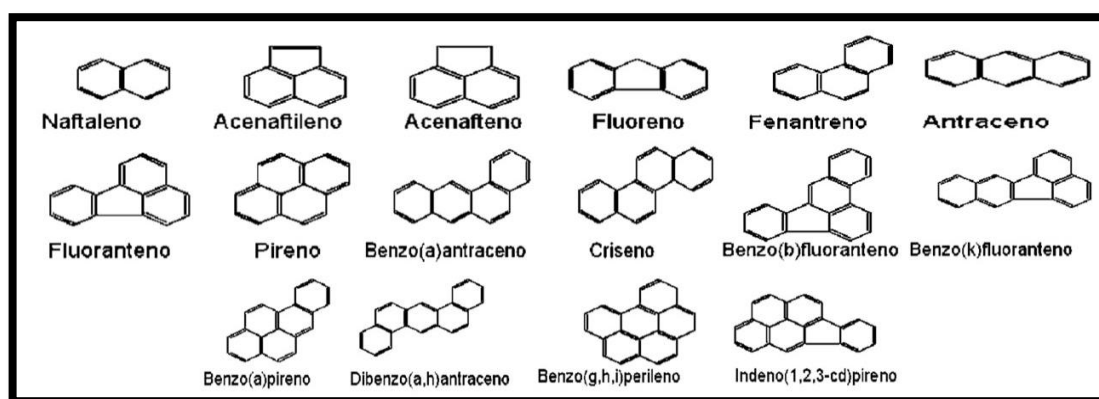


Figura 9. Estructuras químicas de los 16 HAP considerados por la ATSDR y la US-EPA como contaminantes prioritarios (Guerra, 2013; Hussar, Richards, Lin, Dixon y Johnson, 2012).

Los HAP son contaminantes incoloros o de color amarillo pálido, la fase en la que se encuentren (gaseosa, líquida o sólida) dependerá de su presión de vapor y la temperatura ambiente. Por ejemplo, a 25° C los HAP de 3 anillos prefieren estar en estado gaseoso (volátiles), mientras que los de 4 y 5 anillos dependiendo de las características de su entorno pueden encontrarse en estado gaseoso o sólido, mientras que aquellos de 6 anillos únicamente se encuentran en estado sólido. Con respecto al diagnóstico de las fuentes principales de HAP, se pueden distinguir dos, las pirogénicas y las petrogénicas. Aquellos HAP de provenientes de pirógenos surgen a causa de procesos de alta temperatura donde el oxígeno es agotado, tal como, la pirólisis, la combustión incompleta, la destilación destructiva y el agrietamiento, la forma más sencilla de distinguir si se está en presencia de una fuente pirogénica, es si los HAP de alta MM son mayores a los HAP de baja MM. Por otro lado, los HAP originados de una fuente petrogénica se forman a partir del petróleo, incluyendo crudos, combustibles, lubricantes y todos los derivados de esos materiales; en este caso, predominan isómeros que son estables a condiciones ambientales, ya que, poseen una estabilidad termodinámica que alcanzaron durante la maduración térmica gradual, a la que fueron sometidas durante los procesos diagenéticos y de soterramiento, donde no alcanzaban temperaturas mayores de los 200°C. (Kochany, 2015).

Bucheli, Blum, Desaulles y Gustafsson (2004) indican que es posible determinar las fuentes de contaminación por HAP gracias a las relaciones que se pueden hacer entre ellos mismos (tabla 3), cada una de estas relaciones podrá ser utilizada únicamente si dichos compuestos se encuentran presentes en el ambiente de estudio y mientras mayor sea el número de relaciones que se pueda hacer, más sustentado estará el resultado alcanzado.

Tabla 3. Relaciones de HAP para determinar fuentes de contaminación (modificado de Bucheli, 2004).

Relación de Compuestos	Rango de Valores	Indicativo de
Fenantreno / Antraceno	<10	Fuente Pirogénica
	>10	Fuente Petrogénica
Fluoranteno / Pireno	<1	Fuente Petrogénica
	>1	Fuente Pirogénica
Fluoranteno / (Fluoranteno + Pireno)	<0,4	Fuente Petrogénica
	0,4 - 0,5	Combustión de Gasolina
	>0,5	Combustión Hierba, Madera, Carbón
Antraceno / (Antraceno + Fenantreno)	<0,1	Fuente Petrogénica
	>0,1	Combustión
Benzo[a]antraceno / (Benzo[a]antraceno + Criseno)	<0,2	Fuente Petrogénica
	0,2 – 0,5	Fuente Petrogénica o Combustión
	>0,35	Combustión
Benzo[a]pireno / Benzo[g,h,i]pirileno	>0,5	Combustión Hierba, Madera, Carbón
	<0,6	Fuentes NO relacionadas con el tráfico
	>0,6	Fuentes de Tráfico
Coroneno	-	Combustión a Altas Temperaturas (>700°C)
Reteno	-	Combustión de Madera

Por último, es fundamental resaltar que este tipo de contaminantes orgánicos (HAP) son una excelente forma de evaluar el impacto ambiental que acarrearán diversas actividades humanas en el medio ambiente, identificando las posibles fuentes responsables de la contaminación en zonas específicas (Kochany, 2015). El mismo autor, menciona algunas de las razones por la que estos compuestos son tan buenos indicadores de fuentes de contaminación son:

1. Se generan por diversas fuentes, tanto naturales como antrópicas.
2. En la mayoría de los casos existen en mezclas de compuestos que poseen proporciones características de su origen.

3. Son relativamente estables en el medio acuático, principalmente en sedimentos.
4. Los compuestos de las diferentes mezclas de HAP se degradan en la naturaleza a diferentes velocidades.

2.5 Normativa Ambiental, Límites Máximos Permitidos de Contaminantes Orgánicos en Agua y Sedimentos Dentro de Zonas Recreacionales

Después, de puntualizar los riesgos que simboliza la presencia de los múltiples contaminantes orgánicos en la naturaleza, se debe tratar un tema que diversos países han tratado de ejecutar, y es, el de establecer cuáles son los límites máximos permitidos para contaminantes orgánicos como los HTP, COP, HAP, BTEX, entre otros, dentro de zonas previamente señaladas. Lo ideal sería, que existiera en cada país una legislación que establezca estos límites para cada uno de los compuestos orgánicos que existen, o que, por lo menos se establezca para los compuestos que se encuentran dentro de cada uno de los grupos mencionados anteriormente.

Por ejemplo, en nuestro país (Venezuela), actualmente no existe una normativa ambiental o legislación vigente que indique los límites máximos permitidos de HTP; con los cuales se pueda determinar si una zona recreacional se encuentra contaminada o no. Únicamente existen tres decretos de hace más de veinte años que guardan relación con algunos contaminantes orgánicos. El primero es el decreto N° 833 (Normas oficiales para la calidad del agua – Venezuela) con fecha del 11 de octubre de 1995 y publicado en la Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N° 5.021 Extraordinario, el día 18 de diciembre del mismo año. El cual instituye que para aguas marinas o de medios costeros destinadas a la cría y explotación de moluscos consumidos en crudo, al igual que, para aguas destinadas a balnearios, pesca deportiva, comercial, deportes acuáticos y de subsistencia, el límite máximo para compuestos organoclorados (COP) es 0,2 mg/L, mientras que, los residuos de petróleo deben estar totalmente ausentes en las mismas, por ser compuestos que pueden poner en riesgo a los ecosistemas y a la salud del ser humano (tabla 4).

Tabla 4. Límites máximos permitidos para aguas marinas o de medios costeros destinados a la cría y explotación de moluscos consumidos en crudo y de aguas destinadas a balnearios, pesca deportiva, comercial, deportes acuáticos y de subsistencia (Modificado de Decreto N° 833, 1995).

Parámetro	Límite o Rango Máximo
Oxígeno disuelto (O.D)	mayor de 5,0 mg/L
pH	mínimo 6,5 y máximo 8,5
Aceites minerales	0,3 mg/L
Detergentes no biodegradables	menor de 1 mg/L
Detergentes biodegradables	menor de 0,2 mg/L
Residuos de petróleo , sólidos sedimentales y flotantes	ausentes
Metales y otras sustancias tóxicas	no detectable
Fenoles y sus derivados	0,002 mg/L
Organofosforados y Carbamatos	0,1 mg/L
Organoclorados	0,2 mg/L

El segundo, es el decreto N° 1534 (Ley sobre sustancias, materiales y desechos peligrosos) con fecha del 13 de noviembre de 2001 y publicado en la Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N° 5.554 Extraordinario, señala en su artículo 7, que se prohíbe todo uso, importación y distribución de los productos químicos (contaminantes orgánicos persistentes), a excepción del diclorodifeniltricloroetano (DDT), que, si puede ser utilizado, pero solo por los organismos oficiales y de forma restringida. No obstante, muchos de estos compuestos aún circulan, por el uso de plaguicidas en ambientes agrícolas donde los agricultores buscan proteger sus productos con estos.

Y el tercero, es el decreto N° 2635 (Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos) con fecha 22 de julio de 1998 y publicado en la Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N° 5.245 Extraordinario, el día 3 de agosto del mismo año. El cual en su artículo 50, indica que, para una práctica de esparcimiento de desechos peligrosos en suelos, se deben cumplir una serie de condiciones: el área de la disposición final se debe encontrar como mínimo a 500 m de cualquier cuerpo de agua y fuera de la planicie de inundación de los mismos;

además, la pendiente topográfica deberá ser menor de 3%, y la mezcla final suelo/desecho deberá cumplir con los parámetros establecidos en la tabla 5, donde los aceites/grasas (% en peso) deben ser menores o iguales a 1 (≤ 1), lo que equivale a 10.000 ppm (mg/kg).

Tabla 5. Parámetros que deberá cumplir la mezcla suelo/desecho una vez esparcidos los desechos peligrosos (Modificado de Decreto N° 2635, 2022).

Parámetro	Límite o Rango Máximo
pH	5 – 8
Conductividad eléctrica (mmhos/cm)	< 3,5
Cloruros totales (ppm)	< 2.500
Relación de adsorción de Sodio (RAS)	< 8
Aluminio intercambiable (meq/100gr)	< 1,5
Saturación con bases (%)	> 80
Aceites y grasas (% en peso)	≤ 1
Arsénico (mg/kg)	25
Bario (mg/kg)	20.000
Cadmio (mg/kg)	8
Mercurio (mg/kg)	1
Selenio (mg/kg)	2
Plata (mg/kg)	5
Cromo (mg/kg)	300
Cinc (mg/kg)	300
Plomo (mg/kg)	150

En ese sentido, es posible comprender que debido a la escasa normativa ambiental que existe en Venezuela relacionada a contaminantes orgánicos, así como, a la vigencia de los mismos, es necesario complementar estos límites máximos permitidos de contaminantes orgánicos en agua y sedimentos, con algunas normativas ambientales internacionales. En este caso, la normativa de la Nova Scotia Environment (NSE) del año 2014, señala que para muestras de sedimentos de agua dulce y agua marina los HTP no deben superar los 500 ppm (mg/kg). Mientras que, para muestras de agua superficial, tanto dulce como marina, los límites para combustibles y lubricantes es 100 $\mu\text{g/L}$, que equivale a 0,1 ppm (mg/L). Por otra parte, la Unesco en el año 1984 estableció que para

sedimentos no contaminados los límites máximos permitidos de hidrocarburos aromáticos no deben superar los 70 ppm (mg/kg).

2.6 Zona de Estudio

Enseguida, será detallada la localización geográfica de la zona de estudio, así como las principales características que esta presenta. Puntualizando brevemente la descripción geológica y física, el clima, la biodiversidad, las actividades socioeconómicas y de impacto ambiental, al igual que, la información química y fisicoquímica que se encontró para las lagunas en estudios previos.

2.6.1 Ubicación Geográfica

El Parque Nacional Laguna de Tacarigua (LT) y la Laguna La Reina (LR), son dos humedales marino-costeros, ubicados en el estado Miranda, en la región centro norte de Venezuela (figura 10). Concretamente, la Laguna de Tacarigua se encuentra entre las localidades de Río Chico y Machurucuto. Mientras que la Laguna la Reina, está ubicada entre las poblaciones de Cabo Codera y Carenero. Sus coordenadas geográficas según Google Earth son 10° 14' 57,12" N y 65° 49' 58,19" W y 10° 31' 34,66" N y 66° 7' 21.13" W, respectivamente (ParksWatch, 2002; Wetlands International, 2010).



Figura 10. Ubicación geográfica de la zona de estudio: Laguna de Tacarigua y Laguna La Reina (Modificado de Eshuar, 2023).

2.6.2 Descripción Geológica y Física

Como se mencionó anteriormente, ambas lagunas se encuentran en la región centro norte de Venezuela, en la depresión o cuenca de Barlovento. Esta unidad fisiográfica cuenta con un área aproximada de 2.400 Km² y se encuentra delimitada al norte por la Cordillera de la Costa, al sur por la Serranía del Interior, al oeste por las estribaciones del Parque Nacional Guatopo y al este por el mar Caribe, tal como se pueden observar en la figura 11 (Ollarves et al., 2004). Adicionalmente, Espínola y Ollarves (2002) y Hernández y Rojas (2002), (como se citó en Ollarves et al., 2004), señalan que las unidades litológicas que conforman la Cuenca de Barlovento, son las formaciones Aramina, Caucaagua, y Mamporal; hay que hacer notar que los autores interpretan un sub-ambiente de conos aluviales, con base en las facies litológicas presentes (figura 12).

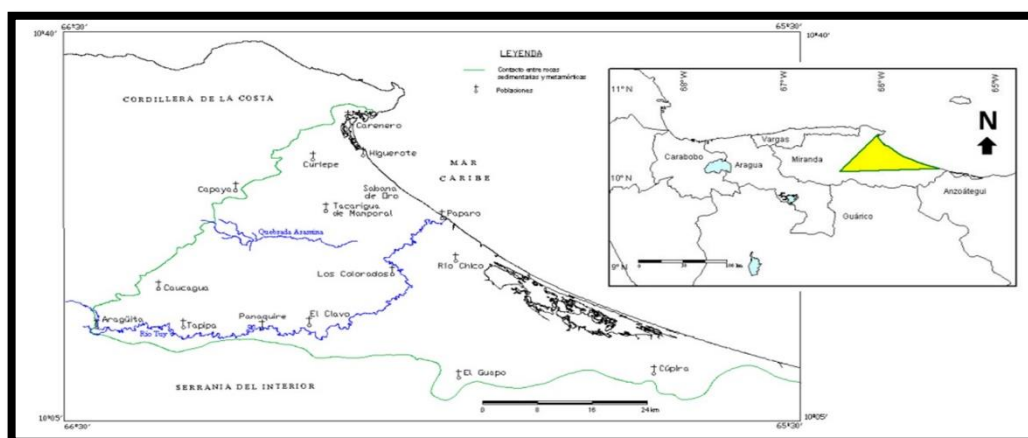


Figura 11. Ubicación de la cuenca de Barlovento (Ollarves et al., 2004).

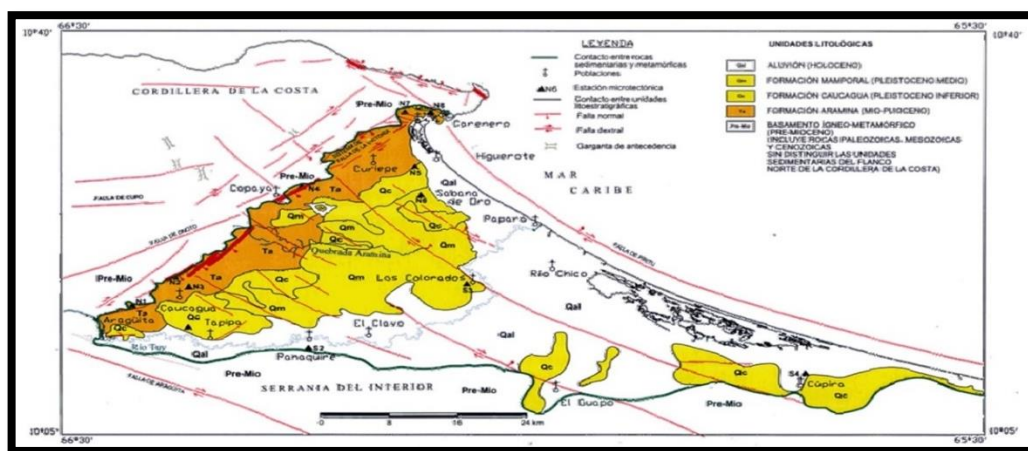


Figura 12. Mapa geológico de la cuenca de Barlovento (Ollarves et al., 2004).

Ahora bien, la Laguna de Tacarigua, fue declarada Parque Nacional en el año 1974 con el propósito de proteger un ecosistema conformado por: una laguna costera permanente, de agua salobre, que tiene 7.800 ha y 1,2 m de profundidad aproximadamente y está dominada por bosques de manglar. Una barrera litoral que separa la laguna del mar Caribe y tiene alrededor de 28,8 Km de largo. Un bosque seco que se encuentra al sur de la laguna y un área marina de 20.700 ha al frente de esta. Por lo que el parque abarca aproximadamente un total de 39.100 ha. Además, por ser un humedal de gran importancia como reservorio de recursos alimenticios y de biodiversidad fue decretado en el año 1996, como sitio Ramsar, es decir, un “Humedal de Importancia Mundial”. La laguna se nutre de agua principalmente del río Guapo y otros afluentes como los caños Piritál, San Nicolás, San Ignacio y la quebrada Chaguaramal. Al mismo tiempo, en su parte nor-occidental se comunica con el mar mediante una boca y forma parte de un complejo de lagunas costeras que incluye la laguna de Unare y la laguna de Píritu (ParksWatch, 2002; Blanco, 2017).

Por su parte, la Laguna La Reina, también es una laguna costera permanente, de poca profundidad, agua salobre y rodeada de manglares. En conjunto con otras dos lagunas, Las Salinas y Laguna Grande, ocupan aproximadamente 1,6 Km², siendo adscritas administrativamente a los Municipios Brión y Páez. La misma, posee una longitud aproximada de 9,5 Km y una profundidad que va desde 0,60 cm hasta 6 m. En el año 2009, fue declarada como Monumento Natural Municipal, con el fin de lograr frenar la intervención antrópica que se encuentra alterando la laguna (Wetlands International, 2010; Camargo, 2021; Cánchica y Moncada, 2013).

2.6.3 Clima

Ambas lagunas se encuentran ubicadas en la región de Barlovento, donde prevalecen los vientos alisios del noreste (NE), que vienen cargados de humedad, facilitando la ocurrencia de precipitaciones en las tierras costeras y continentales del estado Miranda. A causa de las altas precipitaciones anuales que varían entre los 990 y 2800 mm; y las cálidas temperaturas superiores a los 20°C, se originan en las zonas costeras, climas tropicales (Aw). Caracterizados por una estacionalidad bien marcada, con un período

seco, que va de noviembre a mayo y un período húmedo de junio a octubre, con algunas escasas precipitaciones (De La Cruz y Pereira, 2012).

2.6.4 Biodiversidad

La laguna de Tacarigua y la Laguna La Reina, se puede decir que son ecosistemas “hermanados”, ya que, como se puede haber notado, presentan o comparten diversas características similares, tanto en su dinámica, como en la afectación y conservación que poseen. Una de sus características en común, es la presencia de manglares, los cuales se conforman por plantas leñosas que crecen en la interfaz de ambientes acuáticos y terrestres. Estos árboles de mangle sufren adaptaciones morfológicas y fisiológicas, que les permiten colonizar, aún, en condiciones de anegamiento (inundación) y salinidad. Estos tienen la capacidad de captar sedimentos, nutrientes y contaminantes orgánicos, así como, de almacenar carbono, gracias a su alta productividad y bajas tasas de descomposición de materia orgánica. Tanto en la Laguna de Tacarigua y la Laguna La Reina, se pueden encontrar cuatro especies de mangles (Malaver, 2021; Wetlands International, 2010; ParksWatch, 2002; Cánchica y Moncada, 2013):

- Mangle Rojo (*Rhizophora mangle*).
- Mangle Negro (*Avicennia germinans*).
- Mangle Blanco (*Laguncularia racemosa*).
- Mangle Botoncillo (*Conocarpus erectus*).

Por otro lado, la fauna asociada a este tipo de lagunas con presencia de manglares tiene una alta biodiversidad. Destacando, diversos grupos de moluscos, crustáceos, peces, aves, reptiles y mamíferos. Siendo estos ecosistemas, uno de los más importantes criaderos de peces y crustáceos; resaltando entre sus peces principales, el lebranche, róbalo, lisa, sábalo, curvina, y los cangrejos como parte de los crustáceos. Entre las aves más comunes se han documentado, tres tipos: aves acuáticas, playeras y las que se asocian a la vegetación, entre las que destacan, viudita patilarga, turillo, garzas, gaviotas, hormiguero copetón, viudita acuática, flamencos, corocoro colorado, entre muchas otras especies. Mientras que, en la laguna de tacarigua, anidan cuatro

especies de tortugas marinas: *Chelonia mydas*, *Caretta caretta*, *Dermochelys coriácea* y *Eretmochelys imbricata*. Igualmente, en esta habita el caimán de la costa (*Crocodylus acutus*), pudiéndose encontrar hasta seis de estos individuos por hectárea (ha) de parque (SINAC, 2013; García, 2022; Malaver, 2021; ParksWatch, 2002).

2.6.5 Actividades Socio-Económicas y de Impacto Ambiental

No cabe duda, de que la principal actividad socio-económica que se desarrolla en ambas lagunas es la pesca artesanal. Esta es la principal fuente de ingresos de la mayoría de los lugareños, sin embargo, a lo largo de los años, también se han desarrollado otro tipo de actividades de producción como la agrícola, la pecuaria y el turístico recreacional. Las cuales, lamentablemente, vienen acompañadas de un fuerte impacto ambiental para estos ecosistemas (ParksWatch, 2002; BirdLife International, 2023).

Ordoñez, presidenta de la Fundación Ecológica de Brión – ECOBRION, menciona (como se citó en Camargo, 2021) que han realización una investigación dentro de la cual encontraron 13 Tensores Ambientales, que actualmente, están perturbando los Servicios Ecosistémicos que brinda el humedal, Laguna La Reina. Los cuales, deben ser minimizados, compensados o mitigados a la brevedad posible, para así evitar el deterioro del mismo. Entre los 13 Tensores Ambientales señalados, en la figura 13, se muestran 11 de ellos, estos son:

- La tala y deforestación.
- Extracción de madera.
- Circulación de embarcaciones.
- Erosión marina.
- Desechos sólidos.
- Asentamientos humanos.
- Construcción de viviendas unifamiliares y multifamiliares.
- Construcción de canales artificiales.
- Construcción de avenidas y carreteras.

- Construcción de muelles y embarcaderos.
- Descargas de aguas servidas.



Figura 13. Tensores ambientales que afectan la Laguna La Reina (Ecobrion, como se citó en Camargo, 2021).

Desde otra perspectiva, el Parque Nacional Laguna de Tacarigua, también se ha visto afectado por diversos problemas ambientales que amenazan dicho ecosistema. Entre los cuales se pueden mencionar, la sedimentación, la contaminación de las aguas, la contaminación por desechos sólidos, la cacería furtiva, la pesca ilegal y los incendios forestales. Donde el proceso natural de sedimentación se ha acelerado por el incremento del aporte de sedimentos a la laguna, que se genera a causa de la deforestación de los bosques y de la erosión que ocurre en las cabeceras de sus afluentes. Asimismo, los poblados alrededor de la laguna, no tienen las plantas apropiadas para el tratamiento de aguas servidas, por lo que estas son vertidas en un riachuelo que sale al mar, mediante la boca de la laguna de Tacarigua, contaminando así las aguas del humedal; algo similar ocurre con la descarga de hidrocarburos derivados del petróleo, provenientes de las embarcaciones a motor (lanchas) que son utilizadas por los lugareños para movilizarse dentro de la laguna. Por último, podemos indicar que los incendios forestales, también son de gran preocupación, puesto que, ocurren con gran frecuencia originados por las actividades agrícolas que se llevan a cabo en diversas haciendas afuera del parque, si recordamos, estos incendios son una fuente importante de aporte de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) al ecosistema (ParksWatch, 2002; BirdLife International, 2023).

2.6.6 Información Química y Fisicoquímica de la Laguna de Tacarigua y la Laguna La Reina, Originada en Estudios Previos

En este punto, es fundamental hacer referencia a los estudios previos que se hayan realizado tanto en la Laguna de Tacarigua como en la Laguna La Reina. Estos estudios pueden contener información química y fisicoquímica, que nos permita tener un punto de inicio con el que comparar los valores de concentración que se van a obtener en el presente trabajo, así como, a los parámetros fisicoquímicos medidos in situ al momento de tomar las muestras de agua y sedimento (temperatura, pH, salinidad, conductividad, sólidos totales disueltos, entre otros).

Partiendo de esto, se debe recordar que como se mencionó anteriormente, son muy pocos los estudios que se han realizado dentro de la Laguna La Reina, por lo que, no fueron encontrados trabajos que expongan las concentraciones de contaminantes orgánicos, como los HTP y los HAP, que puedan afectar la misma, ni tampoco de los parámetros fisicoquímicos, que puedan indicar la calidad o contaminación de esta. Sin embargo, se encontró una investigación titulada “Síndrome de Carenero 1982” que relata la historia de un ecocidio que ocurrió en el Golfo de Carenero, el cual incluye, la Laguna La Reina. Este suceso trajo como consecuencia la mortandad de más de 300 toneladas de peces y de algunas otras especies. Y el encargado de documentar el fenómeno que aconteció y el origen del mismo, fue el investigador Miguel A. Prieto en conjunto con un gran equipo de colaboradores. Determinando dicha afección, como la entrada de un contaminante orgánico persistente (Dioxin) a las aguas del Golfo de Carenero, proveniente de una zona donde se construía una vialidad. Si recordamos, este es un compuesto que no es fácilmente degradable, es persistente, liposoluble y bioacumulable, aunque en este caso por las concentraciones en las que se encontraba también aumentaba considerablemente la salinidad del sistema y lo dejaba completamente sin oxígeno, siendo esta la causa de tan alta mortandad de peces. La presencia de este contaminante en dicho ecosistema, no solo afectaba a la fauna del mismo, sino también a la población y sus futuras generaciones, puesto que, se enfrentaban a “un arma química degenerante y causante de malformaciones congénitas”, dejando en evidencia la gravedad de la presencia del mismo, aun cuando no se determinaron las

concentraciones exactas del mismo. No cabe duda, de que esta ha sido, una de las más grandes afectaciones que ha atravesado la Laguna La Reina, y por lo que es tan importante, que no vuelva a ocurrir, siendo evidente la necesidad de estudiar si en la actualidad este o algún otro contaminante orgánico podría estar perturbando dicho ecosistema (Díaz, 2014).

Por otro lado, tenemos la Laguna de Tacarigua, la cual formar parte del Parque Nacional Laguna de Tacarigua y se considerada dentro del tratado de Ramsar como uno de los cinco “Humedales de Importancia Mundial” (Blanco, 2017). De esta laguna, se encontraron dos trabajos que describen los parámetros fisicoquímicos en diversos puntos de la misma, el primero es un estudio de la calidad del agua del humedal costero, Laguna de Tacarigua, realizado por Díaz, en el año 2012 (figura 14). Y el segundo es una caracterización semicuantitativa de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) presentes en la fracción limo-arcilla, de los sedimentos superficiales del Parque Nacional Laguna de Tacarigua, desarrollado por Luque, en el año 2015 (figura 15). Dentro de este último también se plasman las concentraciones de HTP, al igual que las de cada fracción de hidrocarburos saturados y aromáticos (figura 16). Así como, los HAP que fueron detectados por la misma autora en diversos puntos de muestreo dentro de la Laguna de Tacarigua (figura 17).

Zona	Nombre	Punto	pH	Conductividad (µs/cm)	Temperatura (°C)	Salinidad (%)	Turbidez (NTU)	Profundidad (m)
El Guapo	C. Tuy	PNLT 2	8,5 ± 0,1	24794 ± 568	31,0 ± 0,2	1,7 ± 0,1	26 ± 3	1,9 ± 0,5
	El Guapo	PNLT 3	7,6 ± 0,2	892 ± 376	29,2 ± 0,3	0,16 ± 0,15	160 ± 20	0,8 ± 0,1
	Madre Casaña	PNLT 4	7,3 ± 0,1	163 ± 1	26,8 ± 0,1	0	143 ± 2	1,5 ± 0,5
El Placer	C. Mono	PNLT 5	6,9 ± 0,1	422 ± 367	26,6 ± 0,3	0	27 ± 5	1,1 ± 0,6
	El Placer	PNLT 6	7,8 ± 0,4	12370 ± 4757	29,0 ± 1,1	0,9 ± 0,6	35 ± 20	1,6 ± 0,3
	Las Lapas	PNLT 7	7,1 ± 0,1	897 ± 161	28,4 ± 1,2	0	16 ± 3	1,1 ± 0,1
	Caño Piritai	PNLT 8	6,73 ± 0,04	397 ± 46	29,4 ± 0,6	0	21 ± 2	1,1 ± 0,3
	Carambola	PNLT 9	7,7 ± 0,1	11687 ± 6000	30,6 ± 0,1	0,82 ± 0,04	9 ± 2	1,7 ± 0,2
Laguna Grande	C. San Ignacio	PNLT 10	7,7 ± 0,3	7996 ± 1936	31,3 ± 0,5	0,6 ± 0,1	16 ± 3	1,3 ± 0,2
	C. San Nicolas	PNLT 11	8,3 ± 0,2	29050 ± 5702	29,2 ± 1,3	1,93 ± 0,02	12 ± 3	1,1 ± 0,6
	Laguna Grande	PNLT 12	8,32 ± 0,03	32720 ± 130	29,2 ± 0,1	2,01 ± 0,02	10 ± 2	2,5
	Manatí	PNLT 13	7,4 ± 0,1	27192 ± 1060	27,8 ± 0,4	1,8 ± 0,2	21 ± 4	0,7 ± 0,1
El Cazote	Marapatá	PNLT 14	8,5 ± 0,1	25052 ± 309	29,8 ± 0,3	1,50 ± 0,02	11 ± 3	1,2 ± 0,1
Laguna Arena	Club Miami	PNLT 16	8,2 ± 0,1	28620 ± 418	31,2 ± 0,2	1,73 ± 0,06	8 ± 4	1,0 ± 0,4
	Tunel del Amor	PNLT 18	8,2 ± 0,2	18726 ± 2638	30,2 ± 0,8	1,7 ± 0,2	34 ± 27	1,0 ± 0,2
Boca	Boca	PNLT 19	8,72 ± 0,03	50400 ± 442	29,5 ± 0,3	3,2 ± 0,02	5,8 ± 0,3	2,4 ± 0,9

Figura 14. Parámetros fisicoquímicos reportados en Díaz (2012) para diversos puntos de muestreo en la Laguna de Tacarigua.

Punto (PNLT)	T (° C)	Ph	Cond (µs/cm)	Prof(m)
Caño El Mono (PNLT-1)	30,3	6,57	2.404	0,25
Las Lapas (PNLT-2)	33,8	8,62	64.700	1,5
Caño Pirital (PNLT-3)	35,4	8,54	66.500	0,3
Carambola (PNLT-4)	33,6	8,37	65.200	0,5
Caño San Nicolás (PNLT.5)	32,9	8,68	65.100	1
Caño San Ignacio (PNLT-6)	31,8	8,64	64.800	1
Manati (PNLT-7)	33,0	8,72	65.100	0,3
Marapatá (PNLT-8)	31,9	8,66	65.300	0,5
Cañaveral (PNLT-9)	31,8	8,49	65.400	1

Cond= Conductividad
T= temperatura

Prof= Profundidad

Figura 15. Parámetros fisicoquímicos reportados en Luque (2015) para diversos puntos de muestreo en la Laguna de Tacarigua.

Punto (PNLT)	Extracto Orgánico ±0,01 (%)	Fracción hidrocarburos saturados ±0,01 (%)	Fracción hidrocarburos aromáticos ±0,01 (%)
Caño El Mono (PNLT-1)	3,75	1,53	0,42
Las Lapas (PNLT-2)	6,74	0,70	0,79
Caño Pirital (PNLT-3)	4,59	1,61	0,3
Carambola (PNLT-4)	5,35	1,09	0,74
Caño San Nicolás (PNLT.5)	2,21	0,31	0,12
Caño San Ignacio (PNLT-6)	0,73	0,37	0,14
Manati (PNLT-7)	3,38	0,85	0,39
Marapatá (PNLT-8)	0,92	0,34	0,26
Cañaveral (PNLT-9)	2,44	0,68	0,29

Figura 16. Concentraciones de HTP (extracto orgánico), hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos reportados en Luque (2015) para diversos puntos de muestreo en la Laguna de Tacarigua.

Punto (PNLT)	F	An	P	B[a]An	C	B,[g,h,i]Per	NI
Caño El Mono (1)	x	x	---	x	---	---	x
Las Lapas (2)	x	x	X	x	---	X	x
Caño Pirital (3)	x	x	---	x	---	---	x
Carambola (4)	x	x	---	x	x	X	x
Caño San Nicolás (5)	---	x	X	x	---	---	x
Caño San Ignacio (6)	x	x	---	---	---	---	x
Manatí (7)	x	x	---	---	---	---	x
Marapatá (8)	---	---	---	---	---	---	---
Cañaveral (9)	---	x	---	x	x	---	x
X= Detectado --- = No detectado NI= No identificado							

Figura 17. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) que fueron detectados y reportados en Luque (2015) dentro de diversos puntos de muestreo en la Laguna de Tacarigua.

2.7 Antecedentes

A continuación, se detallan las diversas investigaciones realizadas a nivel nacional e internacional, sobre contaminantes orgánicos (HTP y HAP), que sustentan el presente trabajo de investigación.

2.7.1 Nacionales

Fuentes, Dakdouk, Rojas de Astudillo, Escalona y Ramírez (2012): Estudiaron en junio de 2007 y abril de 2008, la presencia, la concentración y las fuentes de 14 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en muestras de sedimento superficiales del saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. Empleando, una extracción por ultrasonido, como procedimiento para retirar los HAP de los sedimentos; los cuales una vez separados fueron purificados, mediante una columna cromatográfica preparada en una pipeta Pasteur, para finalmente, ser sometidos a una cromatografía de alta resolución (HPLC) en un cromatógrafo con inyector automático y detector de fluorescencia. Los resultados mostraron la presencia únicamente de seis HAPs, tres de baja masa molecular (HAPBs): naftaleno, fenantreno y antraceno (2 y 3 anillos) y tres de

alta masa molecular (HAPAs): fluoranteno, pireno y benzo[b]fluoranteno (4 y 5 anillos). Además, las concentraciones totales de los HAP fueron más altas en abril de 2008 (32,93 – 104,50 ng/g) que en junio de 2007 (21,21 – 78,74 ng/g), siendo el fluoranteno el contaminante más abundante en ambas fechas. Sin embargo, por las bajas concentraciones registradas, en ninguno de los dos periodos los HAPs presentes no superaron el criterio de calidad para sedimentos estándar, establecido por las normas de Gerencia de Sedimentos del Estado de Washington (WAC) para cada uno, ni tampoco, el intervalo de efectos bajos de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de EEUU (NOOA), razón por la cual, los autores clasifican el ecosistema como poco afectado. Finalmente, tomando en cuenta diversas referencias bibliográficas y algunas relaciones molares de HAP como, fluoranteno/pireno (>1), fluoranteno/(fluoranteno+pireno) ($>0,5$), antraceno/(antraceno+fenantreno) ($<0,1$) y naftaleno/fenantreno (>1), determinaron que estos compuestos provienen mayormente por fuentes de origen pirogénico, asociado a la quema de biomasa vegetal, la combustión incompleta de productos derivados del petróleo, que son emitidos por vehículos a motor, rodantes y flotantes, así como, a la incineración de basura y las descargas irresponsables de residuos de aceites.

Brun (2013): Estudió la distribución espacial y temporal de la concentración de los elementos carbono (C), nitrógeno (N) y azufre (S) en la fracción limo-arcilla (lodo), en sedimentos de fondo procedentes del Parque Nacional Laguna de Tacarigua. Evaluando la misma en tres periodos distintos, marzo de 2010, marzo de 2011 y agosto de 2011. Obteniendo que las mayores concentraciones de estos elementos fueron detectadas en la zona oriental de la laguna, mientras que en la zona occidental las concentraciones fueron más bajas, lo que probablemente se deba a la dinámica propia del sistema lagunar. Además, concluye que las altas concentraciones de carbono orgánico (CO) posiblemente se deban a la alta proporción de materia orgánica proveniente de los manglares, así como, de las diversas actividades antrópicas que se realizan en distintas zonas de la laguna. Al mismo tiempo, indica que los manglares, las algas (fitoplancton) y las actividades agrícolas y ganaderas son la fuente principal de N en el sistema. Mientras que los valores de azufre total (ST) en el periodo de lluvia para el Caño San

Nicolás y el Caño Piritál fueron atípicos, lo que probablemente supondría la formación de compuestos organo-sulfurados que favorecen la conservación de la materia orgánica en el sedimento. Para finalizar, mencionó que de acuerdo al valor obtenido en la relación C/N, se puede presumir que la materia orgánica seguramente proviene del fitoplancton.

Luque (2015): Realizó la caracterización semi-cuantitativa de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), presentes en la fracción lodo, de los sedimentos de fondo, del Parque Nacional Laguna de Tacarigua. Dentro de la cual identificó únicamente cinco de los dieciséis HAP considerados por la US-EPA como contaminantes prioritarios. Estos fueron, antraceno, fenantreno, pireno, benzo[a]antraceno y criseno, los cuales después de emplear las diversas relaciones de índices moleculares, como, antraceno/(antraceno+fenantreno) ($>0,1$), fenantreno/antraceno (<10) y Benzo[a]antraceno/(Benzo[a]antraceno+Criseno) ($>0,35$), mostraron que el origen de los HAP identificados es pirogénico y se asocia a quema de madera, incendios forestales, combustibles fósiles, entre otros. Asimismo, indicó que el sector de Las Lapas, Caño Piritál y Carambola fueron las zonas que mostraron la mayor presencia de HAP, lo cual probablemente se asocie a las diversas actividades agropecuarias, domésticas y al crecimiento poblacional de los alrededores de la laguna. Para finalizar, mencionó que el sector Marapatá fue el que exhibió la menor influencia de HAP en la Laguna, lo que seguramente se deba a la poca actividad antrópica que hay en esa zona.

Martins (2017): Determinó la presencia y distribución de hidrocarburos extraíbles en muestras de agua y sedimento, dentro de la zona costera del Edo. Vargas, específicamente desde Catia la Mar hasta Naiguatá. Separando la fracción orgánica de las muestras de sedimentos mediante una extracción Randall y de las de agua, a través de una extracción por ultrasonido. Dicha fracción fue separada en sus distintos componentes (saturados y aromáticos), empleando una columna cromatográfica preparada en una pipeta Pasteur. Obteniendo como resultado que los hidrocarburos extraíbles, se encuentran presentes en toda la zona costera estudiada, con concentraciones en sedimento fino que varían entre $0,0260 \pm 0,0009$ y $0,78 \pm 0,01$, siendo la zona este (Naiguatá) la menos afectada. Asimismo, a través de las relaciones

entre los porcentajes de hidrocarburos saturados y aromáticos en las muestras de sedimentos logró inferir dos fuentes de contaminación antrópica, una que se debe directamente al combustible y aceite empleado por las embarcaciones de la zona y otra que proviene del aporte de los drenajes de aguas servidas y ríos que desembocan en algunas zonas específicas. Además, señala que las mayores concentraciones de hidrocarburos extraíbles en sedimentos, están presentes en el Club Caraballeda Privada ($0,78 \pm 0,01\%$) y en el Puerto de la Guaira ($0,27 \pm 0,005\%$ y $0,32 \pm 0,01\%$), sin embargo, estos valores no sobrepasan los límites nacionales permitidos (10.000 ppm). A su vez, estas mismas zonas en conjunto con la de Puerto Viejo, superan los límites para hidrocarburos aromáticos en sedimentos que estableció la UNESCO en 1984 (70 ppm), con concentraciones de $1517,046 \pm 0,001$ ppm en el Club Caraballeda Privada; $120,976 \pm 0,001$ ppm y $254,559 \pm 0,001$ ppm, en el Puerto de la Guaira y $271,731 \pm 0,001$ ppm en Puerto Viejo. Para finalizar, señala que en las muestras de agua de las dos zonas mencionadas inicialmente (Club Caraballeda Privada y Puerto de la Guaira) también se consiguieron las mayores concentraciones de hidrocarburos aromáticos, $0,5969 \pm 0,0009\%$ y $0,271 \pm 0,002\%$ - $0,548 \pm 0,001 \%$, respectivamente. Mientras que destaca que, desde la zona este de Naiguatá hasta Caraballeda Privada, se encuentran los sectores menos alterados por contaminantes orgánicos.

Delfín (2019): Evaluó la concentración de hidrocarburos totales de petróleo extraíbles presentes en muestras de agua destinadas al consumo humano dentro del Parque Nacional Waraira Repano. Empleando para extraer la fracción orgánica de las muestras, una extracción líquido-líquido con cloroformo como solvente, los cuales posteriormente fueron separados en sus fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos, mediante una micro-columna cromatográfica en una pipeta Pasteur. Donde se evidenciaron las altas concentraciones (8,14 – 34,65 mg/L) de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) que tienen estas aguas que pueden ser obtenidas y consumidas por el ser humano en los diversos puntos de aprovechamiento que dispone el Parque Nacional. Incluso superan por mucho los límites máximos permitidos a nivel nacional e internacional, para aguas destinadas al consumo humano (0,15 mg/L y 0,3 mg/L respectivamente). Por otra parte, señaló que las distintas fracciones saturadas y aromáticas obtenidas sugieren que

estos contaminantes orgánicos provienen de diversas fuentes antrópicas y pirolíticas, en otras palabras, por combustión incompleta de biomasa a causa de incendios forestales o por aquellos hidrocarburos que provienen de la gasolina y los aceites minerales y son liberados por los motores de los vehículos. Finalmente, mencionó que las zonas que presentaron mayor contenido de hidrocarburos aromáticos se encuentran desde el este de la quebrada Chacaíto hasta la zona del sector Cachimbo, atribuido a la gran cantidad de incendios forestales registrados en dichos sectores. Mientras que, las zonas del sector Lagunazo y Los Venados son las menos afectadas por los HTP.

2.7.2 Internacionales

Adeniji, Okoh y Okoh (2017): Evaluaron las concentraciones de hidrocarburos totales del petróleo (HTP) desde enero hasta mayo de 2016, en cinco puntos de muestreo dentro del estuario del río Buffalo en Sudáfrica, mediante muestras de agua y sedimentos superficiales. Donde, fueron medidos in situ parámetros fisicoquímicos como: la temperatura, el pH, la conductividad eléctrica, sólidos totales disueltos, turbidez, oxígeno disuelto y sólidos suspendidos totales. Cabe destacar, que las muestras de sedimentos fueron analizadas por el método gravimétrico en busca de contenido de humedad, carbono orgánico y materia orgánica. Lo que mostró, que en ambas temporadas (verano y otoño) las concentraciones de HTP en sedimentos se correlacionaban significativamente con el carbono orgánico presente en las mismas. Por otra parte, una vez obtenida la fracción orgánica presente, mediante una extracción líquido-líquido con n-hexano como solvente (muestras de agua) y una extracción Soxhlet con diclorometano como solvente (muestras de sedimentos), esta fue analizada por cromatografía de gases con detector de ionización a la llama (FID), el cual arrojó resultados de HTP que variaron de 7,65 a 477 $\mu\text{g/L}$ en agua, y de 12,59 a 1100 mg/Kg en sedimentos, cada una con medias de $146,50 \pm 27,96 \mu\text{g/L}$ y $209,81 \pm 63,82 \text{ mg/Kg}$ respectivamente, observándose las concentraciones más altas en E1 (entrada del río Buffalo) y en E3 (segundo arroyo), lo cual asocian a descargas de efluentes industriales, lixiviados de un vertedero cercano y escorrentías urbanas/agrícolas. Sin embargo, las muestras de agua generalmente fueron inferiores al límite estándar de la Unión Europea (UE) de 300 $\mu\text{g/L}$, mientras que, los niveles de HTP en sedimentos excedieron el valor objetivo de 50 mg/Kg reportado

por “Environmental Guidelines and Standards for the Petroleum Industry in Nigeria” (EGASPIN) para aceite mineral, pero estuvieron por debajo del valor de intervención de 5000 mg/Kg. Finalmente, es esencial destacar que las proporciones de n-alcanos sugieren que estos hidrocarburos no solo provienen de fuentes antrópicas, sino que algunos también son de origen natural.

Inyang, Aliyu y Oyewale (2018): Evaluaron la concentración de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) presentes en muestras de agua y sedimento superficiales, del río Qua-Iboe, en el estado Akwa-Ibom, Nigeria. La fracción orgánica fue extraída en las muestras de agua mediante una extracción líquido-líquido con diclorometano como solvente, mientras que en las muestras de sedimentos se empleó una extracción Soxhlet también con diclorometano como solvente. Una vez obtenida la fracción orgánica, esta fue separada en una columna cromatográfica y posteriormente analizada por cromatografía de gases con un detector de ionización a la llama (GC-FID). Los resultados mostraron una variación de HTP en muestras de agua, que va desde 90 a 250 µg/L, mientras que en sedimentos los mismos variaron de 270 hasta 830 mg/Kg, con valores medios de $168,33 \pm 59,29$ µg/L y $606,83 \pm 229,48$ mg/kg. Siendo las concentraciones de HTP en muestras de agua inferiores al límite estándar de 300 µg/L establecido por la Unión Europea (UE). Asimismo, la concentración de HTP presente en las muestras de sedimento superaron el valor objetivo de 50 mg/Kg establecido por “Environmental Guidelines and Standards for the Petroleum Industry in Nigeria” (EGASPIN) para aceite mineral, pero estuvieron por debajo del valor de intervención de 5000 mg/Kg. Lo cual indica el fuerte impacto que tienen las actividades industriales petroleras en la zona y subraya la necesidad de una remediación temprana con el fin de prevenir efectos adversos en la salud.

Martins et al. (2018): Determinaron las concentraciones de diversos marcadores orgánicos como hidrocarburos alifáticos (HA), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), esteroides fecales y alquilbencenos lineales (LAB), en muestras de sedimentos superficiales, con el fin de evaluar una posible contaminación cerca de un arrecife costero en la costa oeste de La Habana, Cuba. La obtención de la fracción orgánica de las

muestras se realizó a través de una extracción Soxhlet empleando una mezcla de diclorometano y hexano (1:1 v/v) como solvente; una vez obtenida esta fracción la misma fue separada mediante una cromatografía de columna, para posteriormente ser analizados los HA y los esteroides fecales por cromatografía de gases con un detector de ionización a la llama (GC-FID) y los HAP y LAB por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS). Donde los niveles de HA oscilaron en un rango de 1,24 a 135,6 $\mu\text{g/g}$, los de HAP no superaron los 2.133 ng/g, los esteroides fecales se encontraban en un rango de 0,03 a 1,54 $\mu\text{g/g}$ y el total de LAB no superaron los 22,7 ng/g. Concluyendo, que las concentraciones de HA y de HAP obtenidas, indicaban contaminación por productos del petróleo y sus derivados, así como, residuos de combustibles fósiles, combustión de biomasa y de carbón. De la misma forma, se mencionó que las concentraciones más altas se obtuvieron en zonas cercanas a la Bahía de La Habana y en fuentes de entradas de aguas servidas sin tratar. Estas concentraciones iban disminuyendo desde la bahía hacia los sitios exteriores.

Balgobin y Ramroop Singh (2019): Cuantificaron los HAP presentes en sedimentos de una zona costera que está industrializada y urbanizada en Trinidad y Tobago; durante estaciones secas y húmedas. Extrayendo la fracción orgánica de las muestras mediante un sistema de extracción acelerada de solvente con un equipo Dionex ASE 350, empleando diclorometano como solvente. Una vez obtenida esta fracción la misma se separó en una columna cromatográfica, donde se eluyó con 25 mL de hexano para obtener la fracción alifática (hidrocarburos saturados) y con 35 mL de una mezcla hexano-diclorometano (4:1 v/v) para extraer la fracción aromática (hidrocarburos aromáticos), la cual posteriormente fue analizada por un sistema Thermo 8000 de cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo (GC-MS/MS). Se observó que los HAP eran significativamente más altos en el periodo de lluvias (481,2 $\mu\text{g/Kg}$), que en la estación seca (410,2 $\mu\text{g/Kg}$). Además, las zonas costeras donde se encuentran las actividades industriales, urbanas y petroleras mostraron los niveles más elevados de HAP, obteniendo, a través de una Factorización de Matriz Positiva, que los mismos se originaron a partir de fuentes petrogénicas, pirogénicas y naturales. Siendo la combustión vehicular de gasolina y diésel la principal

fuelle de HAP en los sedimentos marinos, sin embargo, la combustión industrial y de la biomasa, así como los derrames de petróleo, también contribuyen al total de los HAP registrados en la zona. Finalmente, analizaron los riesgos relacionados al cáncer y los que no, indicando que existe un alto riesgo de cáncer para la población por la ingesta de mariscos, siendo en la estación húmeda más predominantes que en la seca.

Chikeru et al. (2021): Evaluaron las concentraciones de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) en muestras de agua y sedimentos superficiales de Woji Creek en el Estuario del delta del Níger del estado de Rivers, Nigeria. Con el fin de determinar el riesgo potencial que tiene la presencia de estos contaminantes a lo largo del arroyo. Igualmente, fueron medidos diversos parámetros fisicoquímicos in situ, entre los que destacan el pH, temperatura, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto y sólidos totales disueltos. Para extraer la fracción orgánica de las muestras de sedimento, se colocaron 10 g de las mismas en un balón de extracción con diclorometano como solvente, el cual se agitó vigorosamente por 2 minutos aproximadamente, una vez asentada la fase sólida se filtra la mezcla extraída. En el caso de las muestras de agua se empleó una extracción líquido-líquido con diclorometano como solvente. Las muestras obtenidas posteriormente fueron analizadas por cromatografía de gases. Las concentraciones de HTP en muestras de agua mostraron un rango de variación que va desde $1,010 \pm 0,120$ mg/L hasta $3,639 \pm 1,121$ mg/L; mientras que en las muestras de sedimento las mismas variaron desde $3,162 \pm 0,307$ mg/Kg hasta $8,758 \pm 0,697$ mg/Kg, lo que reveló que en las muestras de sedimentos las concentraciones de estos compuestos eran más altas que en las muestras de agua. De igual forma, los índices de diagnóstico arrojaron que los hidrocarburos presentes en la zona provenían de una fuente petrogénica, asociada al transporte ilegal de productos derivados del petróleo que constantemente provoca derrames, lo cual representa una amenaza ecológica para los organismos de aguas superficiales. Aunque, la evaluación del riesgo para la salud humana no evidenció ningún riesgo para la misma.

3. Marco Metodológico

A continuación, se presenta la metodología que se empleó para alcanzar los objetivos propuestos dentro de la presente investigación. Describiendo como fue el muestreo de agua y sedimentos superficiales en ambas lagunas durante la etapa de campo. Así como, el tratamiento y análisis de las mismas dentro de una etapa de laboratorio posterior.

3.1 Etapa de Campo

A finales del mes de enero del año 2023, fue realizado un muestreo no probabilístico de tipo intencional, dentro de la Laguna de Tacarigua y la Laguna La Reina. Ubicando los puntos de muestreo según las zonas de desembocaduras de caños y ríos, provenientes de zonas pobladas, con la finalidad de evidenciar cualquier aporte antrópico de HTP procedentes de las mismas. En la tabla 6, se puede observar la identificación de los puntos de muestreo, así como las coordenadas geográficas de los mismos, detalladas bajo el datum WGS-84. Por otra parte, las figuras 18 y 19 muestran la ubicación geográfica de los puntos de muestreo de la Laguna de Tacarigua y de la Laguna La Reina, respectivamente.

Tabla 6. Coordenadas Geográficas de los puntos de muestreo en ambas lagunas.

Zona de Estudio	Punto de Muestreo	Identificación	Coordenadas Geográficas (Datum WGS-84)	
Laguna de Tacarigua	Entrada caño El Mono	LT1	10° 15' 38,66" N	65° 51' 56,40" W
	Entrada caño Pirital	LT2	10° 15' 38,62" N	65° 51' 37,80" W
	Entrada Madre	LT3	10° 17' 22,69" N	65° 53' 0,00" W
	Cazanhas - El Guapo			
	Boca de la Laguna	LT4	10° 18' 16,50" N	65° 52' 25,80" W
Laguna La Reina	Barra	LT5	10° 18' 15,96" N	65° 52' 16,38" W
	Entrada Río Curiepe	LR1	10° 30' 16,00" N	66° 7' 19,00" W
	Entrada Quebrada	LR2	10° 31' 23,76" N	66° 7' 20,58" W
	Las Flores			
	Corazón de la Laguna	LR3	10° 31' 24,90" N	66° 7' 14,52" W

Ensenada Guayacán

LR4

10° 32' 14,58" N

66° 7' 21,90" W

Buche

LR5

10° 32' 11,58" N

66° 5' 35,94" W

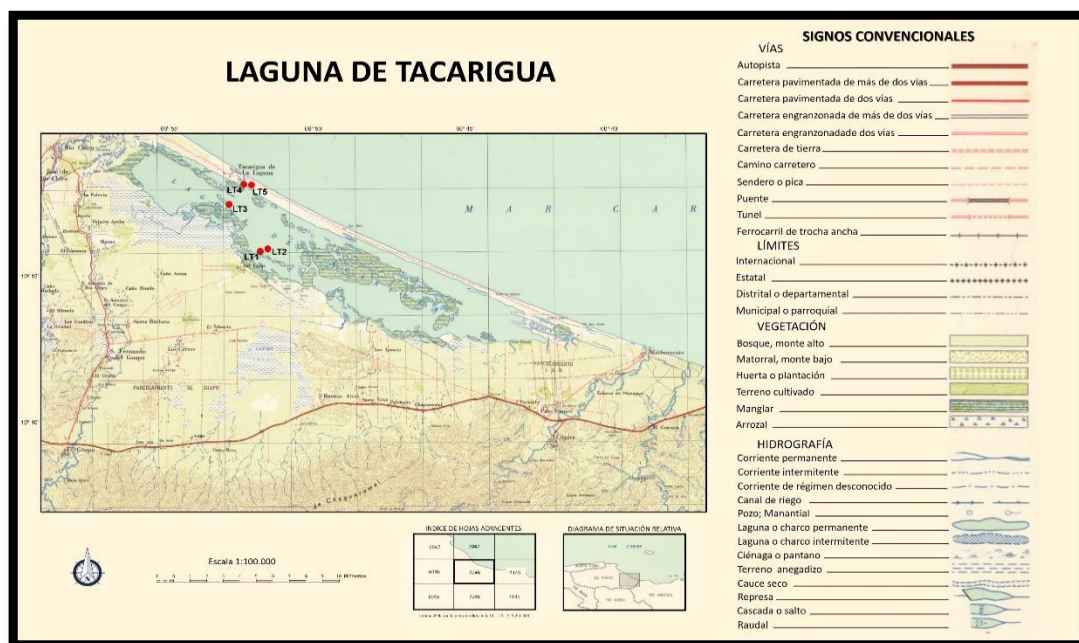


Figura 18. Ubicación geográfica de los puntos de muestreo de agua y sedimentos superficiales de fondo de la Laguna de Tacarigua (Modificado de Dirección de Cartografía Nacional, 1964).

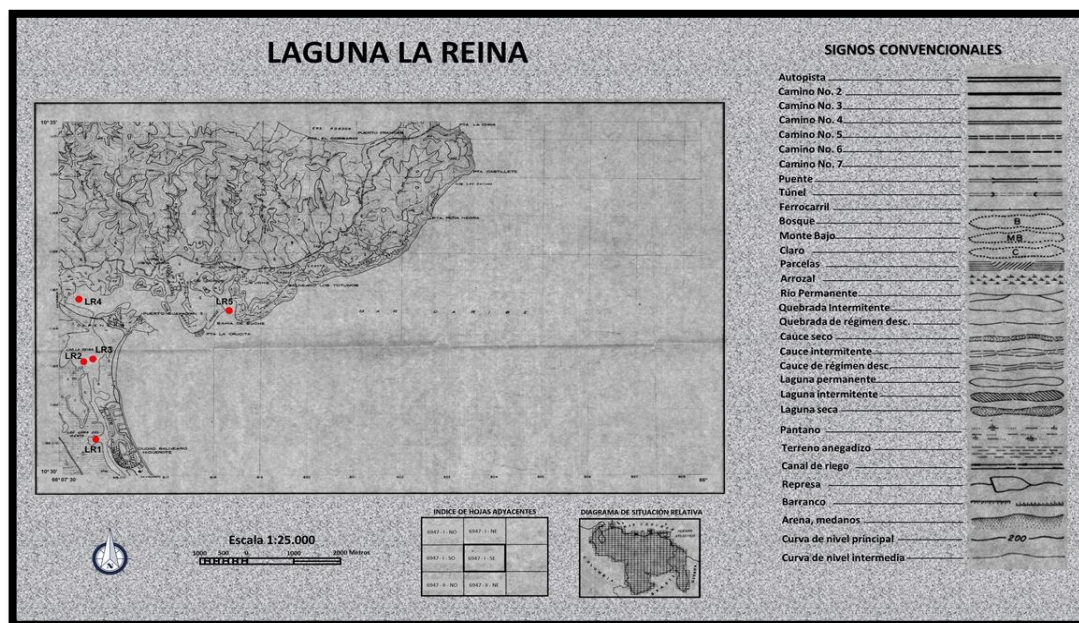


Figura 19. Ubicación geográfica de los puntos de muestreo de agua y sedimentos superficiales de fondo de la Laguna La Reina (Modificado de Dirección de Cartografía Nacional, 1979).

3.1.1 Muestreo de Agua

Para el muestreo de agua fue empleada una botella de polietileno de alta densidad 500 mL, previamente lavada y curada con acetona. La cual fue sumergida a una profundidad de aproximadamente 50 cm de la superficie de la laguna. Posteriormente, las mismas fueron filtradas en campo, a través de un filtro de celulosa de 0,45 μm , para finalmente ser preservadas en nevera a una temperatura alrededor de 4 °C, hasta su traslado al laboratorio para sus análisis posteriores.

3.1.2 Muestreo de Sedimentos

Para el muestreo de sedimentos, se empleó una draga tipo Ekman pequeña, recolectando los primeros 10 cm de sedimento superficial. Los mismos fueron almacenados en bolsas plásticas (Ziploc) y congelados en cava hasta sus análisis posteriores.

3.2 Etapa de Laboratorio

La metodología general que se trabajó en esta etapa, para el tratamiento de las muestras de agua y sedimentos superficiales del fondo de las lagunas de Tacarigua y La Reina, es detallada en el esquema de la figura 20.

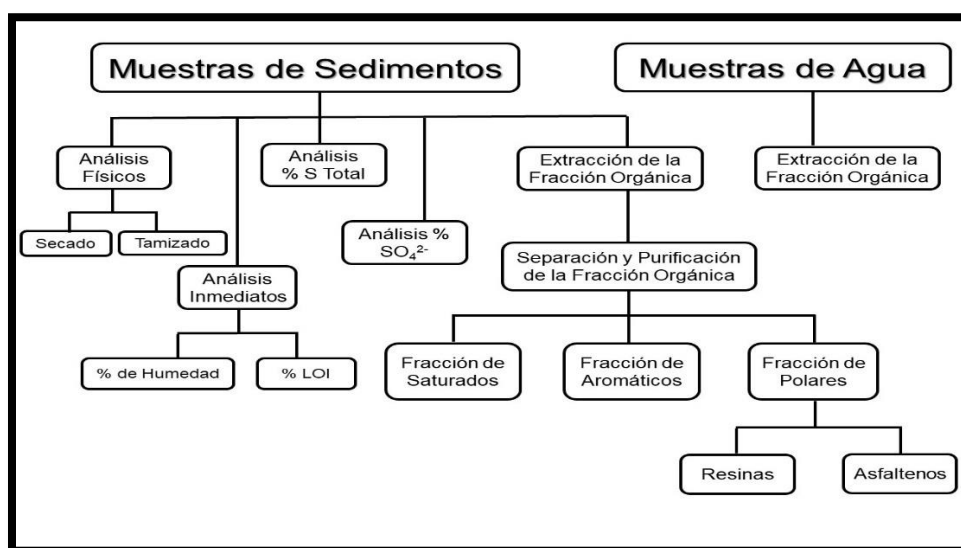


Figura 20. Metodología general para tratamiento de muestras de agua y sedimento.

3.2.1 Análisis Físicos en Muestras de Sedimentos

Una vez en el laboratorio, las muestras de sedimento fueron retiradas de las bolsas plásticas y puestas a secar en la campana a condiciones normales (25 °C y 1 atm de presión), manteniéndolas lejos de la luz solar, para así evitar la proliferación de bacterias. Una vez secas, se procedió a pesar cada una de las muestras para obtener su masa inicial y posteriormente ejecutar el tamizado de las mismas, mediante un tamiz de 120 mallas marca Laboratory Test Sieve (figura 21), el cual equivale a 3 Φ y se encuentra certificado bajo la norma E11 de la ASTM (2001). Dicho tamiz, separó la muestra de sedimento en 2 fracciones, una con granulometría menor a los 3 Φ (inferior a arena muy fina) y otra fracción gruesa, mayor a los 3 Φ (desde arena fina hasta grava). Dichas fracciones fueron homogenizadas a través de la técnica de cuarteo, para finalmente ser pesadas y obtener las proporciones de cada una de estas fracciones en las muestras de sedimentos.



Figura 21. Tamiz 120 mallas, marca Laboratory Test Sieve.

3.2.2 Análisis Inmediatos en Muestras de Sedimentos

A las muestras de sedimento, adicionalmente, se le realizaron algunos análisis inmediatos que permitieron tener una apreciación inicial de las condiciones y características composicionales de las zonas. Los mismos son el porcentaje de humedad y el porcentaje de pérdida por ignición (LOI) cuya metodología se describe a

continuación. Es esencial resaltar, que todos los ensayos siguientes se realizarán sobre la fracción fina de las muestras.

3.2.2.1 Porcentaje de Humedad

El % de humedad se determinó bajo el método D3173 – 11 (ASTM, 2013). Se pesó 1,0 g de muestra dentro de un crisol de mulita previamente pesado con su tapa, este se llevó a una estufa marca memmert - modelo U40 (figura 22) durante 2 horas, a una temperatura de 105 °C. Luego, se retiró y se dejó enfriar dentro de un desecador, para posteriormente ser pesado. Una vez pesado, se introdujo el crisol de nuevo a la estufa por 10 minutos, transcurrido el tiempo se retiró y se dejó enfriar en el desecador, para ser pesado nuevamente. Dicho proceso se repitió hasta obtener un peso constante. Cabe destacar, que este procedimiento se realizó por triplicado para todas las muestras de sedimentos, logrando calcular a través de la ecuación 1, el porcentaje de humedad a cada réplica, para así posteriormente obtener la media, la desviación estándar y el coeficiente de varianza de los mismos.

$$\% H = \frac{P_0 - P_f}{P_0} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

%H = porcentaje de humedad; P_0 = peso inicial de la muestra; P_f = peso final de la muestra al alcanzar peso constante



Figura 22. Estufa marca memmert, modelo U40.

3.2.2.2 Porcentaje de Pérdida por Ignición (LOI)

El % de LOI se determinó bajo el método DIN 19684 – 3 estandarizado en Alemania en el año 1977 (como se citó en Wilke, 2005). Inicialmente, se colocó la muestra sin humedad dentro de la mufla marca Termo Diseno Selm, modelo TDS - 335 (figura 23) durante 2 horas, a una temperatura de 450 °C. Esta temperatura fue modificada de la planteada originalmente en el método, con el fin de evitar la pérdida de posibles carbonatos presentes en las muestras, los cuales se puedan descomponer alrededor de los 500 °C. Transcurrido este tiempo, se retiró el crisol de mulita y se dejó enfriar en un desecador hasta alcanzar su peso constante. Dicho procedimiento se realizó por triplicado para todas las muestras de sedimentos, logrando calcular mediante la ecuación 2, el porcentaje de pérdida por ignición a cada réplica, para así posteriormente obtener la media, la desviación estándar y el coeficiente de varianza de los mismos.

$$\% LOI = \frac{P_0 - P_f}{P_0} \times 100 \quad \text{Ec. 2}$$

% LOI = porcentaje de pérdida por ignición; P_0 = peso inicial de la muestra (sin humedad); P_f = peso final de la muestra después de la ignición (peso constante)



Figura 23. Mufla marca Termo Diseno Selm, modelo TDS - 335.

3.2.3 Determinación de Azufre Total en Muestras de Sedimentos

Adicionalmente, fue pesado aproximadamente un 1,0 g de cada una de las muestras de sedimentos, para que fueran analizadas en el laboratorio de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la UCV, mediante un equipo LECO modelo CS-200 (figura 24), con la finalidad de determinar el % de Azufre Total presente en las mismas.



Figura 24. LECO Modelo CS-200.

3.2.4 Determinación de iones Sulfato (SO_4^{2-}) en Muestras de Sedimentos

También se determinó el % de iones sulfato (SO_4^{2-}) presentes en las muestras de sedimentos siguiendo una modificación del método turbidimétrico reseñado en la norma C1580-15 propuesta por la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales, y en la norma venezolana 2189-84 propuesta por la Comisión Venezolana de Normas Industriales (ASTM, 2015; COVENIN, 1984). Inicialmente, se tomó ácido sulfúrico (H_2SO_4) de concentración 0,00986M para preparar una solución madre de 100 ppm en un balón de 500 mL y luego por dilución patrones de 5, 10, 25, 35 y 40 ppm en balones de 200 mL, para la curva de calibración del equipo. Al mismo tiempo, en un envase de plástico se preparó un reactivo acondicionador, compuesto por 25,0 g de cloruro de sodio (NaCl), 100 mL de H_2O , 33,5 mL de alcohol etílico, 10 mL de HCl y 16,70 mL de glicerol.

Además, se pesaron aproximadamente 20,0 g de muestra en una fiola de 125 mL, a la cual se le agregaron 50 mL de agua destilada y un agitador magnético. Esta mezcla fue llevada a una plancha de agitación durante una hora. Una vez transcurrido este tiempo, la misma fiola fue retirada de la plancha y llevada a una campana donde se dejó reposar hasta el día siguiente. Posteriormente, se tomó el sobrenadante y se reservó, cada muestra, en un envase de plástico, para luego ser filtradas en un embudo que tenía lana de vidrio en la parte inferior y carbón activado en la parte superior. Sin embargo, también fue necesario pasar cada muestra por un filtro de celulosa de 0,45 μm , con el fin de quitar cualquier partícula coloidal presente aún en las mismas. Seguidamente, fue tomada una alícuota de 15 mL de las muestras de la Laguna de Tacarigua y de 20 mL de la Laguna La Reina, para llevar a un balón aforado de 50 mL. Por otra parte, fue necesario hacer nuevamente otras disoluciones, por lo que de estos balones se tomó una alícuota de 5 mL que fue transferida a balones de 500, 200 y 100 mL, dependiendo de la muestra y la concentración de azufre total determinada anteriormente en estas. Finalmente, de estos balones y de los que contenían los patrones, se tomó una alícuota de 25 mL, que fue agregada en una fiola de 50 mL, junto con 1,3 mL del reactivo acondicionador y una cucharada de cristales de cloruro de bario (BaCl_2). Esta solución, se llevó a una plancha de agitación exactamente durante 1 min. Transcurrido este tiempo, se transfirió la solución a un tubo de sección circular de vidrio (celda), para introducir la misma en el espectrofotómetro, modelo 1100RS y marca UNICO. El mismo se encontraba en una longitud de onda de 420 nm e indicaba la transmitancia que presentaba cada solución. Con la que posteriormente se pudo calcular la absorbancia de cada muestra (Ley de Lambert – Beer) y a su vez mediante la ecuación de la recta obtenida de la curva de calibración, la concentración de iones sulfatos presentes en cada balón aforado. El esquema de dicha metodología se presenta en la figura 25.

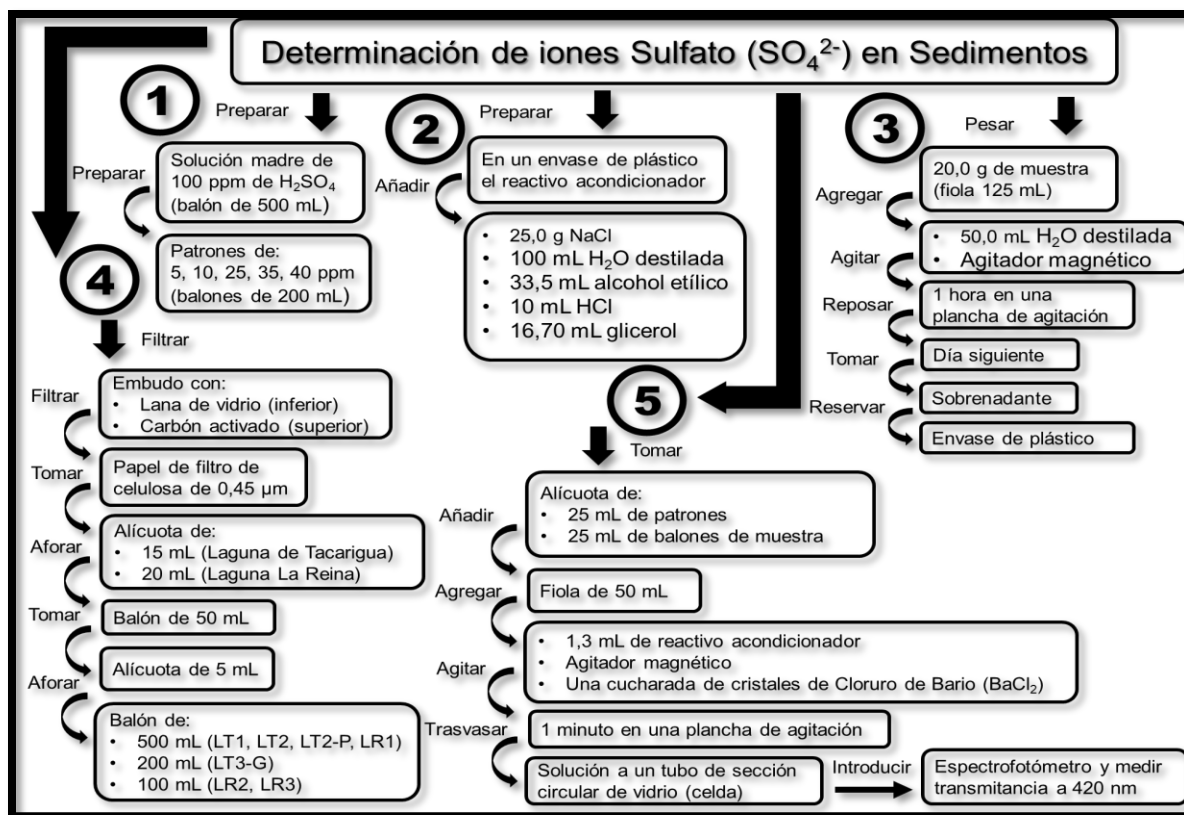


Figura 25. Metodología para la determinación de iones Sulfato (SO_4^{2-}) en muestras de sedimentos.

3.2.5 Extracción de la Fracción Orgánica de las Muestras de Sedimentos

Para extraer la fracción orgánica presente en las muestras de sedimentos se implementó una modificación de la metodología 3541 propuesto por la EPA (1994), que consiste en un método de extracción Soxhlet automatizado, empleando un equipo conocido como Randall. El modelo del mismo es SER 148 de la marca VELP SCIENTIFICA (figura 26), este trabaja bajo un sistema Randall (figura 27), que consiste en tres etapas (Velp Scientifica como se citó en INNOTEC, 2017):



Figura 26. Soxhlet Automatizado - Modelo SER 148, marca VELP SCIENTIFICA.

- **Extracción:** en esta etapa, la muestra entró en contacto directo (mediante la fase de inmersión) con el solvente en ebullición (135 °C). Reduciendo notablemente el tiempo de extracción, gracias a la rápida solubilización en caliente que ocurre (el tiempo de duración de esta fase fue de 1 hora).
- **Lavado:** en esta fase, la muestra entró en contacto con el solvente frío (el tiempo de duración de esta fase fue de 40 minutos).
- **Recuperación:** en esta última etapa, la mayoría del solvente usado fue recuperado (el tiempo de duración de esta fase fue de 1 minutos).

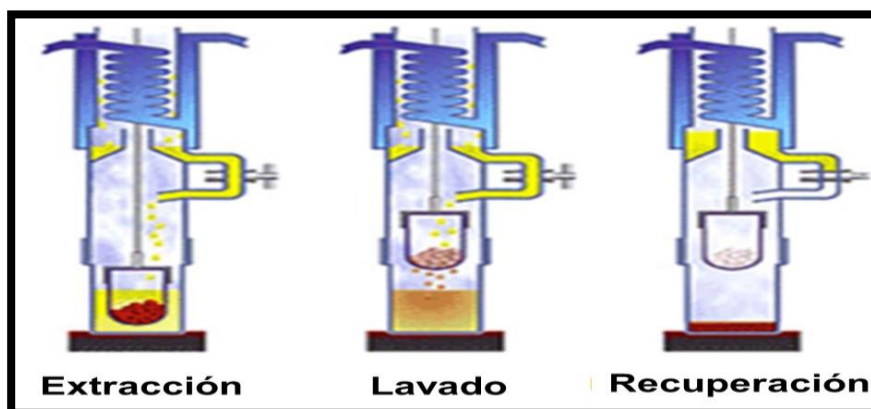


Figura 27. Representación ilustrada del método Randall (modificado de Velp Scientifica, como se citó en INNOTEC, 2017).

De modo que, en un principio se procedió a pesar 10,0 ó 20,0 g de la fracción de sedimento de grano fino ($< 3\Phi$) de cada una de las muestras. La misma se añadió en un dedal de celulosa junto con 5,0 g de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), previamente activado a 400 °C por 4 horas, de la siguiente forma: 2,5 g de Na_2SO_4 , seguido de muestra de sedimento pesada anteriormente y en la parte superior del dedal, los otros 2,5 g del desecante, dicho dedal fue cubierto en la parte superior con algodón, para así evitar la pérdida de material. Cabe destacar que, para las muestras de la Laguna de La Reina, se añadieron 5,0 g de cobre (Cu) al sedimento, por la presencia de Azufre (S) en estos. Posteriormente, estos dedales se instalaron en sus respectivos adaptadores dentro del equipo Randall, agregando a los vasos de extracción 50 mL de diclorometano. Comenzando así, cada una de las etapas mencionadas anteriormente, es fundamental mencionar que dicho proceso fue realizado por triplicado para solo una de las muestras de sedimentos de cada laguna y por duplicado para el resto de las mismas. Una vez finalizada la extracción se dejó enfriar, para posteriormente trasvasar el extracto orgánico obtenido a un vial previamente pesado, obteniendo así los Hidrocarburos Totales de petróleo (HTP) presentes en las muestras de sedimentos. El esquema de la metodología se muestra en la figura 28.

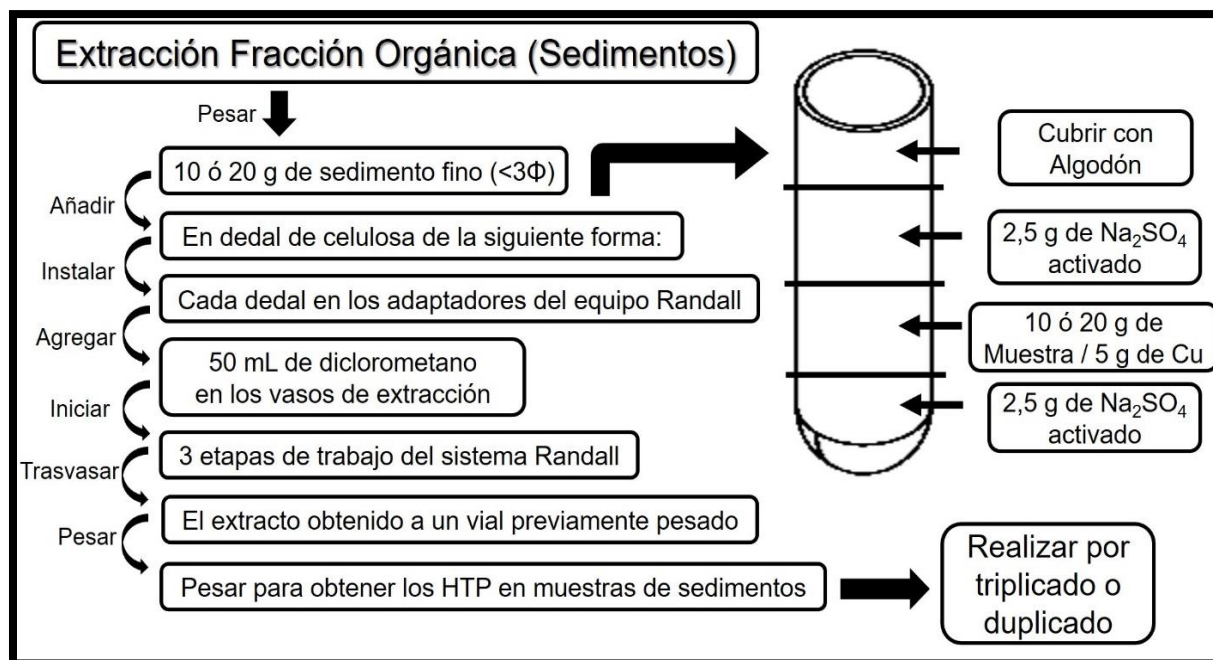


Figura 28. Metodología para extracción de la fracción orgánica de muestras de sedimento.

3.2.6 Tratamiento de la Fracción Orgánica de las Muestras de Sedimentos con Cobre Metálico (Cu)

Posterior a la extracción de la fracción orgánica de las muestras de sedimentos en el Randall, fue necesario tratar las muestras de la Laguna de Tacarigua con cobre metálico debido a la presencia de azufre en estas. De modo que, se trasvasó la fracción orgánica obtenida previamente a un beacker de 100 mL y se le añadieron 25 mL de diclorometano. Este se llevó a la plancha de calentamiento a una temperatura de 38 °C, teniendo en cuenta que la temperatura de ebullición del diclorometano es de 39,6 °C. Una vez que este comenzó a calentar se le fue agregando trozos pequeños de cobre metálico, el cual al reaccionar con el azufre cambia su color cobrizo brillante a uno gris oscuro o negro. Por lo que, se fue agregando cobre hasta observar que el mismo ya no reaccionaba y cambiaba de color. Finalmente, se retiró el beacker de la plancha de calentamiento, se decantó el diclorometano con la fracción orgánica en otro beacker y posteriormente se empleó un filtro de PTFE de 0,45 µm, para retirar restos de óxido de cobre que quedaron en el solvente. Después de filtrado, se dejó enfriar y evaporar el diclorometano, para trasvasar la fracción orgánica a un vial previamente pesado (figura 29).

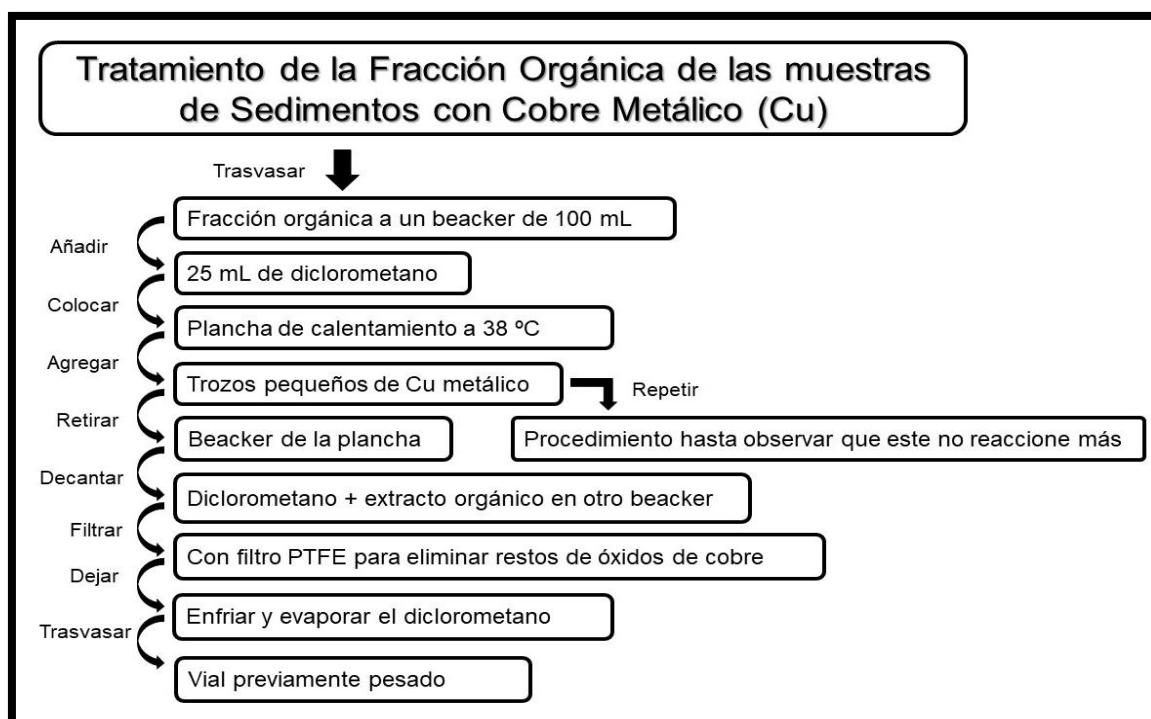


Figura 29. Metodología para tratamiento de la fracción orgánica con cobre metálico (Cu).

3.2.7 Extracción de la Fracción Orgánica de las Muestras de Agua

Una vez en el laboratorio, se realizó una extracción líquido-líquido a las muestras de agua, con el fin de obtener la fracción orgánica presente en cada una de estas. Dicha extracción se llevó a cabo a través de una modificación del método 3510C (EPA, 1996; Reategui y Leal, 2018). Empleando cloroformo (CHCl_3) como solvente extractante. Inicialmente se agregaron 2 cucharadas de cloruro de sodio (NaCl) a las muestras de agua que se encuentran en las botellas, con la finalidad de tratar de garantizar que el agua no pase a la fase del cloroformo una vez que se comience la extracción. Luego, se procedió a añadir la mitad de la muestra de agua (250 mL aproximadamente) en un embudo de separación del mismo volumen. Se le agregaron 20 mL de cloroformo y se agitó por al menos 1 min, abriendo la llave de teflón cada cierto tiempo para liberar la presión en exceso que se genera. Seguidamente, se dejó reposar hasta que se observaron dos fases (figura 30), la de abajo (cloroformo + extracto orgánico) se conservó en un balón de destilación de 250 mL. Esto se repitió dos veces más, hasta que se agregó un volumen de 60 mL de cloroformo a estos primeros 250 mL de muestra. Posteriormente, se tomó la otra mitad de la muestra de agua (250 mL) y se repitió exactamente el mismo procedimiento, conservando todo el cloroformo que contiene el extracto orgánico en el mismo balón de destilación.

Como aún se observaron pequeñas cantidades de agua en el balón de destilación, se debió agregar sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), el cual posteriormente se filtró empleando un filtro de 0,45 μm de PTFE. Una vez hecho esto, se procedió a iniciar la roto-evaporación del mayor volumen de cloroformo posible, sumergiendo el balón en un baño de agua, a aproximadamente 50 rpm y a una temperatura de entre 60 – 65 °C, tomando en consideración que el punto de ebullición del cloroformo es 61,2 °C. Posteriormente, la fracción orgánica con el cloroformo restante, se trasvasó a un vial previamente pesado, el cual fue sellado con un trozo de papel de aluminio que tenía unos pequeños agujeros que permitieron que se evaporará el cloroformo en condiciones normales (25 °C y 1 atm de presión). Finalmente, el extracto orgánico obtenido en el vial, fue pesado, indicando la concentración de Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) presente en cada muestra (figura 31).



Figura 30. Presencia de 2 fases en el embudo de separación.

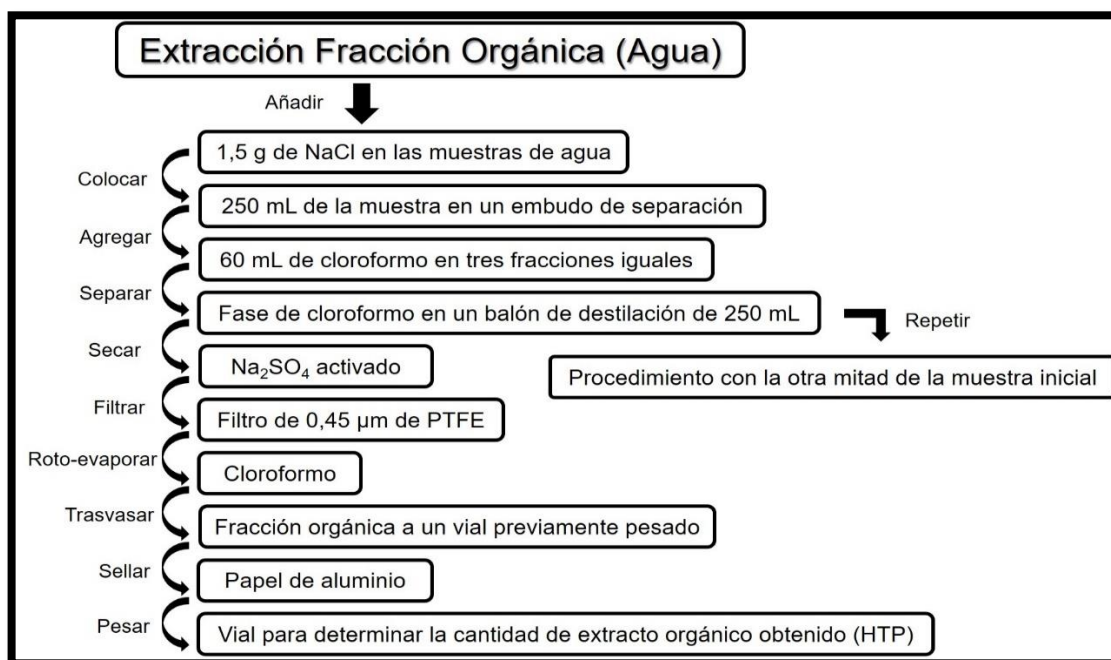


Figura 31. Metodología para extracción de la fracción orgánica de muestras de agua.

3.2.8 Separación y Purificación de la Fracción Orgánica Obtenida de las Muestras de Sedimentos

Finalmente, se realizó la separación del extracto orgánico obtenido de las muestras de sedimentos. Siguiendo una modificación de la metodología 3630C (EPA, 1996). Además, también se tomaron como referencia la metodología empleada por Luque (2015), Martins (2017) y Delfín (2019), solo que la misma se realizó en una columna cromatográfica de vidrio y no en una pipeta pasteur. De manera que, la misma fue empaquetada de la siguiente forma: se colocaron aproximadamente 0,5 cm de algodón en la parte inferior de la columna, con ayuda de una varilla de vidrio y añadiendo n-hexano continuamente se aseguró la ausencia de burbujas de aire. Luego de esto, se agregó la suspensión de gel de sílice en n-hexano (100-200 mallas) activado previamente a 170 °C por 24 horas, dejado alrededor de 3 cm de distancia del tope de la columna, donde se agregó sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), previamente activado a 400 °C durante 4 horas. Finalmente, en la parte superior de la columna se agregó cobre metálico con el propósito de retirar el azufre presente en las muestras de sedimentos.

Una vez acabado el empaquetamiento de la columna cromatográfica, se procedió a sembrar el extracto orgánico, empleando una pequeña cantidad de sílice que permitió concentrar el mismo en una pasta, la cual fue sembrada en la parte superior de la columna. Para finalmente, separar los hidrocarburos saturados empleando 40 mL n-hexano como solvente de elución; los hidrocarburos aromáticos fueron eluidos mediante 80 mL de una mezcla de diclorometano/n-hexano en relación 1:1, la elución de estos últimos compuestos fue seguida a través de una lámpara de luz UV. Posteriormente, las fracciones polares (resinas y asfaltenos) fueron eluidas con 20 mL de metanol. Una vez obtenidas todas las fracciones estas fueron trasvasadas a un vial previamente pesado, logrando determinar la masa obtenida para cada fracción (figura 32).

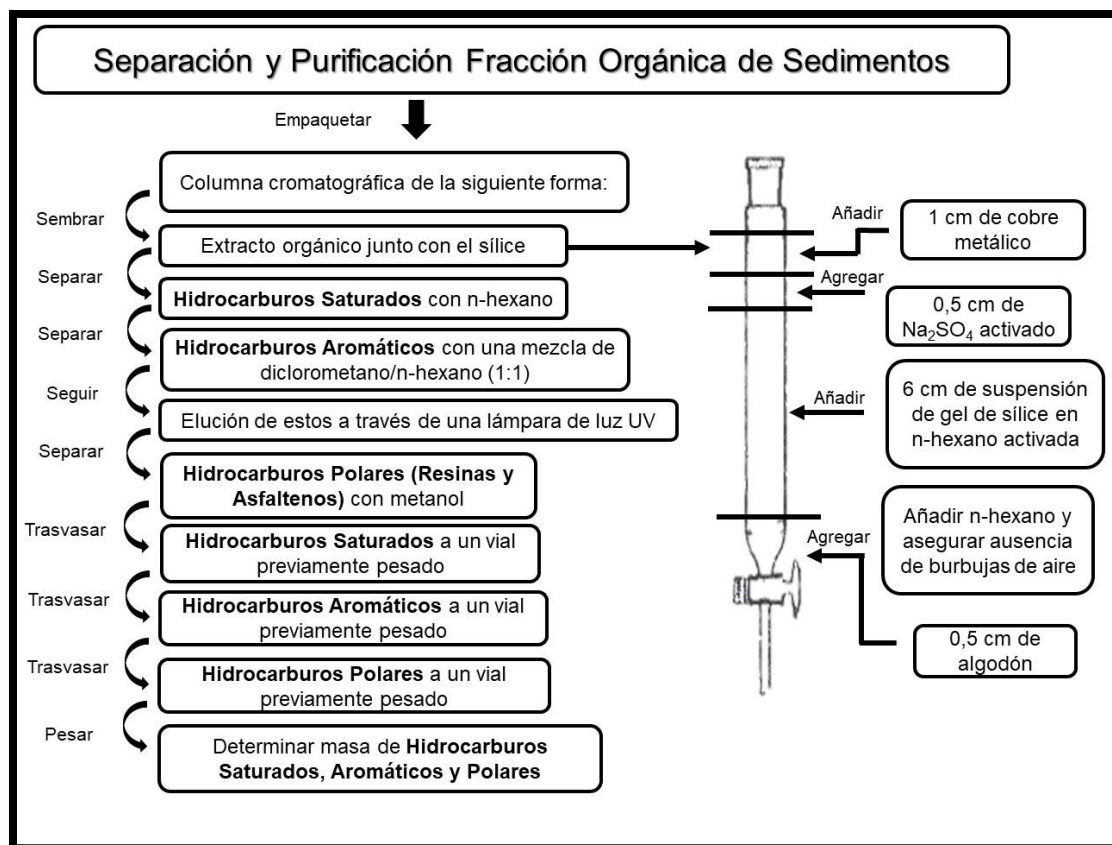


Figura 32. Metodología para separación y purificación de la fracción orgánica de muestras de sedimentos.

3.3 Etapa de Post – Laboratorio

En esta etapa se llevó a cabo el tratamiento estadístico de los datos obtenidos experimentalmente, tanto para las muestras de sedimentos como para las de agua. En esta última, no fue posible aplicar un estudio estadístico, puesto que se tiene una sola muestra de agua en cada punto de muestreo. Sin embargo, en el caso de las muestras de sedimentos, si fue posible realizar una estadística descriptiva, que involucró diversos parámetros estadísticos de tendencia central y de dispersión; como, la media y la desviación estándar de los datos obtenidos, tanto para los análisis inmediatos como para las extracciones de la fracción orgánica de los sedimentos.

4. Presentación y Discusión de Resultados

En esta sección, se llevará a cabo la presentación y discusión de los resultados obtenidos durante esta investigación. Comenzando con los parámetros fisicoquímicos obtenidos al momento de la toma de muestras, seguido por los análisis físicos (fracciones granulométricas) e inmediatos realizados en las muestras de sedimentos (% W y % LOI), continuando con la determinación de Azufre (S) total e iones Sulfato (SO_4^{2-}) de los mismos; así como, aquellos adquiridos, posterior a la extracción de la fracción orgánica, tanto de las muestras de sedimentos como de las de agua.

4.1 Parámetros Fisicoquímicos

Al momento de realizar la toma de muestras en cada laguna, se midieron algunos parámetros fisicoquímicos como la temperatura, salinidad, Sólidos Totales Disueltos (TDS) y conductividad, los cuales son detallados a continuación en las figuras 33 y 34. En la figura 33, podemos notar que, la temperatura en la Laguna de Tacarigua en los diversos puntos varía entre los 24,90 y 28,80 °C. Mientras que, en la mayoría de los puntos de muestreo, los valores de salinidad, TDS y conductividad, varían entre 19,43 - 33,08 g/L, 19,50 - 32,88 g/L y 31,35 - 50,53 mS/cm, respectivamente. Estos últimos varían de acuerdo a la zona en la que se encontraba cada punto de muestreo, las muestras LT4 y LT5 presentan los resultados más elevados, ya que, estos fueron tomados hacia la zona de la boca de la laguna, donde la presencia de agua de mar es mucho mayor que en el resto. Por otro lado, en los puntos LT1 y LT2, estos parámetros son menos elevados, sin embargo, no son tan bajos, puesto que hay que recordar que como se estaba en época de sequía, la laguna se encuentra alimentada en su mayoría de agua de mar. Caso contrario ocurre con la muestra LT3, que presenta las concentraciones más bajas, salinidad (0,90 g/L), TDS (11,59 g/L) y Conductividad (16,90 mS/cm).

Por otra parte, en la figura 34, tenemos a la Laguna La Reina, donde la temperatura oscilaba entre 26,76 y 28,86 °C, mientras que, el resto de los parámetros fisicoquímicos, son bastantes similares en todos los puntos de muestreo, variando la salinidad entre

24,65 – 34,33 g/L, los sólidos totales disueltos entre 25,30 – 34,00 g/L, y la conductividad entre 38,83 – 52,19 mS/cm. No obstante, estos van en aumento desde los puntos que se encuentran en la zona interna de la laguna, hasta los que se encuentran hacia la zona más externa.

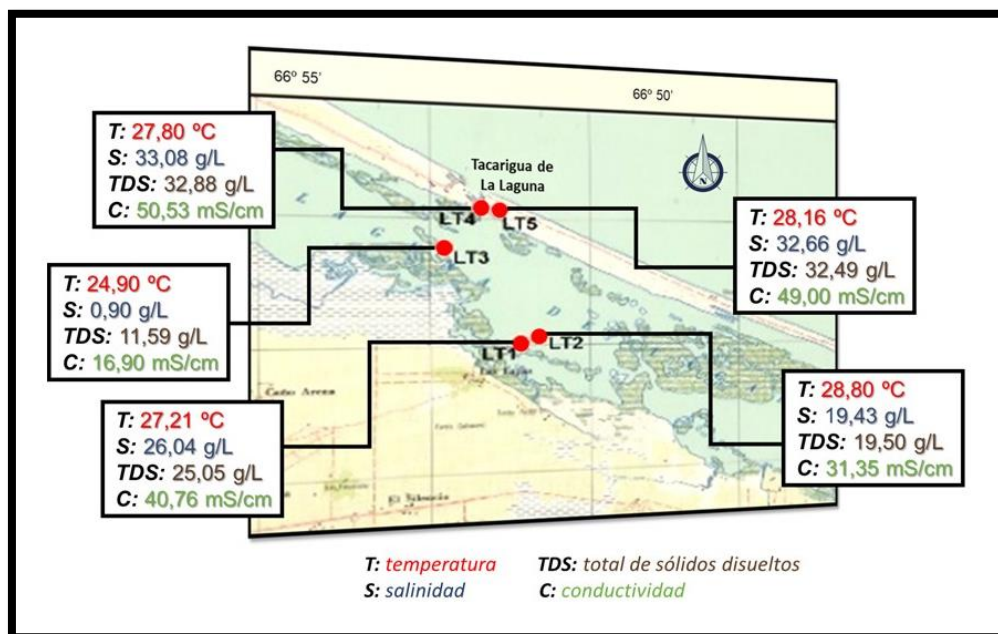


Figura 33. Parámetros físicoquímicos en la Laguna de Tacarigua.

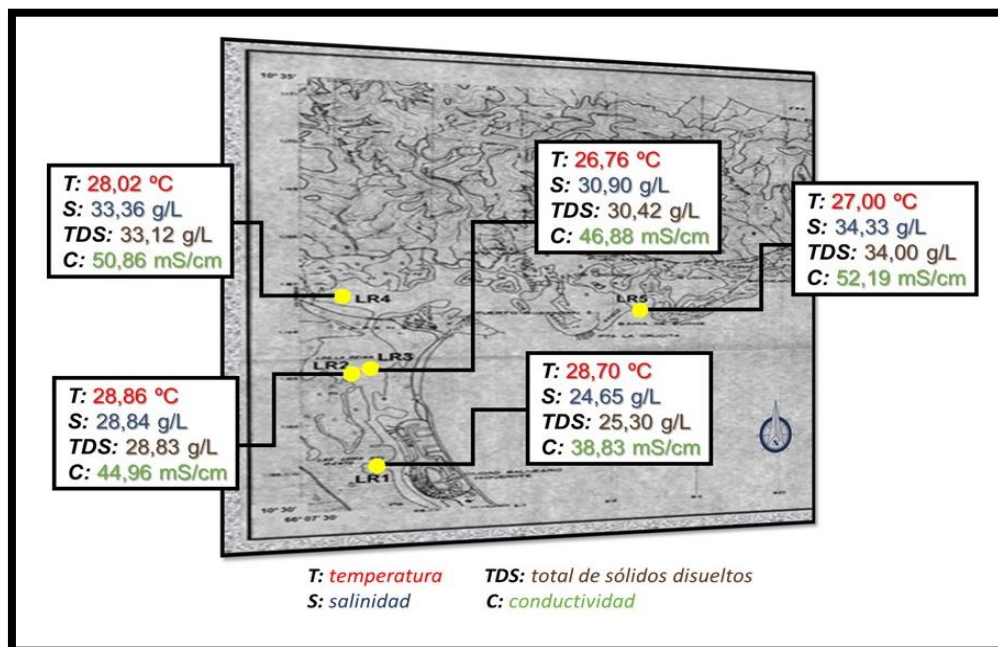


Figura 34. Parámetros físicoquímicos en la Laguna La Reina.

De La Lanza, Hernández y Gutiérrez (2020), señalan que los parámetros fisicoquímicos son altamente variables y dependen de diversos factores, como el clima, la geomorfología, descargas fluviales, influencia marina e incluso algunos factores antropogénicos. Partiendo de esto, podemos notar que las temperaturas medidas guardan relación con las temperaturas cálidas, mayores a 20 °C, del clima tropical característico de la zona, la cual podría verse alterada por el día y el momento en el que se tomó la muestra (De La Cruz y Pereira, 2012). Y no solo por esto, sino también por el régimen de sequía en el que se encontraban ambas lagunas al momento en el que se realizó el muestreo (mes de enero). Cabe destacar que la temperatura promedio en el mes de enero en Tacarigua es igual a 26 °C, con valores mínimos de 21 °C y máximos de 32 °C (Weather Spark, 2024).

La salinidad, los sólidos totales disueltos (TDS) y la conductividad, son tres parámetros fisicoquímicos que guardan gran relación entre ellos, mientras mayor es la concentración de sólidos disueltos y la salinidad, mayor será la conductividad presente. Hanna Instruments (2019) indica que el agua de mar tiende a tener una salinidad de 35 g/L, la cual corresponde a una conductividad de 53 mS/cm. Si comparamos los parámetros de salinidad y conductividad presentados en las figuras 33 y 34, con los del agua de mar, podemos deducir donde hay mayor o menor presencia de la misma. Determinando que en la muestra LT3, se pueden observar los menores valores de estos tres parámetros de toda la laguna. La Asociación Española de Desalación y Reutilización (2019) señala que dependiendo del aporte de agua dulce que pueda tener una determinada zona, ya sea por flujos fluviales o por precipitaciones, la salinidad puede ser mayor o menor. En el caso de la muestra LT3, la misma fue tomada en la entrada del caño Madre Cazanhas, el cual es alimentado por el río El Guapo, otorgándole una gran influencia de agua dulce proveniente de este gran afluente, haciendo que disminuya significativamente la salinidad y por ende la conductividad y los sólidos totales disueltos.

En la tabla 7, se pueden observar tres de los parámetros fisicoquímicos determinados en la presente investigación para la Laguna de Tacarigua, los cuales fueron comparados con los reportados por otros autores en los mismos puntos de muestreo. En el punto de muestreo ubicado en caño El Mono, la mayor temperatura fue la obtenida por Luque (2015), aunque, este parámetro varío de acuerdo a la época en la que se tomó la

muestra, la autora no indica en qué fecha se realizó su muestreo, sin embargo, por las altas temperaturas reportadas se podría asumir que este fue realizado entre los meses de junio y septiembre, donde se pueden alcanzar las mayores temperaturas de la zona. En cuanto a la salinidad y la conductividad en este caño, el mayor valor fue el obtenido en la presente investigación, 2,6 % y 40760 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente, determinando que estos han ido aumentando desde el año 2012 y 2015, no obstante, estos por la dinámica de la laguna, pueden haber fluctuado según la época en la que se hizo el muestreo. En cuanto a caño Pirital, notamos que la mayor temperatura nuevamente fue reportada por Luque (2015), al igual que la conductividad, la cual es más cercana a la obtenida en la presente investigación, que a la reportada por Díaz. Por otra parte, las mayores temperaturas para el caño Madre Cazanhas y La boca, fueron reportadas por Díaz, lo que guarda relación con que el muestreo se haya realizado en el mes de marzo, donde las temperaturas son mayores que en el mes de enero. Adicionalmente, la salinidad y la conductividad en el caño Madre Cazanhas, es mayor en la presente investigación, mientras, que, en la boca, estos dos parámetros en ambas investigaciones dieron resultados prácticamente iguales, y característicos de aquellos reportados para el agua de mar, puesto que como hemos mencionado, este es el punto donde entra el agua de mar a la laguna, lo cual no ha cambiado a lo largo de los años.

Tabla 7. Parámetros Fisicoquímicos de diversos autores en la Laguna de Tacarigua.

Autor	Punto de Muestreo	Muestra	Temperatura (°C)	Salinidad (%)	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Presente Investigación	Caño El Mono	LT1	27,2	2,6	40760
	Caño Pirital	LT2	28,8	1,9	31350
	Madre Cazanhas - El Guapo	LT3	24,9	1,2	16900
	Boca de la Laguna	LT4	27,8	3,3	50530
Díaz, 2012	Caño El Mono	-	26,6	0	422
	Caño Pirital	-	29,4	0	397
	Madre Cazanhas	-	26,8	0	163
	La Boca	-	29,5	3,2	50400
Luque, 2015	Caño El Mono	-	30,3	-	2404
	Caño Pirital	-	35,4	-	66500

4.2 Análisis Físicos en Muestras de Sedimentos

4.2.1 Fracciones Granulométricas del Sedimento

En la tabla 8, se muestran las diferentes fracciones cuantificadas en cada una de las lagunas estudiadas. Es fundamental resaltar que, la gran mayoría de las muestras de la Laguna de Tacarigua son muestras de granulometría netamente fina, asociadas a zonas de depositación de baja energía, a excepción de la muestra LT4-B, que se encuentra en la boca de la laguna, siendo la energía en esta zona mucho mayor, lo que no favorece a la depositación de sedimentos finos (Solaun, Belzunce, Franco, Valencia y Borja, 2009). Mientras que las muestras de la Laguna La Reina, la mayoría se encuentran en zonas de energía intermedia, permitiendo así la depositación de granulometrías tanto finas como gruesas. A excepción de la muestra LR1, que tiene una granulometría completamente fina. Cabe destacar que, gran parte de la fracción gruesa de la muestra LR4, corresponde a fragmentos de conchas.

Tabla 8. Fracciones granulométricas de los sedimentos de ambas lagunas.

Zona de Estudio	Muestra	% Fracción < 3Φ	% Fracción > 3Φ
Laguna de Tacarigua	LT1	100	0
	LT2	100	0
	LT2 – P	100	0
	LT3 – G	100	0
	LT4 – B	5,92	94,08
Laguna La Reina	LR1	100	0
	LR2	61,45	38,55
	LR3	48,94	51,06
	LR4	20,71	79,29

Es de gran importancia resaltar que en las zonas donde la energía es mayor, la acumulación de los contaminantes orgánicos será menor, ya que, estos se van a concentrar en mayor medida en las fracciones finas de los sedimentos, los cuales al igual

que la materia orgánica se acumulan en zonas más tranquilas y con menor oxigenación (Arroyo, 2016).

4.3 Análisis Inmediatos en Muestras de Sedimentos

4.3.1 Porcentaje de Humedad

La tabla 9 muestra los porcentajes de humedad obtenidos para cada una de las muestras de estudio. Logrando observar que, los porcentajes de humedad en la Laguna de Tacarigua se encuentran en el rango de $4,6 \pm 0,2 \%$, y $8,4 \pm 0,1 \%$ con desviaciones estándar bajas, lo cual indica una dispersión de los datos baja y una buena precisión experimental (Abraira, 2002). En la tabla 8, se puede notar que estas muestras son 100 % partículas finas ($<3\Phi$), lo que se acopla bastante bien con estos % de humedad obtenidos. Ya que, los sedimentos finos, tienen una mayor superficie específica, mayor área superficial por unidad de masa y una elevada capacidad de intercambio catiónico, que les permite absorber mayor cantidad de moléculas de agua que los sedimentos que contienen mayor porcentaje de arenas (Ramos, 2010; Gisbert, Ibáñez y Moreno, 2010). Ahora bien, solo una muestra de la Laguna de Tacarigua (LT4-B), tiene un % de humedad igual a $0,013 \pm 0,001 \%$, este valor tan bajo se debe a que la muestra fue tomada en la boca de la Laguna, donde los sedimentos son mucho más arenosos, lo que se puede confirmar nuevamente con la tabla 8, la cual indica que esta muestra tiene un 94,08 % de fracción gruesa ($>3\Phi$).

Por otra parte, tenemos las muestras de la Laguna La Reina, donde los contenidos de humedad en la mayoría de los puntos de muestreo son bastante similares, pero más bajos que los que del caso anterior. Los mismos están comprendidos entre $0,53 \pm 0,02 \%$ y $1,0 \pm 0,1 \%$. Si revisamos la granulometría de estas 3 muestras en la tabla 8 podemos notar que las mismas tienen contenidos de granos finos y gruesos intermedios. De manera que, tendría sentido los % de humedad obtenidos, ya que, las muestras tienen un % de arena mayor, que hace que el mismo disminuya. En esta misma tabla, podemos observar que la muestra LR1 también está compuesta netamente por granos finos, como en el caso de la Laguna de Tacarigua, lo que coincide con el % de humedad obtenido en esta muestra ($3,5 \pm 0,1 \%$) el cual es bastante similar a las anteriores.

Tabla 9. % de Humedad de los sedimentos de ambas lagunas.

Zona de Estudio	Muestra	% de Humedad
Laguna de Tacarigua	LT1	5,8 ± 0,1
	LT2	8,4 ± 0,1
	LT2 – P	6,6 ± 0,1
	LT3 – G	4,6 ± 0,2
	LT4 – B	0,013 ± 0,001
Laguna La Reina	LR1	3,5 ± 0,1
	LR2	1,0 ± 0,1
	LR3	0,53 ± 0,02
	LR4	0,54 ± 0,01

4.3.2 Porcentaje de Pérdida por Ignición (LOI)

Las muestras de sedimentos recolectadas en ambas lagunas, tienen presencia de diversas especies de azufre. Donde, el azufre elemental (S^0) interfiere en el porcentaje de pérdida por ignición obtenido, ya que, el mismo se descompone o se volatiliza a los 444,60 °C aproximadamente (Katz, 2011). Es por ello, que el % azufre elemental fue calculado por diferencia, partiendo del % de azufre total y % de iones SO_4^{2-} obtenidos para cada muestra (dichos procedimientos se explicarán más adelante) y restado del % de pérdida por ignición obtenido. Esto con la finalidad de obtener el % de LOI correcto; el cual se detalla a continuación en la tabla 10, cabe destacar que el mismo no se pudo determinar para los puntos de muestreo LT4-B (Laguna de Tacarigua) y LR4 (Laguna La Reina), por falta de muestra de sedimentos para determinar los iones SO_4^{2-} .

Tabla 10. % de Pérdida por Ignición (LOI) de los sedimentos de ambas lagunas.

Zona de Estudio	Muestra	% de LOI
Laguna de Tacarigua	LT1	8,7 ± 0,4
	LT2	12,9 ± 0,4
	LT2 – P	6,4 ± 0,1
	LT3 – G	6,0 ± 0,2
	LT4 – B *	0,048 ± 0,001

	LR1	$3,8 \pm 0,1$
Laguna	LR2	$1,2 \pm 0,1$
La Reina	LR3	$0,92 \pm 0,01$
	LR4 *	$1,29 \pm 0,01$

* El % de LOI de las muestras LT4-B y LR4 mostrado contiene el % de S elemental, ya que este no se pudo determinar y restar para dichas muestras.

Ahora bien, se puede notar que al igual que en los casos anteriores, en los primeros 4 puntos de muestreo de la Laguna de Tacarigua, el contenido de materia orgánica presente son los más elevados, variando entre $6,0 \pm 0,2 \%$ y $12,9 \pm 0,4 \%$, estos contenidos de materia orgánica no tienen origen únicamente biológico, sino también, antrópico, por contaminantes orgánicos asociados a estos sedimentos, entre ellos, los hidrocarburos provenientes de derivados del petróleo. Adicionalmente, la ubicación de estos puntos de muestreo en la laguna, es de gran importancia para entender este contenido de materia orgánica, ya que, las muestras LT1, LT2 y LT2-P, fueron tomadas en las zonas más internas de la laguna, zonas tranquilas, cercanas a los manglares, donde las condiciones de oxido-reducción son mayores, con poca oxigenación, lo que promueve preservación de la materia orgánica y los contaminantes orgánicos, asociados a sedimentos de granulometría fina (Departamento de Medio Ambiente, Ciencia e Innovación – Queensland, 2023). Se pueden asumir que estas condiciones se intensifican en el punto LT2 y por ello el gran aumento del % de LOI obtenido en este punto. Por el contrario, en el caso de la muestra LT4-B, aunque al % de LOI reflejado ($0,048 \pm 0,001 \%$) no fue posible restarle el % de azufre elemental, no obstante, el mismo ya es un valor sumamente pequeño, el cual guarda relación con la ubicación en la que se tomó la muestra. Incluso si evaluamos el % azufre total indicado en la tabla 11 para esta muestra ($0,034 \pm 0,002$), podemos notar que el mismo es un valor bajo, por lo que el valor el azufre elemental sería menor a este. Como previamente se ha dicho, esta muestra fue tomada en la boca de la laguna, en una zona donde la entrada de agua de mar, hace que la oxigenación en la zona sea mucho mayor, evitando que ocurra la acumulación de sedimentos finos, la preservación de la materia orgánica y de los contaminantes orgánicos.

Al mismo tiempo, nuevamente en la tabla 10 tenemos los % de LOI en la Laguna La Reina, donde en las últimas tres muestras (LR2, LR3, LR4) el mismo varía de $0,92 \pm 0,01$

% a $1,29 \pm 0,01$ %, los cuales son contenidos de materia orgánica relativamente bajos. Incluso, se debe recordar, que el % LOI de la muestra LR4, será más bajo de $1,29 \pm 0,01$ %, ya que, al mismo, no fue posible calcularle el % de azufre elemental que se pudo haber volatilizado al someter la muestra a los $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, dado que, por falta de muestra, no se consiguió realizar la determinación de iones SO_4^{2-} en las mismas. Sin embargo, al comparar este resultado con el % de azufre total obtenido en esta muestra ($1,30 \pm 0,03$ %), podemos notar que este porcentaje supera al obtenido en el %LOI, lo que indica que probablemente el % de azufre elemental no sea tan bajo. Ahora bien, si observamos nuevamente la tabla 8 podemos notar que estas son muestras de granulometría tanto gruesa como fina, que presentan, contenidos de arena y de sedimentos finos (limo-arcillas) similares, lo que guarda relación con la ubicación en la que se tomaron estas muestras. La muestra LR2 y LR3 se encuentran en todo el canal de la laguna, donde existe circulación constante de botes y lanchas, que promueven la oxigenación del agua, y por ende no permite grandes acumulaciones de materia orgánica. Algo similar ocurre en el punto LR4, solo que este se encuentra en una especie de bahía, donde el movimiento de las olas, también promueve la oxigenación del agua y tampoco permite la preservación de la materia orgánica en altos porcentajes. Caso contrario ocurre con la muestra LR1, debido a que, la misma está compuesta en su totalidad por sedimentos finos $<3\Phi$, por lo que se puede interpretar, que el ambiente de depositación de estos sedimentos es tranquilo, una zona más restringida, con baja oxigenación, donde la materia orgánica se puede preservar más que en los casos anteriores, además, es probable que parte de este % LOI provenga de compuestos orgánicos contaminantes, como hidrocarburos, derivados del petróleo, que son empleados por muchos de los pobladores y turistas que visitan la laguna en botes y lanchas, ya sea, como fuente de alimentos o de forma recreacional. Es importante resaltar, que los datos de % de Pérdida por Ignición para ambas lagunas, estadísticamente, presentan desviaciones estándar bajas, lo que indica una dispersión de los datos baja y por ende una buena precisión experimental (Abraira, 2002).

4.4 Análisis de Azufre en las Muestras de Sedimentos

4.4.1 Azufre Total

Como fue mencionando anteriormente, los resultados del análisis de Azufre Total en las muestras de sedimentos, fueron realizados por la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la UCV. Estos resultados se presentan en la tabla 11, cabe destacar que al momento de realizar los análisis se empleó un patrón LECO 502-319 para calibrar el detector de azufre, que reportó un porcentaje de azufre (%S) igual a $1,66 \pm 0,05 \%$.

Tabla 11. % Azufre total en los sedimentos de ambas lagunas.

Zona de Estudio	Muestra	% de Azufre
Laguna de Tacarigua	LT1	$3,90 \pm 0,04$
	LT2	$4,61 \pm 0,03$
	LT2 – P	$4,82 \pm 0,03$
	LT3 – G	$2,0 \pm 0,2$
	LT4 – B	$0,034 \pm 0,002$
Laguna La Reina	LR1	$3,2 \pm 0,1$
	LR2	$0,74 \pm 0,02$
	LR3	$0,62 \pm 0,01$
	LR4	$1,30 \pm 0,03$

Si recordamos, la Laguna de Tacarigua y la Laguna La Reina, son dos ecosistemas “hermanados”, que comparten diversas características similares, una de ellas es la presencia de manglares, los cuales tienen la capacidad de captar sedimentos, nutrientes, contaminantes orgánicos y a su vez de almacenar carbono, por su alta productividad y bajas tasas de descomposición de materia orgánica. Sin embargo, la geoquímica de los sedimentos de los manglares es compleja, a causa de los numerosos factores físicos y biológicos que interactúan y controlan los procesos de sedimentación (Malaver, 2021; Wetlands International, 2010; ParksWatch, 2002; Marchand, Baltzer, Lallier-Vergès, y Albéric, 2006)

Partiendo de esto, se puede decir que el azufre es uno de los elementos químicos, que destaca entre los humedales por ser uno de los ciclos biogeoquímicos más importantes que se lleva a cabo en estos ecosistemas. Y aunque, una de las fuentes naturales de emisiones más grandes de este elemento es mediante los volcanes, la presencia de este se ha ido incrementado progresivamente en diversos ambientes, por el aumento de las actividades antropogénicas, como la quema de combustibles fósiles, efluentes industriales, uso de detergentes, alguicidas y fungicidas, entre otros. Lo cual, puede ocasionar graves consecuencias ambientales, a causa de la naturaleza complicada de las interacciones de este elemento y los sistemas biológicos (Montero, 2024; Whelpdale, 1992; USEPA, 2003).

Es importante resaltar, que el azufre es un elemento que puede encontrarse en diversas valencias o estados de oxidación, ya que, dependiendo del entorno en el que se encuentre puede experimentar una gran variedad de reacciones de oxidación y reducción, que conllevan a la formación de diversas especies orgánicas e inorgánicas de este elemento, entre las que destacan los sulfatos (SO_4^{2-}), sulfuros (S^{2-}), sulfitos (SO_3^{2-}), tiosulfatos ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), azufre elemental (S^0) (INIA, 2024).

Ahora bien, si evaluamos los % de azufre total mostrados en la tabla 11 para la Laguna de Tacarigua, podemos notar que, en las 4 primeras muestras, el % de azufre es mayor a 2%, variando entre $2,0 \pm 0,2 \%$ y $4,82 \pm 0,03 \%$. Los cuales pueden guardar grandes relaciones con los % de LOI obtenidos para estas mismas muestras en la tabla 10, puesto que, el azufre es un elemento que al igual que la materia orgánica se preserva y aumenta sus concentraciones en zonas de baja oxigenación, donde la proliferación de microorganismos reductores de azufre es mayor. Es importante tener presente que, en el ciclo del azufre, actúan microorganismos como las bacterias sulfato-reductoras y sulfato-oxidantes las cuales juegan un papel fundamental en la constante transformación de los diversos compuestos de azufre en sus diferentes formas químicas, buscando en gran medida mantener el equilibrio biológico y químico en estos ecosistemas (Montero, 2024). Por otra parte, en la muestra LT4-B, el % S obtenido es de $0,034 \pm 0,002 \%$, este bajo porcentaje se debe como en los casos anteriores, a la zona en la que fue tomada la muestra, la entrada de agua de mar en esta zona, hace que la tasa de oxigenación sea

mayor, ocasionando una baja tasa de sedimentación, la cual tampoco permite el depositación de materia orgánica y a su vez de azufre en las mismas.

En el caso de la Laguna La Reina, el mayor porcentaje de S que se muestra en la tabla 11 es de $3,2 \pm 0,1$ %, en este punto se encontró el mayor % LOI de esta laguna. Esto permite inferir que, las condiciones en este punto son de aguas tranquilas, con baja energía, baja oxigenación y alta proliferación de bacterias sulfato-reductoras. Mientras que en el resto de las muestras los % de azufre son más bajos, oscilando entre $0,62 \pm 0,01$ % y $1,30 \pm 0,03$ %. Los menores porcentajes de azufre para las otras muestras de esta laguna pueden ser debidos a la naturaleza de la granulometría de los sedimentos de estas muestras, así como a la zona donde se encuentran dichos puntos de muestreos. Al igual que en el caso del % LOI, la acumulación de azufre en estas zonas se ve limitada por la circulación constante de botes y lanchas en los puntos LR2 y LR3, y por el movimiento de las olas en el punto LR4, ya que el mismo, promueve la oxigenación del agua.

Tabla 12. Comparación del % Azufre total en los sedimentos de la Laguna de Tacarigua.

Autor	Punto de Muestreo	Muestra	% Azufre Total	Rango % Azufre Total
Presente Investigación	Caño El Mono	LT1	$3,90 \pm 0,04$	0,034 – 4,82
	Caño Pirital	LT2	$4,61 \pm 0,03$ –	
			$4,82 \pm 0,03$	
	Madre Cazanhas - El Guapo	LT3	$2,0 \pm 0,2$	
	Boca de la Laguna	LT4	$0,034 \pm 0,002$	
Brun, 2013	Caño El Mono	-	3,91	0,58 – 3,98
	Caño Pirital	-	3,98	
	El Guapo	-	2,65	
	La Boca	-	0,58	

En la tabla 12, se comparan los porcentajes de azufre total obtenidos en la presente investigación y por Brun (2013) dentro de la Laguna de Tacarigua. Donde es posible notar que los rangos del % de azufre total varían entre 0,034 y 4,82 % en la presente investigación, mientras que, los obtenidos por Brun (2013) varían entre 0,58 y 3,98 %. Dichos resultados no presentan una diferencia significativa a lo largo de los años, por lo que se puede inferir que la presencia del azufre en dicha laguna se debe al régimen natural que tiene esta, donde el ciclo biogeoquímico del azufre está presente y las diversas especies de azufre están en constante cambio.

4.4.2 Sulfatos y Azufre Elemental

Ahora bien, debido a los altos porcentajes de azufre que tienen la mayoría de las muestras de sedimentos de ambas lagunas, fue necesario determinar el % de iones sulfatos presentes en los mismos, así como, el % de azufre elemental obtenido por diferencia, puesto que, una vez que se realizó la extracción de la fracción orgánica de las muestras de sedimentos, se evidenció la presencia de este en los extractos obtenidos. De modo, que se llevaron a cabo una serie de análisis extras para lograr determinar el % de azufre elemental presente en dichas muestras. La razón por la que, se puede decir que la especie de azufre obtenida una vez se realiza la extracción de estas muestras de sedimentos, es azufre elemental, se debe a la forma en la que cristaliza el mismo en los vasos de extracción del Randall, que contienen las muestras del extracto orgánico. Martín, Martín, Morcillo y Reyero (2006) señalan que, si el azufre elemental se deja enfriar en reposo, de forma lenta, este es capaz de cristalizar en cualquier de sus tres fases, formándose inicialmente unas agujas transparentes pertenecientes al sistema monoclínico, las cuales posteriormente van a volverse opacas y pasarán al sistema rómbico, que es el más estable a temperatura ambiente (Petrucchi, 1970). En la figura 35, es posible observar, la cristalización del azufre elemental y como se observa la cristalización del compuesto obtenido en los vasos de extracción y en los viales de una de las muestras de cada laguna.

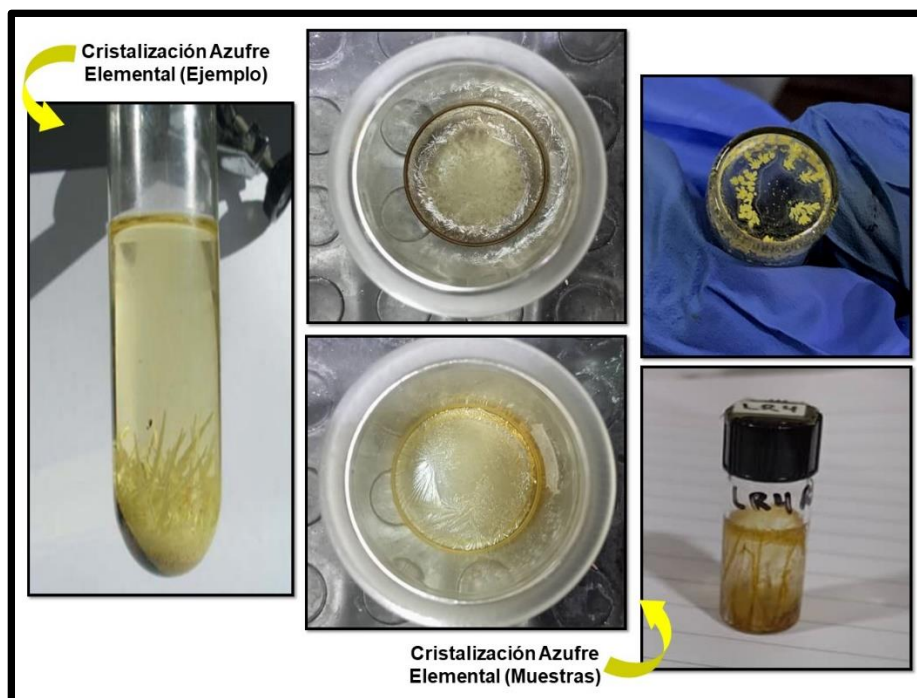


Figura 35. Cristalización del azufre elemental.

Como se mencionó anteriormente, el azufre es un elemento que mediante diferentes reacciones de oxidación y reducción pueden transformarse en diversas especies orgánicas o inorgánicas. Los sulfatos (SO_4^{2-}) son una de las especies inorgánicas de azufre, predominantes en los humedales, donde las bacterias sulfato-reductoras serán las encargadas de transformar este sulfato a sulfuro de hidrógeno (H_2S), que, a su vez, bacterias sulfato-oxidantes consumirán para formar nuevamente sulfatos. Sin embargo, estos no son los únicos mecanismos que ocurren, existen también otros microorganismos heterótrofos que son capaces de oxidar el H_2S y convertirlo en azufre elemental (S^0), el cual también es fundamental dentro de estos ecosistemas, ya que, este es un precursor del ácido sulfúrico (H_2SO_4), que nuevamente es necesario para la formación de sulfatos dentro de los humedales. La presencia de cada una de estas especies, va a depender netamente de la combinación de diversos factores, que influyan en la transformación y estabilidad de estas especies en cada ambiente (Montero, 2024).

Partiendo de esto, es posible notar en la tabla 13 que en ambas lagunas el % de azufre elemental obtenido es mayor que el % de sulfatos. Esto puede ser a causa de la alteración de algunos de los factores determinantes para la formación de una especie de

azufre u otra, dentro de ambas lagunas. En este caso, se podría inferir que existe una proliferación de microorganismos sulfatos-reductores que están consumiendo rápidamente los sulfatos presentes en el medio. Además, en algunos puntos de muestreo, pueden estarse generando condiciones anóxicas, donde la falta de oxígeno disuelto impide la actividad de microorganismos oxidantes de azufre, las cuales son las encargadas de transformar el azufre elemental en sulfatos. López, Borrego, Morales y Carro (2006) mencionan que, también es posible, que en un principio se tengan altas concentraciones de sulfato disuelto, y que, debido a un aumento en la tasa de evaporación, se ocasiona la precipitación de estos, generando un aumento significativo en el contenido de azufre en los sedimentos, el cual después podría transformarse en monosulfuros y bisulfuros de Fe. Sin embargo, por las elevadas concentraciones de azufre elemental que observamos en las muestras de ambas lagunas, se podría inferir que este tipo de compuestos de azufre no se están formando, y que probablemente sea a causa de que el Fe no se encuentra disponible.

Tabla 13. % Sulfatos y % Azufre total en los sedimentos de ambas lagunas.

Zona de Estudio	Muestra	% de Azufre	% de Sulfatos	% Azufre Elemental
Laguna de Tacarigua	LT1	3,90 ± 0,04	1,03	2,87
	LT2	4,61 ± 0,03	1,98	2,62
	LT2 – P	4,82 ± 0,03	1,17	3,64
	LT3 – G	2,0 ± 0,2	0,25	1,74
	LT4 – B	0,034 ± 0,002	ND	ND
Laguna La Reina	LR1	3,2 ± 0,1	0,68	2,50
	LR2	0,74 ± 0,02	0,20	0,54
	LR3	0,62 ± 0,01	0,12	0,50
	LR4	1,30 ± 0,03	ND	ND

ND= No determinado

4.5 Hidrocarburos Totales de Petróleo en muestras de sedimentos

4.5.1 Hidrocarburos Totales de Petróleo (sin tratamiento con Cu metálico)

Al momento de realizar la extracción de los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) en las muestras de sedimentos, a través del Randall, no solo se separaron las fracciones orgánicas presentes en estos, sino que, también se solubilizó gran parte del azufre presente en dichos sedimentos. Ocasionando inconvenientes a la hora de poder realizar la determinación por gravimetría de la concentración de los HTP. Sin embargo, como hemos estado discutiendo, se llevaron a cabo una serie de ensayos adicionales con la finalidad de poder determinar la concentración de HTP presente en las muestras de la Laguna de Tacarigua. Siendo estas muestras las primeras a las que se les realizó la extracción de la fracción orgánica en el Randall, antes de conocer que las mismas contenían altas concentraciones de azufre, por lo que, no se empleó el cobre metálico dentro de los dedales de celulosa, durante la extracción. Gracias a esto, se logró determinar los ppm (mg/kg) de HTP + azufre obtenidos luego de la extracción; estos valores se presentan en la tabla 14.

Adicionalmente, es importante mencionar, que el azufre es completamente insoluble en agua, sin embargo, es altamente soluble en disulfuro de carbono, tolueno, cloroformo y benceno. Además de ser, moderadamente soluble en diversos solventes comunes, como es el caso del diclorometano. Esta última solubilidad puede estar influenciada y aumentada por la presencia de HTP en las muestras de sedimentos, específicamente de compuestos aromáticos (anillos de benceno), que son extraídos con el diclorometano, produciendo una mayor solubilidad del azufre en este, lo que conlleva a la extracción del azufre elemental de las muestras de sedimentos (Quimetal, 2016; Petrucci, 1970; Cornejo, 2024).

Por otra parte, es importante tener en cuenta, que a los 95,5 °C el azufre rómbico se convierte en azufre monoclinico, mientras que a los 119 °C, este se transforma en azufre líquido, el cual tiene un color amarillo pajizo, sin embargo, este color puede variar y ennegrecerse al hervir debido a materia carbonosa. Entiéndase materia carbonosa

como, carbono puro o compuestos de carbono que se encuentran presentes en residuos sólidos. Con tan solo un poco de esta materia (0,05 %), se puede oscurecer significativamente el azufre (Petrucci, 1970). En la figura 36, podemos observar cómo se veían las muestras al momento en el que se realizaba la extracción en el Randall y como su aspecto coincide significativamente con lo explicado anteriormente.



Figura 36. Extracción orgánica de muestras de sedimentos.

Tabla 14. Hidrocarburos Totales de Petróleo + Azufre en Laguna de Tacarigua.

Zona de Estudio	Muestra	Concentración de HTP + S (mg/Kg)
Laguna de Tacarigua	LT1	7059 ± 307
	LT2	8555 ± 460
	LT2 – P	9303 ± 278
	LT3 – G	4969 ± 43
	LT4 – B	-

En esta tabla, podemos observar las altas concentraciones en mg/Kg que presentan las 4 primeras muestras de la laguna de Tacarigua, estos valores, en gran medida corresponden a azufre elemental. El peso de este azufre elemental obtenido una vez realizada la extracción, se quiso determinar partiendo del % de azufre elemental calculado para cada muestra de sedimento, idealizando que todo el azufre elemental presente en las muestras se solubilizaba y se extraía de la misma. Esto con la finalidad de poder restar dicho valor al obtenido, para así, poder hallar la concentración de HTP

verdadera, al menos para las muestras de esta laguna. Sin embargo, se comprobó que esto no fue así, ya que, al realizar los cálculos del azufre elemental que se debió extraer para la cantidad de suelo pesado, en todos los casos estos valores daban mayores a los pesos obtenidos por el método gravimétrico de diferencia de peso en los viales, estas diferencias se pueden observar a continuación en la tabla 15. Debido a lo elevado de estos valores, con respecto a los obtenidos en la fracción orgánica, se puede inferir que, solo una pequeña parte de todo el azufre elemental presente en los sedimentos, está siendo extraída, sin embargo, esta es suficiente como para enmascarar la concentración de los hidrocarburos totales de petróleo presentes en la Laguna de Tacarigua. Cabe destacar que, en el caso de las réplicas de las muestras LT3 – G, se pesó para la extracción Randall una cantidad de muestra mayor a la de los casos anteriores, ya que, la muestra presentaba características físicas (color) que indicaban que la cantidad de materia orgánica contenida en esta era menor que en las otras y por ende probablemente también lo serían los contaminantes orgánicos.

Tabla 15. Hidrocarburos Totales de Petróleo + Azufre en muestras de sedimentos de la Laguna de Tacarigua.

Zona de Estudio	Muestra	Masa de muestra seca (g $\pm$ 0,0001)	Fracción de HTP + S (g $\pm$ 0,0001)	S elemental en la muestra (g $\pm$ 0,0001)
Laguna de Tacarigua	LT1 (1)	9,459	0,06883	0,27167
	LT1 (2)	9,448	0,06464	0,27134
	LT2 (1)	9,189	0,07563	0,24101
	LT2 (2)	9,189	0,08160	0,24100
	LT2 – P (1)	9,370	0,08901	0,34184
	LT2 – P (2)	9,370	0,08533	0,34185
	LT3 – G (1)	19,088*	0,09427*	0,33294*
	LT3 – G (2)	19,088*	0,09542*	0,33293*
	LT4 – B	ND	ND	ND

ND= No se determinó

* La fracción de HTP + S y el azufre elemental reportados para ambas replicadas de la muestra LT3 – G, está estimado para una muestra seca mayor que la de las otras muestras.

4.5.2 Hidrocarburos Totales de Petróleo (posterior a tratamiento con Cu Metálico)

Una vez que se llegó a la conclusión de que existía presencia de azufre después de realizada la extracción de la fracción orgánica de las muestras de la Laguna de Tacarigua, estas fueron tratadas con Cu metálico en una plancha de calentamiento, agregando cobre hasta observar que el mismo dejaba de reaccionar y cambiar su color cobrizo característico a uno gris oscuro o negro, tal como se puede observar en la figura 37. Sin embargo, aun cuando el cobre ya no reaccionaba más, existía aún presencia de azufre en los extractos orgánicos, ya que, una vez que estos se dejaban en reposo y se evaporaba todo el diclorometano, inmediatamente volvía a cristalizar el azufre. Es por ello, que se presume que el azufre persistente, puede estar formado una fase sumamente estable con el diclorometano y la fracción orgánica extraída, que promueve que el azufre se encuentre acomplejado y no libre para reaccionar con el cobre (Petrucchi, 1970; EPA, 1996).

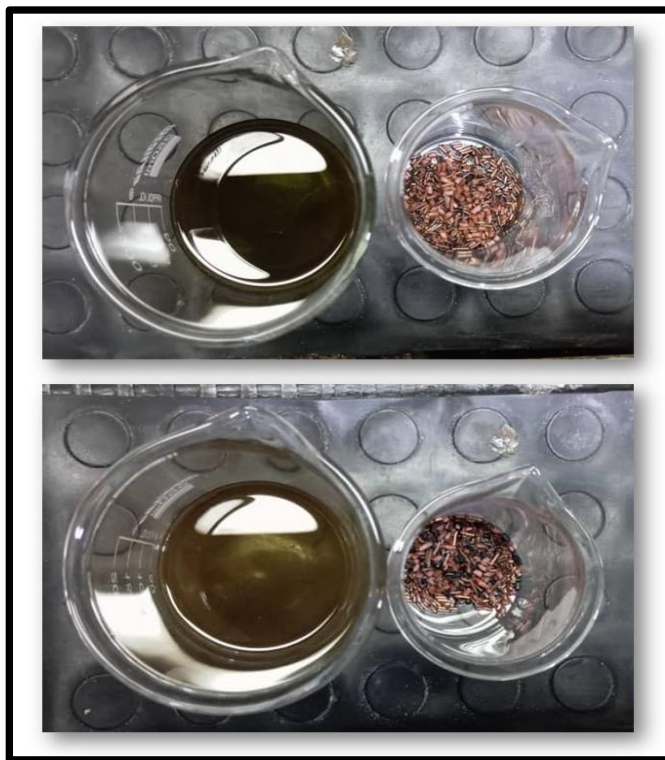


Figura 37. Tratamiento con cobre metálico a las muestras de la Laguna de Tacarigua.

Por otra parte, tenemos las muestras de la Laguna de la Reina, a las cuales se le agregó el cobre metálico en los dedales de celulosa antes de comenzar la extracción Randall, para que el mismo estuviera en contacto con los sedimentos y retuviera el azufre desde un principio. No obstante, a pesar de que este reaccionó con el azufre, gran parte de este aún se solubilizó en el diclorometano y se terminó extrayendo igualmente. Aunque, en este punto, ya la cantidad de azufre que se obtuvo para estas muestras no eran tan elevado como en el caso de la Laguna de Tacarigua, puesto que, los % de azufre total en esta laguna son mucho menores, a excepción de la muestra LR1. Es por ello, que se tomó la decisión de no tratar estas muestras con cobre metálico nuevamente en la plancha de calentamiento, con la finalidad de evitar que, por tantos pasos adicionales, agregados a la metodología, se pudiera estar perdiendo parte del extracto orgánico que se buscaba determinar.

De modo que, en la tabla 16, se pueden observar las concentraciones de HTP + S obtenidas para ambas lagunas una vez que se utilizó cobre metálico, haciéndose notorio que, en el caso de la Laguna de Tacarigua, estas concentraciones disminuyeron considerablemente, con respecto a las reflejadas anteriormente, cuando los extractos no habían sido tratados con el cobre aún. Mientras que, en el caso de la Laguna La Reina, estos valores ya eran relativamente bajos.

Tabla 16. Hidrocarburos Totales de Petróleo + Azufre en muestras de sedimentos de ambas lagunas posterior a tratamiento con Cu metálico.

Zona de Estudio	Muestra	Concentración de HTP + S (mg/Kg)
Laguna de Tacarigua	LT1	1147 ± 91
	LT2	2072 ± 102
	LT2 – P	1263 ± 251
	LT3 – G	659 ± 227
	LT4 – B	15 ± 3
Laguna La Reina	LR1	1348 ± 38
	LR2	276 ± 9
	LR3	226 ± 20
	LR4	288 ± 19

4.5.3 Fracciones de HTP (Saturados, Aromáticos y Polares)

Es necesario resaltar en este punto, que, al momento de realizar la separación cromatográfica de las distintas fracciones de Hidrocarburos Totales de Petróleo, como aún existía presencia de azufre en las muestras de ambas lagunas, fue agregado en la columna cromatográfica un (1) cm de cobre aproximadamente, aunque en muchos de los casos, este se mantenía intacto, mostrando que el azufre presente no reaccionaba con él (figura 38). Igualmente, se llevaron a cabo todas las separaciones cromatográficas de cada muestra con sus respectivas replicas, aunque, nuevamente al obtener cada fracción existía presencia de azufre, el cual se encontraba predominantemente en la fracción de los aromáticos, pero también en proporciones mucho menores en la fracción de saturados. Las concentraciones de cada una de estas fracciones en ambas lagunas se detallan a continuación en la tabla 17.



Figura 38. Cobre metálico sin reaccionar en la columna cromatográfica.

Tabla 17. Concentraciones de Fracciones de Hidrocarburos Totales de Petróleo.

Zona de Estudio	Muestra	Concentración de Saturados + S (mg/Kg)	Concentración de Aromáticos + S (mg/Kg)	Concentración de Polares + S (mg/Kg)
Laguna de Tacarigua	LT1	59,24 ± 0,05	501 ± 128	499 ± 120
	LT2	88 ± 5	643 ± 49	1018 ± 88
	LT2 – P	84 ± 42	275 ± 23	734 ± 2
	LT3 – G	156 ± 120	127 ± 21	118 ± 17
	LT4 – B	0,4 ± 0,4	2 ± 1	2 ± 1
Laguna La Reina	LR1	266 ± 55	295 ± 71	464 ± 69
	LR2	98 ± 19	71 ± 11	83 ± 1
	LR3	52 ± 6	72 ± 7	67 ± 3
	LR4	110 ± 3	46 ± 6	63,7 ± 0,5

Ahora bien, aunque en la tabla 17, se detallan las concentraciones estimadas de cada una de las diversas fracciones de los HTP, estos valores aún tienen presencia de azufre en las mismas, lo que ocasiona una variabilidad elevada en dichos resultados, que se puede ver reflejado en la desviación estándar obtenida en cada caso. Es posible, que al momento en el que se llevaba a cabo las cromatografías de columna, el azufre presente no reaccionara de la misma forma en cada replica, y que en algunas ocasiones la reacción se viera más favorecida que en otras.

Es fundamental resaltar, que la presencia de azufre al momento de realizar la elución de las distintas fracciones de hidrocarburos, en ocasiones dificultaba y opacaba la visibilidad de los Hidrocarburos Aromáticos a través de la lámpara UV. Sin embargo, en todas y cada una de las muestras y replicas realizadas, se observaba la presencia de Hidrocarburos Aromáticos, ya que los mismos, fluorescían en presencia de luz UV. Es esencial destacar, que, en el caso de las muestras de la Laguna de Tacarigua, a pesar de la gran cantidad de azufre que estas presentaban, la elución de los Hidrocarburos Aromáticos se podía seguir con mayor facilidad que en el caso de las muestras de la Laguna La Reina, ya que, en estos últimos, la fluorescencia de los Hidrocarburos Aromáticos era mucho más tenue, tal como se puede observar en la figura 39. Lo cual, indica que la cantidad de Aromáticos en estas muestras era menor, que en las de la Laguna de Tacarigua. Lo cual radica en diversos factores, comenzando por las zonas de

depositación de los sedimentos. En la Laguna La Reina, se tienen zonas de mayor energía, donde las condiciones no permiten la sedimentación en gran proporción de sedimentos finos, ni de materia orgánica y, por ende, tampoco de Hidrocarburos. Es por ello, que estos visualmente se observan en menor cantidad que en el caso de la Laguna de Tacarigua.

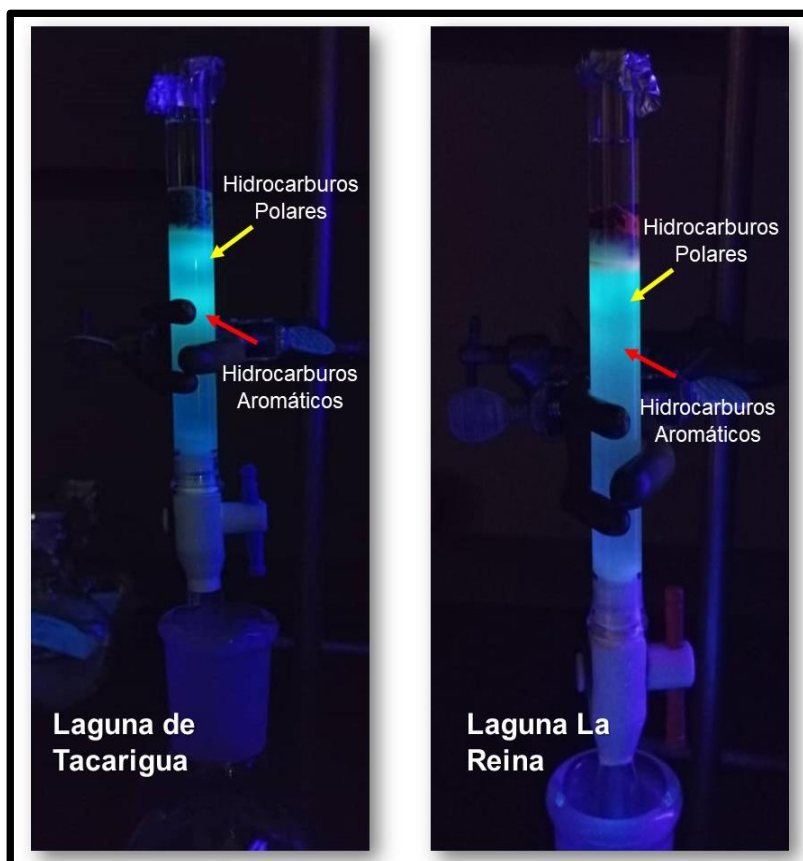


Figura 39. Fluorescencia de Hidrocarburos Aromáticos e Hidrocarburos Polares en muestras de ambas lagunas.

Adicionalmente, también se debe señalar, que la fluorescencia de los Aromáticos en la columna cromatográfica no fue la única forma de determinar que estos compuestos se encuentran presentes en dichas muestras, también se logró visualizar la fluorescencia de estos los viales de la muestra LT3-G de la Laguna de tacarigua, tal como se puede observar en la figura 40. Por ser una de las muestras que tiene la menor concentración de azufre en sedimentos en esta laguna, fue posible observar la fluorescencia de estos aún en presencia de azufre.



Figura 40. Fluorescencia de Hidrocarburos Aromáticos en la muestra LT3-G de la Laguna de Tacarigua

Por otra parte, en la tabla 17 se puede observar que, la fracción de los compuestos polares (Resinas y Asfaltenos) es más elevada que las fracciones saturadas y aromáticas, en la mayoría de los puntos de la Laguna de Tacarigua y en el punto de la muestra LR1 de la Laguna La Reina. Esta concentración de Resinas, se puede ver que tiene predominancia en las muestras donde se observan los mayores % LOI en ambas lagunas. Haciendo una correlación entre este % de compuestos polares obtenido y el % LOI determinado en ambas lagunas, podemos notar en la figura 41 que, en la Laguna de Tacarigua, los % LOI obtenidos son mucho mayores en contraste con los extraídos y separados dentro de la fracción de compuestos polares. Además, el R^2 obtenido fue de 0,8631, lo que indica una buena correlación entre estos dos parámetros. Por el contrario, en la Laguna La Reina, en las muestras LR2, LR3 y LR4, se puede observar que tanto los % de LOI como los % de compuestos polares extraídos son similares entre las muestras y que, además, el R^2 obtenido es de 0,0444, lo que indica que estos parámetros no se correlacionan entre sí. Este puede ser, debido a las condiciones en las que se depositan los sedimentos en estos puntos de la laguna, ya que, son zonas con energía moderada, donde la oxigenación no es tan baja y, por ende, la acumulación de la materia

orgánica en gran proporción no se ve favorecida. Esto aunado a que los sedimentos tienen una granulometría más gruesa, puede explicar esta baja correlación.

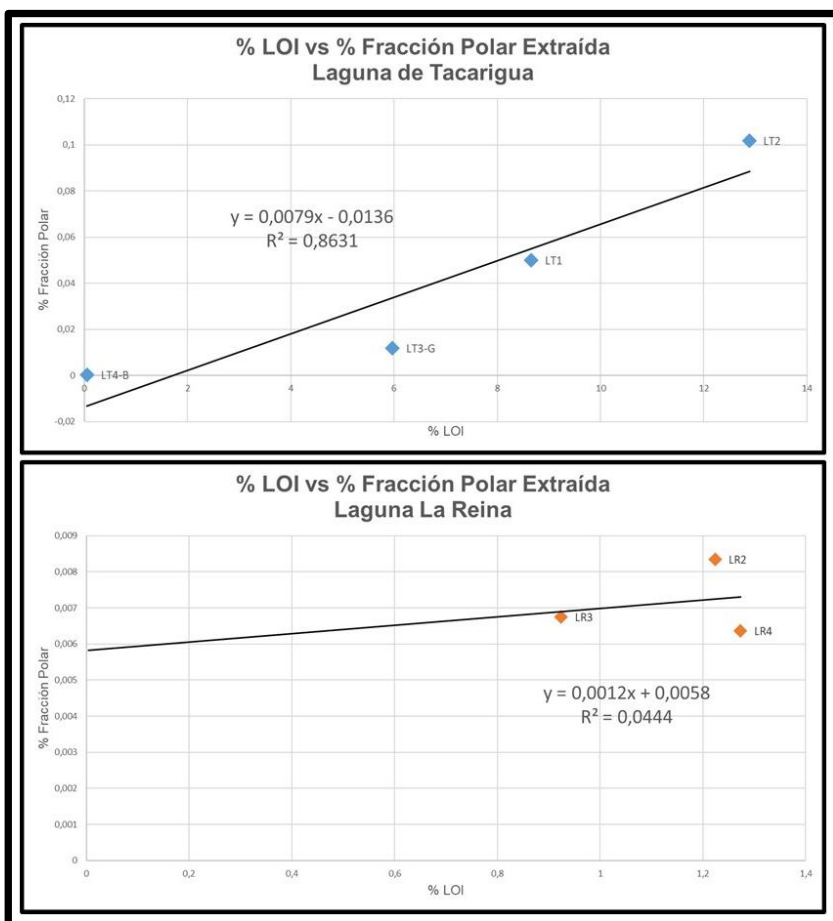


Figura 41. Gráfico de correlación entre el % de compuestos polares obtenido y el % LOI determinado en ambas lagunas.

Partiendo de esto, en dichos humedales, la espesa vegetación de manglar aporta gran cantidad de materia orgánica, la cual se deposita en el fondo de las lagunas. Encontrando en este, un alto contenido de materia orgánica en proceso de descomposición. Es importante tener en cuenta que la materia orgánica se divide en material no humificado y humificado. El primero son aquellos que provienen de desechos vegetales reconocibles y compuestos orgánicos identificables, estos están sujetos normalmente a la degradación y descomposición, y en algunas condiciones pueden ser adsorbidos por componentes inorgánicos de los suelos o sedimentos, como las arcillas. Por otro lado, tenemos al material humificado de la materia orgánica (macromoléculas altamente complejas) los cuales se obtienen de la formación y reorganización de compuestos

húmicos, humus o sustancias húmicas. Se puede decir entonces que, la diferencia tan abrupta que existe entre los % LOI y el % de fracción de compuestos polares obtenida en la Laguna de Tacarigua, se debe a la presencia de este tipo de material humificado. El cual es posible determinar al momento de calcinar la muestra, pero no se puede extraer con solventes orgánicos (diclorometano) al momento de realizar la extracción de la fracción orgánica de las muestras de sedimentos, debido a su complejidad estructural (Swift, 1996; Tan, 1998).

Tabla 18. Comparación de las Concentraciones de Fracciones de Hidrocarburos Totales de Petróleo en la Laguna de Tacarigua.

Autor	Punto de Muestreo	HTP (mg/Kg)	Concentración Saturados (mg/Kg)	Concentración Aromáticos (mg/Kg)
Luque, 2015	Caño El Mono	37.500	15.300	4.200
	Caño Pirital	45.900	16.100	3.000
Presente Investigación	Caño El Mono	1.147 ± 91	59,24 ± 0,05	501 ± 128
	Caño Pirital	2.072 ± 102 / 1.263 ± 251	88 ± 5 / 84 ± 42	643 ± 49 / 275 ± 23

Por último, en la tabla 18 se puede observar, una comparación en las concentraciones de las fracciones de Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) dentro de dos puntos de muestreo de la presente investigación y de la realizada por Luque (2015). Donde se puede observar la gran diferencia que existe entre los mismos, aun cuando las concentraciones obtenidas en esta investigación tienen presencia de azufre, no se acercan a las concentraciones obtenidas por Luque (2015). Lo cual indica que actualmente, estas concentraciones de HTP y sus respectivas fracciones de saturados y aromáticos han disminuido considerablemente desde el año 2015. Esto puede ser a causa de un incremento en la fuente de sedimentos a la laguna, así como, a una posible disminución del tránsito de embarcaciones en la Laguna de Tacarigua desde el año 2015 hasta la actualidad. Esto debido a la escases de gasolina que ha atravesado el país en

los últimos años o incluso a la pandemia del COVID-19 que durante 2 años (2020-2021) tuvo grandes restricciones y limitaciones para la sociedad.

4.6 Hidrocarburos Totales de Petróleo en muestras de agua

Para finalizar, tenemos la concentración de los hidrocarburos totales de petróleo determinados en las muestras de agua, la cual se detalla a continuación en la tabla 19.

Tabla 19. Hidrocarburos Totales de Petróleo en muestras de agua de ambas lagunas.

Zona de Estudio	Muestra	Concentración de HTP (mg/L)
Laguna de Tacarigua	LT1	1,04
	LT2	1,70
	LT3	0,62
	LT4	0,02
	LT5	0,04
Laguna La Reina	LR1	0,32
	LR2	0,10
	LR3	0,08
	LR4	0,06
	LR5	0,02

En esta se puede observar que, las concentraciones de HTP en estas muestras, son bastante bajas, tanto para la Laguna de Tacarigua como para la Laguna La Reina. Sin embargo, en la Laguna La Reina, esto siguen la tendencia de los extractos orgánicos obtenidos de las muestras de sedimentos. La mayor concentración de HTP, se obtuvo en la muestra LR1, siendo esta igual a 0,32 mg/L, mientras que, en el resto de las muestras tomadas en la laguna, las concentraciones variaron entre, 0,02 - 0,10 mg/L. Estas concentraciones de hidrocarburos, se podrían atribuir nuevamente a la oxigenación que ocurre en dichos puntos de muestro, ya sea, en el caso de las muestras LR2 y LR3 por el constante tránsito de los botes y lanchas. O en el caso de la muestra LR4 por la alta energía y constante oleaje que ocurre en estos puntos. Cabe destacar, que en estas determinaciones de HTP en muestras de agua, se evaluó un punto del que

no se tomó muestra de sedimentos, ese es el punto de muestreo LR5. La concentración obtenida en este punto es la menor de todos los obtenidos en la laguna, y como en el caso de la muestra LR4, esto se debe a la alta energía y el constante oleaje, que presenta este punto de muestreo, lo cual hace que la oxigenación de la zona sea mayor y que cualquier hidrocarburo presente en estas sea capaz de oxidarse.

Ahora bien, en las muestras de la Laguna de Tacarigua, se puede apreciar que al igual que en el caso de las muestras de sedimentos, las concentraciones de HTP más elevadas se encuentran en las tres primeras muestras, LT1, LT2 y LT3, variando entre 0,62 – 1,70 mg/L. Estas muestras se encuentran ubicadas hacia la parte interna de la laguna, en zonas tranquila, donde los hidrocarburos no se oxidan con facilidad. Al igual que en la Laguna La Reina, aquí también se adicionó un punto de muestreo que no fue considerado en las muestras de sedimentos, este es el punto LT5, el cual puede ser discutido en conjunto con la muestra LT4, donde las concentraciones de HTP determinadas son de 0,02 y 0,04 mg/L respectivamente. Estas bajas concentraciones concuerdan con la alta energía y gran oxigenación que ocurre en esta zona por encontrarse ubicada en la boca de la Laguna.

En la misma línea, si comparamos estos resultados obtenidos, con algunas de las normativas ambientales que se plantearon en el inicio de este trabajo, podemos notar, que según el decreto N° 833 de la norma de calidad del agua de nuestro país, los residuos de petróleo deben estar completamente ausentes de las aguas de medios costeros que son destinadas a balnearios, deportes acuáticos, de subsistencia entre otros, lo cual no se cumple, ya que, para ambas lagunas, hay presencia de Hidrocarburos Totales de Petróleo, en una baja concentración, pero no ausentes. De igual forma, la normativa establecida en el año 2014 por la Nova Scotia Environment (NSE), indica que la concentración de combustibles y lubricantes en muestras de agua superficial tanto dulce como marina, tiene como límite máximo permitido 0,1 mg/L, que como podemos notar en la tabla 19, que en la Laguna de Tacarigua, las muestras LT1, LT2 y LT3 exceden este límite, mientras que en la Laguna La Reina, el punto LR1 es el único que excede este límite, sin embargo, la muestra LR2 se encuentra justo en el límite permitido. Es importante resaltar que debido a las bajas concentraciones de HTP obtenidas en las

muestras de agua, no fue posible realizar la separación y purificación de la fracción orgánica obtenida de las mismas.

4.7 Importancia de un monitoreo ambiental regular en estos humedales

La Laguna de Tacarigua y la Laguna La Reina, hemos recalcado que son dos humedales de gran importancia, no solo por su amplia diversidad biológica (flora y fauna), sino por sus numerosos atractivos turísticos y recreacionales que los hacen fundamentales para la región y su economía local. No obstante, los escasos estudios realizados en ambas lagunas, dificultan el seguimiento de su estado de conservación a corto y largo plazo. Incluso, resultados como los obtenidos en la presente investigación pudieran haber sido prevenidos de contar con otros estudios que reflejen los cambios o problemas que atraviesan estos humedales en su constante equilibrio dinámico.

Es por ello, que resulta necesario, implementar un programa de monitoreo regular que permita evaluar la calidad del agua, las variaciones en los tipos de sedimentos, la acumulación de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos en ambas lagunas. Con los cuales se pueda tomar las medidas oportunas para preservar y garantizar la conservación a largo plazo de estos ecosistemas. Incluso, con este tipo de investigaciones, se podría determinar las variaciones en las concentraciones del azufre, no solo en épocas de sequía, sino también en épocas de lluvia. Además, de determinar si existen variaciones en las concentraciones de este a medida que aumenta la profundidad en la que se toma la muestra de sedimentos.

5. Conclusiones

- Los HTP en las muestras de agua no se encuentran ausentes, por lo que no se cumple lo establecido en el decreto N° 833 de la norma de calidad del agua de nuestro país. A su vez, las concentraciones de estos en la Laguna La Reina oscilaron entre 0,02 – 0,10 mg/L. Mientras que en la Laguna de Tacarigua estas concentraciones variaron entre 0,62 – 1,70 mg/L.
- Los HTP obtenidos en las muestras de agua, en algunos casos superan el límite máximo permitido de 0,1 mg/L establecido por la Nova Scotia Environment (NSE) para la concentración de combustibles y lubricantes en muestras de agua.
- Los valores de salinidad y conductividad presentes en las muestras de agua de la Laguna de Tacarigua (**LT**: 0,90 – 33,08 g/L / **LR**: 16,90 – 50,53 mS/cm) y de La Reina (**LT**: 24,65 – 34,33 g/L / **LR**: 38,83 – 52,19 mS/cm), son bastante similares a las del agua de mar (35 g/L / 53 mS/cm), a excepción de la muestra LT3-G de la Laguna de Tacarigua, la cual tiene mayor influencia de agua dulce proveniente del río el Guapo.
- En las muestras de sedimentos de la Laguna de Tacarigua predomina una granulometría de sedimentos $< 3\Phi$ (inferior a arena muy fina), mientras que en la Laguna La Reina, la mayoría de las muestras tienen valores intermedios entre sedimentos $< 3\Phi$ (finos) y $> 3\Phi$ (gruesos), a excepción de la muestra LR1.
- Los % de humedad en las muestras de la Laguna de Tacarigua oscilan entre $4,6 \pm 0,2$ % y $8,40 \pm 0,12$ %. Mientras que, estos en la Laguna La Reina varían entre $0,53 \pm 0,02$ % y $1,0 \pm 0,1$ %.
- Los % de pérdida por ignición en la mayoría de las muestras de la Laguna de Tacarigua oscilaban entre $6,0 \pm 0,2$ % y $12,9 \pm 0,4$ %. No obstante, en la Laguna La Reina estos varían entre $0,92 \pm 0,01$ % a $1,29 \pm 0,01$ %.
- Se detectó la presencia de Azufre en las muestras de sedimentos de ambas lagunas. Siendo parte de este solubilizado junto con las fracciones orgánicas obtenidas mediante la extracción en el Randall.
- El % de S total obtenido en las muestras de la Laguna de Tacarigua varía entre $2,0 \pm 0,2$ % y $4,82 \pm 0,03$ %. Mientras que estos en la Laguna La Reina oscilaban entre $0,62 \pm 0,01$ % y $1,30 \pm 0,03$ %. A su vez, el % de azufre elemental para

cada una de las muestras de ambas lagunas (**LT:** 1,74 – 3,64 % / **LR:** 0,50 – 2,50 %) es mayor que el % de Sulfatos en las mismas (**LT:** 0,25 – 1,98 % / **LR:** 0,12 – 0,68 %).

- La mayoría de la materia orgánica calcinada en la Laguna de Tacarigua corresponde a material humificado, el cual no fue extraído del suelo con solventes orgánicos por la complejidad estructural de estos.

6. Recomendaciones

- Realizar la determinación del % de Azufre Total presente en las muestras si se va a trabajar con sedimentos de Humedales.
- Evaluar la posibilidad de tratar las muestras de sedimentos que tengan presencia de azufre, con sulfito de tetrabutylamonio ($C_{16}H_{36}NO_3S$), según lo establecido en los métodos 3660A y 3660B de la EPA.
- Analizar los hidrocarburos totales de petróleo y los hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante una CG-EM, con la finalidad conocer si aún con presencia de azufre en las muestras, se pueden identificar los diversos hidrocarburos y su concentración.
- Implementar un programa de monitoreo en la Laguna de Tacarigua y en la Laguna La Reina, con el fin de poder evaluar la calidad del agua, las variaciones en los tipos de sedimentos, así como, la acumulación de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos en ambas lagunas.
- Realizar un núcleo de mínimo 30 cm, en los puntos de muestreo de caño El Mono y Caño Pirital para evaluar la hidrodinámica de la laguna en los últimos 10 años.

7. Referencias Bibliográficas

- Abraira, V. (2002). Desviación estándar y error estándar. *Semergen*, 28, (11), 621-623.
- Adeniji, A. O., Okoh, O. O., and Okoh, A. I. (2017). Petroleum Hydrocarbon Fingerprints of Water and Sediment Samples of Buffalo River Estuary in the Eastern Cape Province, South Africa. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2017. doi:10.1155/2017/2629365
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, División de Toxicología y Ciencias de la Salud Humana. (1996). *Reseña Toxicológica sobre los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)*. ATSDR. https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts69.pdf
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, División de Toxicología y Ciencias de la Salud Humana. (1996). *Reseña Toxicológica sobre aceites combustibles (Fuel Oils)*. ATSDR. https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts75.pdf
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, División de Toxicología y Ciencias de la Salud Humana. (1999). *Reseña Toxicológica sobre los hidrocarburos totales de petróleo (TPH)*. ATSDR. https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts123.pdf
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Department of Health and Human Services. (1995). *Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. ATSDR. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf>
- American Society for Testing and Materials. (2001). *Standard Specification for Wire Clot and Sleeves for Testing Purposes*. Docsity. <https://www.docsity.com/es/documento-de-la-norma-astm-e11/5850769/>
- American Society for Testing and Material. (2013). *Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke*. ASTM. <https://www.astm.org/d3173-11.html>
- American Society for Testing and Material. (2015). *Standard Test Method for Water-Soluble Sulfate in Soul*. ASTM. <https://www.astm.org/c1580-15.html>
- Arroyo, J. (2016). La Importancia de la Materia Orgánica y de las Arcillas del Suelo en la Retención de Contaminantes. *Revista Científica Ecuatoriana*. 8-9
- Asociación Española de Desalación y Reutilización. (2 de abril de 2019). Las sales del mar: ¿son todos los mares igual de salados? [Mensaje en un blog]. <https://aedyr.com/sales-mar-son-todos-mares-igual-salados/>

- Autino, J. C., Romanelli, G., y Ruiz, D. M. (2013). *Introducción a la Química Orgánica*. Sedini Unlp Edu Ar. <http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/31664/AUTINO.jsessionid=8301A906932D05B5F4595D3C297FA5F3?sequence=1>
- Balgobin, C., and Ramroop Singh, N. (2019). Source apportionment and seasonal cancer risk of polycyclic aromatic hydrocarbons of sediments in a multi-use coastal environment containing a Ramsar wetland, for a Caribbean island. *Science of the Total Environment*, 664, 474-486. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.02.031
- BirdLife International. (2023). *Laguna de Tacarigua*. Datazone Birdlife. <http://datazone.birdlife.org/site/factsheet/parque-nacional-laguna-de-tacarigua-iba-venezuela/text>
- Blanco, A. (2017, 5 de septiembre). Los humedales en Venezuela: Sitios de valor ecológico. *Revista Venezolana*. Revista Venezolana. <https://revistavenezolana.com/2017/09/los-humedales-venezuela-sitios-valor-ecologico/>
- Botello, A., Ponce-Vélez, G., y Villanueva S. (1999). Procesos de contaminación de humedales en el sureste de México. *Revista de la Sociedad Mexicana de Historia Natural*, 49, 57-73.
- Brun, M. (2013). *Estudio geoquímico de los elementos C, N y S en los sedimentos de fondo provenientes del Parque Nacional Laguna de Tacarigua, Edo. Miranda* (trabajo especial de grado). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Bucheli, T., Blum, F., Desaulles, A., y Gustafsson, Ö. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere*, 56, 1061-1076. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.06.002
- Camargo, E. (2021, 17 de mayo). En Peligro Laguna La Reina en Higuero (Miranda). *Observatorio de Ecología Política de Venezuela*. Eco Política Venezuela. <https://ecopoliticavenezuela.org/2021/05/17/en-peligro-laguna-la-reina-en-higuero/>
- Cánchica, A., y Moncada, J. A. (2013). La reina en la escuela. Unidad Didáctica sobre humedales costeros a partir del análisis de dibujos infantiles. *Revista de Investigación*, 37 (78), 51-74. Redalyc. <https://www.redalyc.org/pdf/3761/376140393002.pdf>
- Centeno, Rose. (18 de mayo de 2022). Contaminantes Orgánicos [Mensaje en un blog]. Tecno Soluciones Cr. <https://tecnosolucionescr.net/blog/610-contaminantes-organicos>
- Centro Nacional de Referencia sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (CNR COP). (2004). *Hidrocarburos aromáticos policíclicos (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)* N° 850/2004. CNR COP.

<https://www.yumpu.com/es/document/read/14518832/hidrocarburos-aromaticos-policiclicos-cnrcop>

Chikeru, O., Obinna, M., Onyeajoma, V., Okocha, C., Reza, A., Lebechi, E.,... Bonnail, E. (2021). Ecological and human health risk assessment of total petroleum hydrocarbons in surface water and sediment from Woji Creek in the Niger Delta Estuary of Rivers State, Nigeria. *Heliyon*. 7. doi:10.1016/j.heliyon.2021.e07689

Convención de Ramsar. (2007). *¿Qué son los humedales?* No.1. RAMSAR. <https://www.ramsar.org/sites/default/files/documents/library/info2007sp-01.pdf>

Convención de Ramsar. (2018). *Perspectiva mundial sobre los humedales: Estado de los humedales del mundo y sus servicios a las personas*. RAMSAR. https://www.ramsar.org/sites/default/files/documents/library/gwo_s.pdf

Comisión Venezolana de Normas Industriales. (1984). *Agua Potable. Determinación de Sulfato*. (2189-84).

Cornejo, P. (2024). *Propiedades del Benceno y sus Usos en la Industria*. México. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa3/n7/m7.html#refe1>

Decreto N° 833. (1995). *Normas oficiales para la calidad del agua – Venezuela* (N° 5.021 Extraordinario). Faolex Fao. <https://faolex.fao.org/docs/pdf/ven174040.pdf>

Decreto N° 1534. (2001). *Ley sobre sustancias, materiales y desechos peligrosos* (N° 5.554 Extraordinario). MINEC. <http://www.minec.gob.ve/wp-content/uploads/2021/07/LEY%20DE%20SUSTANCIAS%20MATERIALES%20Y%20DESECHOS%20PELIGROSOS.pdf>

Decreto N° 2635. (1998). *Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos* (N° 5.245 Extraordinario). Pandectas Digital. <https://pandectasdigital.blogspot.com/2017/03/normas-para-el-control-de-la.html>

De La Cruz, E., y Pereira, I. (2012). Aportes para el estudio y comprensión de los aspectos biológicos y físico-geográficos del cacao (*Theobroma cacao* L.) en la subregión de Barlovento, estado Miranda. *SAPIENS*, 13 (2). SCIELO. https://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1317-58152012000200005

De La Lanza, G., Hernández, S., y Gutiérrez, F. (2020). Inconvenientes del uso de promedios de parámetros fisicoquímicos no conservativos, ejemplos de caso lagunas costeras mexicanas. *Tecnura*, 24(65), 85-101. doi: 10.14483/22487638.15973

- Delfín, J. (2019). *Hidrocarburos totales extraíbles en muestras de agua para consumo humano en el flanco sur del Parque Nacional Warairarepano* (trabajo especial de grado). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Departamento de Medio Ambiente, Ciencia e Innovación – Queensland. (2023). *Oxidación y Reducción (redox)*. <https://wetlandinfo.des.qld.gov.au/wetlands/ecology/processes-systems/oxidation-reduction/>
- Díaz, M. (2014). Síndrome Carenero 1982. *Venezuela Submarina*. Academia Edu. <https://acortar.link/5XSPJN>
- Díaz, S. (2012). *Estudio de la calidad del agua del humedal costero, Laguna de Tacarigua, Edo. Miranda, Venezuela* (trabajo especial de grado). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Dirección de Cartografía Nacional. (1964). San José de Río Chico, edición 1 – DCN, 7046, Venezuela.
- Dirección de Cartografía Nacional. (1979). Carenero, edición 1 – DCN, 6847 – I - SE, Venezuela.
- Domínguez, M. (2015). La contaminación ambiental, un tema con compromiso social. *Rev. P + L*, 10(1), 9-21. SCIELO. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1909-04552015000100001
- Elordi, M., Orte, M., Colman, L., y Porta, A. (2017). Metales, hidrocarburos totales del Petróleo e Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en agua y sedimento de arroyos urbanos de la PCIA. de Buenos Aires. Core Ac Uk. <https://core.ac.uk/download/pdf/153561183.pdf>
- Encinas, M. (2011). *Medio ambiente y contaminación. Principios Básicos*. Web Quest Creator 2. http://www.webquestcreator2.com/majwq/files/files_user/67909/Medio%20Ambiente%20y%20Contaminaci%C3%B3n.%20Principios%20b%C3%A1sicos.pdf
- Environmental Protection Agency. (1994). *Method 3541: Automated Soxhlet Extraction*. EPA. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/epa-3541.pdf>
- Environmental Protection Agency. (1996). *Method 3510C: Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction*. EPA. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3510c.pdf>

- Environmental Protection Agency. (1996). *Method 3630C: Silica Gel Cleanud*. EPA. <https://19january2017snapshot.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3630c.pdf>
- Environmental Protection Agency. (1992). *Method 3660A: Sulfur Cleanud*. EPA. http://legismex.mty.itesm.mx/secc_inter/SW-846/3660a.pdf
- Environmental Protection Agency. (1996). *Method 3660B: Sulfur Cleanud*. EPA. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3660b.pdf>
- Eshuar. (2023). *Mapas de los estados de Venezuela*. ESHUAR. <https://eshuar.tripod.com/mirand4s.htm#mapa>
- Fuentes, M., Dakdouk, S., Rojas de Astudillo, L., Escalona, A., y Ramírez, A. (2012). Presencia y fuentes de hidrocarburos policíclicos aromáticos en los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Interciencia*, 37 (2), 99-106. Redalyc. <https://www.redalyc.org/pdf/339/33922717004.pdf>
- García, M. A. (Productor). (2022). *Aves del Humedal Costero Laguna La Reina*. [YOUTUBE]. <https://www.youtube.com/watch?v=r1n2W3iWdvA>
- Girones, L., Oliva, A., Negrin, V., Marcovecchio, J., and Arias, A. (2021). Persistent organic pollutants (POPs) in coastal wetlands: A review of their occurrences, toxic effects, and biogeochemical cycling. *Marine Pollution Bulletin*, 172, 112864. doi:10.1016/j.marpolbul.2021.112864
- Gisbert, J.M., Ibáñez, S. y Moreno, Héctor. (2010). La Textura de un Suelo. *Universidad Politécnica de Valencia*. https://www.researchgate.net/publication/50839531_La_textura_del_suelo
- Guerra, J. (2013). *Estudio de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos asociados a los sedimentos de fondo de la Cuenca del Río Tuy, Venezuela* (trabajo especial de grado). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Gupte, A., Tripathi, A., Patel, H., Rudakiya, D., and Gupte, S. (2016). Bioremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs): A Perspective. *The Open Biotechnology Journal*, 10, 363-378. doi:10.2174/1874070701610010363
- Hanna Instruments. (2019). Medición de salinidad en acuarios [Mensaje en un blog]. <https://www.hannacolombia.com/agua/blog/item/medicion-de-salinidad-en-acuarios#:~:text=El%20agua%20de%20mar%20tiende,conductividad%20de%2053%20mS%2Fcm>
- Harvey, R. G. (1998). Environmental Chemistry of PAHs. En A. H. Neilson. (Ed). *The Handbook of Environmental Chemistry* (pp. 1-54). Heidelberg, Alemania: Springer-Verlag.

- Hussar, E., Richards, S., Lin, Z., Dixon, R., y Johnson, K. (2012). Human Health Risk Assessment of 16 Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Chattanooga, Tennessee, USA. *Water Air Soil Pollut*, (5535-5548). doi:10.1007/s11270-012-1265-7
- INNOTECH. (2017). *Fat Extraction Machine Manual 148 SER-VELP*. INNOTECH. <http://innotec.com.vn/en/huong-dan-su-dung-may-chiet-beo-ser-148-velp/>
- Instituto de Investigaciones Agropecuarias. (2024). *Manual de Azufre en Suelos y Plantas*. <https://biblioteca.inia.cl/bitstream/handle/20.500.14001/28349/NR23976.pdf?sequence=1>
- Inyang, S. E., Aliyu, A. B., and Oyewale, A. O. (2018). Total Petroleum Hydrocarbon Content in Surface Water and Sediment of Qua-Iboe River, Ibeno, Akwa-Ibom State, Nigeria. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 22 (12), 1953-1959. doi:10.4314/jasem.v22i12.14
- Joutey, N., Bahafid, W., Sayel, H., and El Ghachtouli, N. (2013). Biodegradation: Involved Microorganisms and Genetically Engineered Microorganism. En R. Chamy. (Ed), *Biodegradation – Life of Science*. (pp. 289-320). IntechOpen.
- Kochany, J. (2015). PAHs in Natural Waters: Natural and Anthropogenic Sources, and Environmental Behavior. En A. J. Forsgren. (Ed), *Wastewater Treatment – Occurrence and Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)* (pp. 11-45). Florida, Estados Unidos de America: CRC Press Taylor & Francis Group.
- Kuppusamy, S., Raju Maddela, N., Megharaj, M., and Venkateswarlu, K. (2020). *Total Petroleum Hydrocarbons: Environmental Fate, Toxicity, and Remediation*. doi:10.1007/978-3-030-24035-6
- Langenbach, T. (2013). Persistence and Bioaccumulation of Persistent Organic Pollutants (POPs). En Y. Patil. (ED), *Applied Bioremediation – Active and Passive Approaches*. (pp. 307-331). IntechOpen.
- Laréz, J., Carrero de Blanco, A., y García, M. (2004). Las zonas costeras de Venezuela: Una aproximación a su definición conceptual y a sus principales problemas ambientales. *Revista de Investigación*, 56, 143-165.
- López, N., Borrego, J., Morales, A., y Carro, B. (2006). Variación estacional de los contenidos en carbono orgánico, inorgánico y azufre en los sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel (SO España). *Geogaceta*, 40(200E), 295-298. https://www.researchgate.net/publication/28164930_Variacion_estacional_de_los_contenidos_en_carbono_organico_inorganico_y_azufre_en_los_sedimentos_del_estuario_de_los_rios_Tinto_y_Odiel_SO_Espana

- Luque, L. (2015). *Estudio de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) presentes en la fracción limo-arcilla, de los sedimentos superficiales del Parque Nacional Laguna de Tacarigua, Estado Miranda, Venezuela* (trabajo especial de grado). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Malaver, N. (Productor). (2021). *"Laguna de Tacarigua y Laguna La Reina, ecosistemas de manglar hermanos por su dinámica, afectación y conservación"*. [YOUTUBE]. <https://www.youtube.com/watch?v=IXlnxKmmOac&t=932s>
- Marchand, C., Baltzer, F., Lallier-Vergès, E., and Albéric, P. (2006). Pore-water chemistry in mangrove sediments: relationship with species composition and developmental stages. (French Guiana). *Marine Geology*, (208), 361-381. <https://insu.hal.science/hal-00023890v1/document>
- Mariña, E. (2 de abril de 2020). Venezuela posee un total de 158 humedales en todo el Territorio Nacional [Mensaje de un blog]. UCV Noticias. <https://ucvnoticias.blog/2020/02/04/venezuela-tiene-el-mayor-porcentaje-de-humedales-a-nivel-mundial/>
- Martín, M.T., Martín, M., Morcillo, J., y Reyero, C. (2006). Trabajos experimentales con azufre. *Real Sociedad Española de Química*, 102(2), 42-44. <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/2006394.pdf>
- Martins, C., Castellanos-Iglesias, S., Cebal, A., Câmara de Souza, A., Ferraz, M., and Pereira, T. (2018). Hydrocarbon and sewage contamination near fringing reefs along the west coast of Havana, Cuba: A multiple sedimentary molecular marker approach. *Marine Pollution Bulletin*, 136, 38-49. doi:10.1016/j.marpolbul.2018.08.031
- Martins, L. (2017). *Hidrocarburos extraíbles presentes en muestras de agua y sedimento, en la zona costera del Estado Vargas* (trabajo especial de grado). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Montero, S. (2024). Ciclo del Azufre en Humedales [Mensaje en un blog]. https://colombiaverde.com.co/geografia/hidrografia/ciclo-del-azufre-en-humedales/#google_vignette
- Nova Scotia Environment (NSE). (2014). *Environmental Quality Standards for Contaminated Sites*. Nova Scotia. <https://novascotia.ca/nse/contaminatedsites/docs/EQS-Contaminated%20Sites-Rationale-and-Guidance-NSE-2014.pdf>
- Ollarves, R., Audemard, F., Espínola, E., Hernández, J., Rojas, E. Alezones, R., y Falcón, R. (2004). Neotectónica de la Cuenca de Barlovento, Venezuela. *Fundación Venezolana de Investigaciones Sismológicas (FUNVISIS)*. FUNVISIS. http://www.funvisis.gob.ve/old/archivos/pdf/ponencias/2004_1CLS_RO.pdf

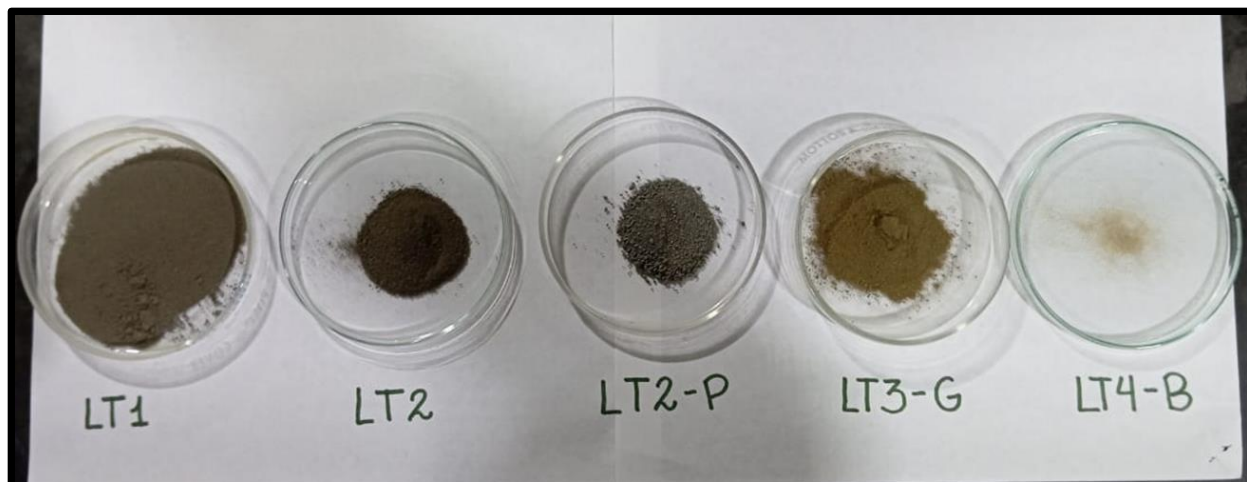
- Organización Mundial de la Salud. (2021). *Human health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons as ambient air pollutants*. WhoInt. <https://www.who.int/europe/publications/i/item/9789289056533>
- ParksWatch. (2002). *Venezuela: Parque Nacional Laguna de Tacarigua*. PARKSWATCH. https://www.parkswatch.org/parkprofiles/pdf/tlnp_spa.pdf
- Petrucchi, R. (1970). *Química General, Principios y Aplicaciones Modernas*. [https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_Inorg%C3%A1nica/Mapa%3A_Qu%C3%ADmica_Inorg%C3%A1nica_\(LibreTextos\)/08%3A_Qu%C3%ADmica_de_los_Elementos_del_Grupo_Principal/8.11%3A_La_familia_del_ox%C3%ADgeno_\(los_calc%C3%B3genos\)/8.11.03%3A_Qu%C3%ADmica_del_Azufre_\(Z%3D16\)](https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_Inorg%C3%A1nica/Mapa%3A_Qu%C3%ADmica_Inorg%C3%A1nica_(LibreTextos)/08%3A_Qu%C3%ADmica_de_los_Elementos_del_Grupo_Principal/8.11%3A_La_familia_del_ox%C3%ADgeno_(los_calc%C3%B3genos)/8.11.03%3A_Qu%C3%ADmica_del_Azufre_(Z%3D16))
- Quimetal. (2016). *Hoja de Datos de Seguridad del Azufre*. <https://www.quimetal.cl/archivos/hojaseg/HDS%20Azufre%20Puro%20Molido.pdf>
- Ramos, M.E., (2010). *Análisis de la Modificación Orgánica de las Arcillas Laminares*. <https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/395/1/Maria%20Eugenia%20Ramos%20Jacobo.pdf>
- Reategui, K., y Leal, B. (2018). Cuantificación de tres pesticidas COP en agua por el método de HPLC-UV. *Revista Científica y Tecnológica UPSE*, 5 (2), 1-5. doi: 10.26423/rctu.v5i2.334.
- Sadler, R., y Connell, D. (2003). Analytical Methods for the Determination of Total Petroleum Hydrocarbons in Soil. En A. Langley., M. Gilbey., y B. Kennedy. (Ed). *Proceedings of the Fifth National Workshop on the Assessment of Site Contamination* (pp. 133-150). Adelaide, Australia: National Environment Protection Council Service Corporation.
- Secretaría de Gobierno de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación y Fundación para la Conservación y el Uso Sustentable de los Humedales / Wetlands International. (2019). *Estudio de Impacto Ambiental en Humedales: Consideraciones para la elaboración de un manual con énfasis en el Corredor Fluvial Paraná-Paraguay*. Gobierno de Argentina. https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/manual_esia_en_humedales_final.pdf
- Sistema Nacional de Áreas de Conservación. (2013). *Caracterización de los humedales marino-costeros en los vacíos de conservación Chira-Tempisque, Estero Culebra, Caballo-Venado y alrededores*. ENBCR. https://enbcr.go.cr/sites/default/files/mg20_mn81_caracterizacion_chira-tempisque.pdf
- Solaun, O., Belzunce, M.J., Franco, J., Valencia, V., y Borja, Á. (marzo de 2009). Estudio de la contaminación en los sedimentos de los estuarios del País Vasco (1998-2001). *Revista de Investigación Marina*. (10), p. 47n b

- Srivastava, M., Srivastava, A., Yadav, A., and Rawat, V. (2019) *Source and Control of Hydrocarbon Pollution*. doi:10.5772/intechopen.86487
- Swift, R. (1996). Organic matter characterization. In *Methods of Soil Analysis, Parte 3. Chemical methods*. D. Sparks et al. (Ed.). SSSA Book Series no. 5. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 1011-1069.
- Tan, K. (1998). *Principles of soil chemistry*. 4ta edición. Boca Ratón: Taylor & Francis Group. pp. 362.
- Tam, N., Wong, T., and Wong, Y. (2005). A case study on fuel oil contamination in a mangrove swamp in Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 51, 1092-1100. doi:10.1016/j.marpolbul.2005.06.005
- Tous, G., Mayo, G., Rivero, J. & Llamas, H. (2015). Evaluación Temporal de los Niveles de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en los Sedimentos de la Bahía de Cartagena. *Revista Científica Escuela Naval de Cadetes "Almirante Padilla"*. UNAM. <https://biblat.unam.mx/hevila/Derrotero/2015/vol9/no9/1.pdf>
- Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, Volumen 1 (TPHCWG). (1998). *Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media*. Amherst, Estados Unidos de América. Amherst Scientific Publishers.
- Truskewycz, A., Gundry, T., Khudur, L., Kolobaric, A., Taha, M., Aburto-Medina, A.,... Shahsavari, E. (2019). Petroleum Hydrocarbon Contamination in Terrestrial Ecosystems-Fate and Microbial Responses. *Molecules*. 24, 3400. doi:10.3390/molecules24183400
- Unesco. (1984). *Manual for monitoring oil and dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in marine Waters and on beaches* (Nº 13). Ocean Best Practices. <https://repository.oceanbestpractices.org/handle/11329/88>
- USEPA. (2003). *Contaminant Candidate List Regulatory Determination Support Document for Sulfate* (EPA 815-R-03-016). https://www.epa.gov/sites/default/files/2014-09/documents/support_cc1_sulfate_dwreport.pdf
- Villamizar, E., Yranzo, A., y Pérez, Jeannette. (Productor). (2021). *Factores que afectan la salud y preservación de los humedales marino-costeros de Venezuela*. [YOUTUBE]. <https://www.youtube.com/watch?v=u3z8i-1SRUM>
- Weather Spark. (2024). *El clima y el tiempo promedio en todo el año en Tacarigua, Venezuela*. <https://es.weatherspark.com/y/27558/Clima-promedio-en-Tacarigua-Venezuela-durante-todo-el-a%C3%B1o>

- Wetlands International. (2010). *VENEZUELA: Informe Anual, Censo Neotropical de Aves Acuáticas* 2009. WETLANDS. https://lac.wetlands.org/wp-content/uploads/sites/2/dlm_uploads/2017/06/VENEZUELA-Informe-2009_EDITADO-FINAL.pdf
- Whelpdale, D. (1992). An overview of the atmospheric sulphur cycle. En R. Howarth, J. Stewart and M. Ivanov. (Ed), *Sulphur cycling on the continents-wetlands, terrestrial ecosystems and associated water bodies*. (pp. 5-26). New York, USA: John Wiley and Sons.
- Wilke, B. M. (2005). Determination of Chemical and Physical Soil Properties. En R. Margesin and F. Schinner. (Eds). *Manual for Soil Analysis – Monitoring and Assessing Soil Bioremediation* (pp. 70-76). Heidelberg, Alemania: Springer-Verlag.
- Yong Long, L., Pei, W., Chenchen, W., Meng, Z., Xianghui, C., Chunci, C.,... Venugopalan, I. (2022). Multiple pollutants stress the coastal ecosystem with climate and anthropogenic drivers. *Journal of Hazardous Materials*, 424(C), 127570. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.127570

8. Apéndice

Apéndice 1. Muestras de sedimentos de la Laguna de Tacarigua.



Apéndice 2. Muestras de sedimentos de la Laguna La Reina.



Apéndice 3. HTP en reacción con cobre metálico.



Apéndice 4. Azufre monoclinico presente en la fracción de hidrocarburos saturados.



Apéndice 5. Parámetros Fisicoquímicos de ambas lagunas.

Zona de Estudio	Punto de Muestreo	Muestra	Temperatura (°C)	Salinidad (g/L)	TDS (g/L)	Conductividad (mS/cm)
Laguna de Tacarigua	Entrada caño El Mono	LT1	27,21	26,04	25,05	40,76
	Entrada caño Pirital	LT2	28,80	19,43	19,50	31,35
	Entrada Madre Cazanhas - El Guapo	LT3	24,90	0,90	11,59	16,90
	Boca de la Laguna	LT4	27,80	33,08	32,88	50,53
	Barra	LT5	28,16	32,66	32,49	49,00
Laguna La Reina	Entrada Río Curiepe	LR1	28,70	24,65	25,30	38,83
	Entrada Quebrada Las Flores	LR2	28,86	28,84	28,83	44,96
	Corazón de la Laguna	LR3	26,76	30,90	30,42	46,88
	Ensenada Guayacán	LR4	28,02	33,36	33,12	50,86
	Buche	LR5	27,00	34,33	34,00	52,19

Apéndice 6. Fracciones granulométricas.

Zona de Estudio	Muestra	Masa Inicial (g ± 0,0001)	Fracción < 3Φ (g ± 0,0001)	Fracción > 3Φ (g ± 0,0001)	% Fracción < 3Φ	% Fracción > 3Φ
Laguna de Tacarigua	LT1	75,2525	75,2525	0,0000	100	0
	LT2	64,0138	64,0138	0,0000	100	0
	LT2 – P	69,8722	69,8722	0,0000	100	0
	LT3 – G	91,1213	91,1213	0,0000	100	0
	LT4 – B	392,9888	23,2658	369,7230	5,92	94,08
Laguna La Reina	LR1	94,6342	94,6342	0,0000	100	0
	LR2	258,8156	159,0523	99,7633	61,45	38,55
	LR3	129,6840	63,4611	66,2229	48,94	51,06
	LR4	109,8872	22,7547	87,1325	20,71	79,29

Apéndice 7. Análisis inmediatos en muestras de sedimentos.

Laguna	Muestr a	Répl ic a	Humedad				Pérdida por Ignición (LOI)						Granulometría		
			Masa Inicial (g ± 0,0001)	Masa Final (g ± 0,0001)	%Humedad	Promedio %Humedad	Masa Inicial (g ± 0,0001)	Masa Final (g ± 0,0001)	%LOI Muestra	%Azufre Elemental (S)	%LOI Total	Promedio %LOI	Masa Inicial (g ± 0,0001)	Fracció n < 3Φ (g ± 0,0001)	Fracció n > 3Φ (g ± 0,0001)
Tacari- gua	LT1	1	1,0027	0,9444	5,81430 ± 0,00003	5,8 ± 0,1	0,9444	0,8320	11,901 ± 0,002	2,872 ± 0,003	9,030 ± 0,004	8,7 ± 0,4	75,2525	75,2525	-
		2	1,0042	0,9450	5,89524 ± 0,00003		0,9450	0,8361	11,524 ± 0,002		8,652 ± 0,004				
		3	1,0048	0,9465	5,80215 ± 0,00003		0,9465	0,8409	11,157 ± 0,002		8,285 ± 0,004				
	LT2	1	1,0027	0,9173	8,51700 ± 0,00002	8,4 ± 0,1	0,9173	0,7718	15,862 ± 0,001	2,622 ± 0,006	13,239 ± 0,006	12,9 ± 0,4	64,0138	64,0138	-
		2	1,002	0,9178	8,40319 ± 0,00002		0,9178	0,7749	15,570 ± 0,001		12,947 ± 0,006				
		3	1,0024	0,9195	8,27015 ± 0,00002		0,9195	0,7807	15,095 ± 0,001		12,472 ± 0,006				
	LT2-P	1	1,0039	0,9364	6,72378 ± 0,00002	6,6 ± 0,1	0,9364	0,8409	10,199 ± 0,002	3,648 ± 0,004	6,550 ± 0,004	6,4 ± 0,1	69,8722	69,8722	-
		2	1,0028	0,9368	6,58157 ± 0,00002		0,9368	0,8429	10,023 ± 0,002		6,375 ± 0,004				
		3	1,0032	0,9379	6,50917 ± 0,00002		0,9379	0,8446	9,948 ± 0,002		6,299 ± 0,004				
	LT3-G	1	1,0027	0,9549	4,76713 ± 0,00004	4,6 ± 0,2	0,9549	0,8835	7,477 ± 0,003	1,744 ± 0,001	5,733 ± 0,003	6,0 ± 0,2	91,1213	91,1213	-
		2	1,0028	0,9557	4,69685 ± 0,00004		0,9557	0,8798	7,942 ± 0,003		6,198 ± 0,003				
		3	1,0028	0,9580	4,46749 ± 0,00004		0,9580	0,884	7,724 ± 0,003		5,980 ± 0,003				
	LT4-B	1	1,0015	0,9991	0,014 ± 0,001	0,013 ± 0,001	0,9991	0,9909	0,05 ± 0,02	-	-	0,048 ± 0,001	392,988 8	23,2658	369,723 0
		2	1,0013	0,9992	0,012 ± 0,001		0,9992	0,9914	0,05 ± 0,03		-				
		3	1,0014	0,9994	0,012 ± 0,001		-	-	-		-				
La Reina	LR1	1	1,0018	0,9652	3,6534 ± 0,0001	3,5 ± 0,1	0,9652	0,9034	6,403 ± 0,003	2,500 ± 0,002	3,903 ± 0,004	3,8 ± 0,1	94,6342	94,6342	-
		2	1,0021	0,9672	3,4827 ± 0,0001		0,9672	0,906	6,328 ± 0,003		3,828 ± 0,004				
		3	1,0020	0,9680	3,3932 ± 0,0001		0,9680	0,9072	6,281 ± 0,003		3,781 ± 0,004				
	LR2	1	1,0092	0,9925	1,0169 ± 0,0002	1,0 ± 0,1	0,9925	0,9629	1,83 ± 0,01	0,540 ± 0,001	1,29 ± 0,01	1,2 ± 0,1	258,815 6	159,052 3	99,7633
		2	1,0091	0,9926	1,0048 ± 0,0002		0,9926	0,9648	1,72 ± 0,01		1,18 ± 0,01				
		3	1,0095	0,9944	0,9192 ± 0,0002		0,9944	0,9663	1,74 ± 0,01		1,20 ± 0,01				
	LR3	1	1,0035	0,9923	0,5462 ± 0,0003	0,53 ± 0,02	0,9923	0,9632	1,44 ± 0,01	0,5025 ± 0,0003	0,93 ± 0,01	0,92 ± 0,01	129,684	63,4611	66,2229
2		1,0037	0,9931	0,5168 ± 0,0003	0,9931		0,9642	1,42 ± 0,01	0,92 ± 0,01						

HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO EN MUESTRAS DE AGUA Y
SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE FONDO DE LAS LAGUNAS DE TACARIGUA Y
LA REINA, ESTADO MIRANDA, VENEZUELA

Apéndice

	3	1,0035	0,9928	0,5218 ± 0,0003		0,9928	0,964	1,42 ± 0,01		0,92 ± 0,01				
	1	1,0023	0,9759	0,54542 ± 0,00002		0,9759	0,9156	1,280 ± 0,003		-				
LR4	2	1,0020	0,9756	0,54558 ± 0,00002	0,54 ± 0,01	0,9756	0,9168	-	-	-	1,29 ± 0,01	109,887 2	22,7547	87,1325
	3	1,0021	0,9762	0,53520 ± 0,00002		0,9762	0,9153	1,292 ± 0,003		-				

Apéndice 8. Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) sin tratamiento con cobre.

Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP)								
Laguna	Muestra	Réplica	Masa Muestra (g ± 0,0001)	Vial Vacío (g ± 0,00001)	Vial + Muestra (g ± 0,00001)	HTP (g ± 0,00002)	HTP Sedimentos Totales (ppm)	Promedio HTP Sedimentos Totales (ppm)
Tacarigua	LT1	1	10,0456	3,25597	3,32576	0,06883	7277 ± 4	7059 ± 307
		2	10,0388	3,27679	3,33699	0,06020	6369 ± 4	
		3	10,0337	3,22880	3,29440	0,06464	6842 ± 4	
	LT2	1	10,032	3,21673	3,29332	0,07563	8230 ± 11	8555 ± 460
		2	10,0317	3,22433	3,30689	0,08160	8880 ± 11	
	LT2-P	1	10,0318	3,08547	3,17544	0,08901	9500 ± 11	9303 ± 278
		2	10,032	3,30138	3,38767	0,08533	9107 ± 11	
	LT3-G	1	20,0172	3,20837	3,30360	0,09427	4939 ± 8	4969 ± 43
		2	20,017	3,25337	3,34975	0,09542	5000 ± 9	
	LT4-B	1	20,022	3,26042	3,26433	0,00295	8,7 ± 0,1	8 ± 2
		2	20,0213	3,25525	3,25844	0,00223	6,6 ± 0,1	
	Blanco	1	-	3,61390	3,61486	0,00096	-	-

Apéndice 9. Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) de las muestras tratadas con cobre.

Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) en Sedimentos								
Laguna	Muestra	Réplica	Masa Muestra (g ± 0,0001)	Vial Vacío (g ± 0,00001)	Vial + Muestra (g ± 0,00001)	HTP (g ± 0,00002)	HTP Sedimentos Totales (ppm)	Promedio HTP Sedimentos Totales (ppm)
Tacarigua	LT1	1	10,0456	3,13866	3,14949	0,00987	1043 ± 2	1147 ± 91
		2	10,0388	3,12958	3,14201	0,01147	1213 ± 2	
		3	10,0337	3,08542	3,09757	0,01119	1184 ± 2	
	LT2	1	10,032	3,12344	3,14278	0,01838	2000 ± 3	2072 ± 102
		2	10,0317	3,08633	3,10699	0,01970	2144 ± 4	
	LT2-P	1	10,0318	3,07368	3,08481	0,01017	1085 ± 3	1263 ± 251
		2	10,0446	3,14566	3,16013	0,01351	1440 ± 3	
	LT3-G	1	20,0172	3,09099	3,10760	0,01565	820 ± 2	659 ± 227
		2	20,017	3,09284	3,10331	0,00951	498 ± 1	
	LT4-B	1	20,022	3,26042	3,26433	0,00295	17,5 ± 0,1	15 ± 3
		2	20,0213	3,25525	3,25844	0,00223	13,2 ± 0,1	
La Reina	LR1	1	10,0462	3,11531	3,12795	0,01168	1205 ± 3	1300 ± 87
		2	10,0458	3,56847	3,58276	0,01333	1375 ± 3	
		3	10,0456	3,16223	3,176	0,01281	1322 ± 3	
	LR2	1	10,0263	3,14909	3,15458	0,00453	282 ± 1	276 ± 9
		2	10,0267	3,10658	3,11187	0,00433	270 ± 1	
	LR3	1	10,0135	3,12878	3,13404	0,0043	212 ± 1	226 ± 20
		2	10,0139	3,03783	3,04365	0,00486	240 ± 1	
	LR4	1	10,0078	3,13149	3,14667	0,01422	302,1 ± 0,4	288 ± 19
		2	9,6988	3,01344	3,02693	0,01253	274,7 ± 0,4	
	Blanco	1	-	3,6139	3,61486	0,00096	-	-

Apéndice 10. Fracciones de hidrocarburos polares y no polares de las muestras tratadas con cobre.

Laguna	Muestra	Replic a	Saturados					Aromáticos					Resinas y Asfaltenos (RyA)					
			Vial Vacío (g ± 0,00001)	Vial + Muestra (g ± 0,00001)	Fracción Saturado s (g ± 0,00002)	Saturados Sediment os Totales (ppm)	Promedio Saturados Sediment os Totales (ppm)	Vial Vacío (g ± 0,00001)	Vial + Muestra (g ± 0,00001)	Fracción Aromátic os (g ± 0,00002)	Aromático s Sediment os Totales (ppm)	Promedio Aromático s Sediment os Totales (ppm)	Vial Vacío (g ± 0,00001)	Vial + Muestra (g ± 0,00001)	Fracció n RyA (g ± 0,00002)	RyA Sediment os Totales (ppm)	Promedio RyA Sediment os Totales (ppm)	
Tacarigua	LT1	1	3,12982	3,13051	0,00056	59 ± 2	56 ± 5	3,10097	3,10663	0,00560	592 ± 2	466 ± 109	3,13771	3,14171	0,00392	414 ± 2	496 ± 85	
		2	2,23294	2,23354	0,00047	50 ± 2		2,17818	2,18198	0,00374	396 ± 2		2,24339	2,24809	0,00462	489 ± 2		
		3	2,21309	2,21378	0,00056	59 ± 2		2,17400	2,17794	0,00388	411 ± 2		2,24261	2,24821	0,00552	584 ± 2		
	LT2	1	2,25146	2,25243	0,00084	91 ± 2	88 ± 5	2,20738	2,21303	0,00559	608 ± 2	643 ± 49	2,50792	2,51678	0,00878	955 ± 3	1018 ± 89	
		2	2,18727	2,18817	0,00077	84 ± 2		2,23007	2,23636	0,00623	678 ± 2		2,23326	2,24327	0,00993	1081 ± 3		
	LT2-P	1	2,18704	2,18768	0,00051	54 ± 2	84 ± 42	2,19591	2,19839	0,00242	258 ± 2	275 ± 24	2,23073	2,23769	0,00688	734 ± 2	1663 ± 1314	
		2	2,17571	2,17691	0,00107	114 ± 2		2,17026	2,17306	0,00274	292 ± 2		2,15450	2,17890	0,02432	2592 ± 4		
	LT3-G	1	2,24003	2,24475	0,00459	240 ± 1	156 ± 120	2,22819	2,23039	0,00214	112 ± 1	127 ± 21	2,23485	2,23696	0,00203	106 ± 1	118 ± 17	
		2	2,17938	2,18086	0,00135	71 ± 1		2,17798	2,18076	0,00272	142 ± 1		2,22572	2,22829	0,00249	130 ± 1		
	LT4-B	1	2,71593	2,71608	0,00002	0,1 ± 0,1	0,4 ± 0,4	2,16423	2,16455	0,00026	1,5 ± 0,1	2 ± 1	2,58500	2,58532	0,00024	1,4 ± 0,1	2 ± 1	
		2	2,25466	2,25491	0,00012	0,7 ± 0,1		2,15709	2,15768	0,00053	3,1 ± 0,1		2,21733	2,21794	0,00053	3,1 ± 0,1		
	La Reina	LR1	1	2,21854	2,22087	0,00220	227 ± 2	266 ± 55	2,16899	2,17142	0,00237	244 ± 2	295 ± 71	2,24214	2,24625	0,00403	416 ± 2	465 ± 69
2			2,22569	2,22878	0,00296	305 ± 2	2,16474		2,16814	0,00334	345 ± 2	2,23350		2,23856	0,00498	513 ± 2		
3			2,23383	2,23716	0,00320	330 ± 2	2,18178		2,18436	0,00252	260 ± 2	2,24621		2,25120	0,00491	507 ± 2		
LR2		1	2,23415	2,23607	0,00179	112 ± 1	98 ± 19	2,74297	2,74404	0,00101	63 ± 1	71 ± 11	2,22176	2,22316	0,00132	82 ± 1	83 ± 2	
		2	2,22390	2,22540	0,00137	85 ± 1		2,15100	2,15232	0,00126	78 ± 1		2,22060	2,22204	0,00136	85 ± 1		
LR3		1	2,21870	2,21997	0,00114	56 ± 1	52 ± 6	2,17241	2,17382	0,00135	67 ± 1	72 ± 7	2,23399	2,23548	0,00141	70 ± 1	67 ± 3	
		2	2,22575	2,22685	0,00097	48 ± 1		2,67407	2,67569	0,00156	77 ± 1		2,22721	2,22861	0,00132	65 ± 1		
LR4		1	2,21045	2,21587	0,00529	112,4 ± 0,4	110 ± 3	2,18767	2,19009	0,00236	50,1 ± 0,4	46 ± 6	2,22134	2,22440	0,00298	63,3 ± 0,4	64 ± 1	
		2	2,24136	2,24643	0,00494	108,3 ± 0,4		2,70501	2,70698	0,00191	41,9 ± 0,4		2,22396	2,22696	0,00292	64,0 ± 0,4		
		Blanco	1	2,21859	2,21872	0,00013	-	-	2,23774	2,23780	0,00006	-	-	2,19436	2,19444	0,00008	-	-

Apéndice 11. Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) en muestras de agua.

Laguna	Muestra	Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) en Aguas			
		Vial Vacío (g ± 0,00001)	Vial + Muestra (g ± 0,00001)	HTP (g ± 0,00002)	HTP en Agua (ppm)
Tacarigua	LT1	3,14626	3,14690	0,00052	1,04
	LT2	3,14677	3,14774	0,00085	1,70
	LT3	3,13770	3,13813	0,00031	0,62
	LT4	3,01482	3,01483	0,00001	0,02
	LT5	3,56756	3,56770	0,00002	0,04
La Reina	LR1	3,54653	3,54681	0,00016	0,32
	LR2	3,17197	3,17214	0,00005	0,10
	LR3	3,61832	3,61836	0,00004	0,08
	LR4	3,49525	3,49528	0,00003	0,06
	LR5	3,17393	3,17406	0,00001	0,02
	Blanco	2,25666	2,25678	0,00012	-